

Chem. Ber. 117, 517–533 (1984)

Azobrücken aus Azinen, I

## Isopyrazole als elektronenarme Diene zur Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptenen

*Karin Beck*<sup>1)</sup>, *Arthur Höhn*<sup>2)</sup>, *Siegfried Hünig*\* und *Frank Prokschy*<sup>3)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. April 1983

Es wird ein allgemeines Prinzip zur  $[4^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition beschrieben, bei dem protonierte cyclische Azine als elektronenarme Diene in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf mit elektronenreichen Olefinen reagieren. Als Beispiele dienen die Derivate **2a** und **2b** des Isopyrazols. Die katalytische Aktivität verschiedener Säuren wird studiert und die Reversibilität der Cycloaddition nachgewiesen. Es sind auch Cycloaddukte (*endo*-**14a** und *endo*-**14b**) mit parallelen C=C/N=N-Bindungen zugänglich, die charakteristische UV- und NMR-Spektren zeigen.

### Azo Bridges from Azines, I

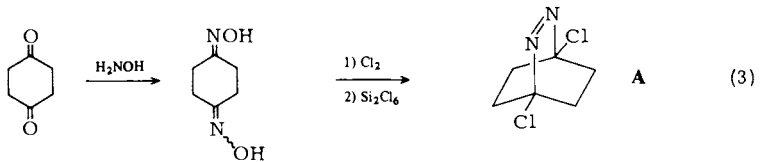
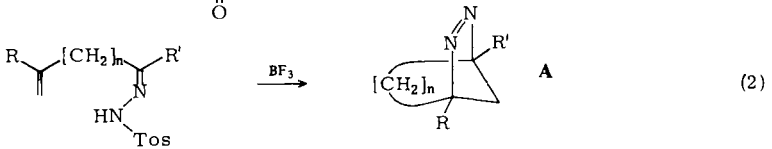
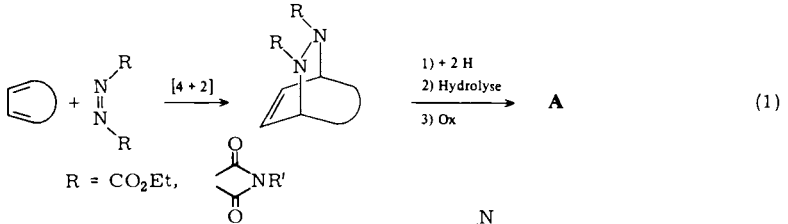
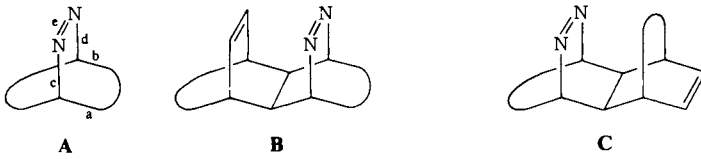
#### Isopyrazoles as Electron Deficient Dienes for the Synthesis of 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptenes

A general principle for  $[4^{\oplus} + 2]$  cycloaddition in Diels-Alder reactions with inverse electron demand is described, where protonated azines serve as electron deficient dienes and electron rich olefins as dienophiles. This reactivity pattern is illustrated by isopyrazoles **2a** and **2b**. The catalytic activity of some acids is studied and the reversibility of the cycloaddition is proved. Inter alia cycloadducts (*endo*-**14a** and *endo*-**14b**) are obtained with parallel C=C/N=N bonds, which show characteristic features in their UV and NMR spectra.

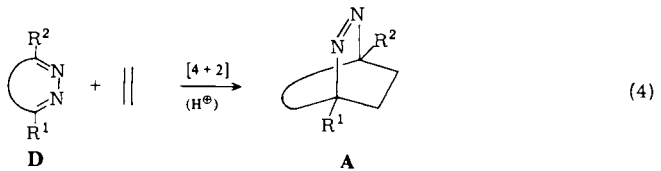
## 1. Einführung und Zielsetzung der Serie

(Al)cyclische Verbindungen mit Azobrücken vom Typ **A** beanspruchen seit Jahren ein ungebrochenes Interesse mechanistisch und präparativ orientierter Chemiker, die sich fast ausschließlich mit den thermischen und photochemischen Zerfallsprodukten von **A** befassen<sup>4)</sup>. In auffallendem Gegensatz zur umfangreichen Bearbeitung der Verbindungsklasse **A** steht die sehr geringe Zahl an Methoden zur Einführung von Azobrücken. Fast ausschließlich wird die  $[4 + 2]$ -Cycloaddition mit elektronenarmen Azoverbindungen als Dienophilen eingesetzt [Gl. (1)]<sup>4)</sup>, so daß **A** unter Neubildung der Bindungen c und d entsteht. Demgegenüber ist die Cyclisierung nach Gl. (2)<sup>5)</sup> (Bildung von a und c in **A**) und nach Gl. (3)<sup>6)</sup> (Bildung von e in **A**) lediglich auf Spezialfälle beschränkt. Eine unerwartete Reaktion erschloß 1977 einen Weg zum System **A**, auf dem die Bindungen a und b neugeknüpft wurden, und zwar an einem interessanten Spezialfall des Typs **B**, dessen parallele C=C- und N=N-Bindungen erstmals eine  $[2 + 2]$ -Photocycloaddition zu einem Diazetidinderivat erlaubten<sup>7)</sup>. Nach Aufklärung des komplexen Reaktionsverlaufs ließ sich inzwischen ein breit anwendbares Syntheseprinzip entwickeln<sup>3)</sup>, nach dem zahlreiche Vertreter der

neuen Strukturtypen **B** und **C** zugänglich sind, aber auch solche des Typs **A**, für die konventionelle Methoden versagen.



Der hier beschriebene Syntheseweg beruht nach Gl. (4) ebenfalls auf einer [4 + 2]-Cycloaddition, jedoch – zumindest formal – als Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf<sup>12b)</sup>: Das cyclische Azin **D** übernimmt die Rolle des elektronenarmen Diens, das sich mit einem elektronenreichen Dienophil verbindet.

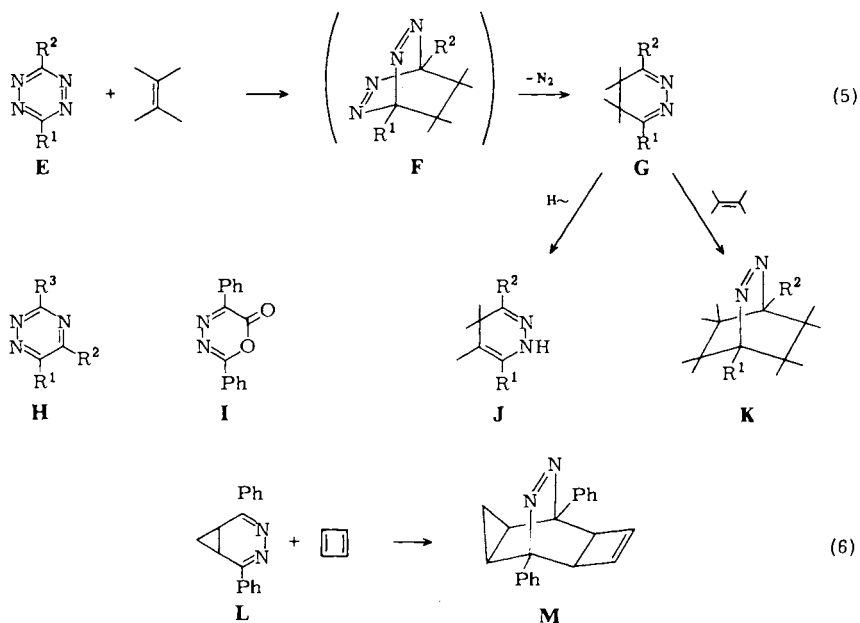


Dieses Verfahren bedingt natürlich, daß die Azobrücke immer Teil eines Sechsrings ist. Als Vorbild für den Reaktionstyp nach Gl. (4) läßt sich die altbekannte Reaktion von 1,2,4,5-Tetrazinen **E** (vor allem mit Elektronenacceptoren (!) in den Positionen 3,6) ansehen<sup>8)</sup>. Die Addukte mit elektronenreichen Alkenen (und Alkinen, Entsprechendes gilt für **H**<sup>9)</sup> und **I**<sup>10)</sup>) verlieren spontan Stickstoff zum Azin **G**, einem Spezialfall von **D**. Dieses isomerisiert bei geeigneter Substitution sogleich zum 1,4-Dihydropyridazin **J** und wird, falls **4H-J** vorliegt, in Abhängigkeit von **R**<sup>1</sup> und **R**<sup>2</sup> mehr oder weniger rasch zum Pyridazin dehydriert [Gl. (5)]<sup>11)</sup>.

Umfangreiche Untersuchungen der Arbeitsgruppe von *J. Sauer*<sup>12a)</sup> haben inzwischen jedoch gezeigt, daß die Zwischenstufe **G** – ganz im Sinne des hier behandelten Prinzips – mit elektro-

nenreichen Olefinen (z. B. Norbornen) unter [4 + 2]-Cycloaddition zum Typ **K** mit Azobrücke (Spezialfall von **A**) abgefangen werden kann<sup>13a)</sup>. Mit Cyclopropen als Dienophil wurde außerdem gefunden, daß die Addition an **E** zum isolierbaren Azin **L** führt<sup>13a)</sup>. Diazanorcaradiene vom Typ **L** haben sich als bisher reaktivste Diazadiene erwiesen, die einen guten Zugang zu verschiedenen Verbindungsklassen eröffnen<sup>13b)</sup>.

Dieses geht eine [4 + 2]-Cycloaddition sowohl mit 1-(Diethylamino)-1-propin als auch mit Cyclobutadien ein, wobei nur im letzteren Fall die Retro-Homo-Diels-Alder-Reaktion<sup>14)</sup> ausbleibt und somit das Primäraddukt **M** isolierbar ist [Gl. (6)]. Während Arine und Cyclobutadiene in ihrem Charakter als Dienophile schwer einzuordnen sind<sup>15)</sup>, zählen Inamine eindeutig zu den elektronenreichen Dienophilen.

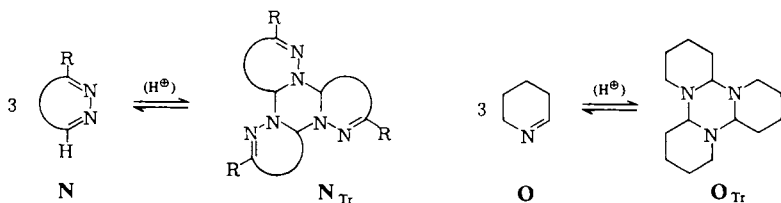


Offenkettige Azine sind u. W. bisher nicht als Diene in [4 + 2]-Cycloadditionen bekannt. Die vom Azin des Hexafluoracetons berichtete Diels-Alder-Reaktion<sup>16)</sup> hat sich als Fehlinterpretation herausgestellt<sup>17)</sup>.

### Trimere Azine

Azine vom Typ **D** liegen als Trimere **N<sub>Tr</sub>** vor, wenn wenigstens einer der beiden Substituenten R Wasserstoff ist (**N**). Die Situation entspricht völlig der bei Aldaminen<sup>18)</sup> gefundenen. Wie am ausführlich untersuchten Beispiel  $\Delta^1$ -Piperidin/ $\alpha$ -Tripiperidin (**O/O<sub>Tr</sub>**) festgestellt<sup>19)</sup>, ist die Gleichgewichtseinstellung säurekatalysiert. Dieser, besonders für die Monomerisierung wichtige Befund, gilt auch für die trimeren Azine. Damit lassen sich die Trimeren **N<sub>Tr</sub>** als stabile Lagerform für die Azine **N** einsetzen, so daß gerade auch solche Vertreter der Cycloaddukte **A** – **C** zugänglich werden, die am Brückenkopf keine Substituenten tragen.

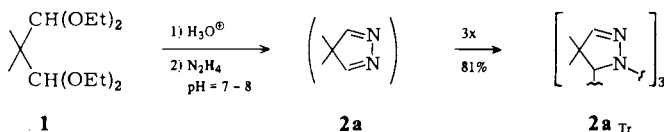
Die vorliegende Serie beginnt mit dem Aufbau von Azobrücken aus den Isopyrazolen **2** als Diazadienen, weil diese zu den kleinsten Polycyclen führen und außerdem den Nachweis der Protonenkatalyse erlauben.



## 2. Synthese der Isopyrazole **2a<sub>Tr</sub>** und **2b**

Beim Nacharbeiten der Literaturvorschriften für beide Verbindungen tauchten Schwierigkeiten auf.

So entstanden aus dem Diacetal des Dimethylmalondialdehyds **1**<sup>20</sup>) durch Erhitzen mit Hydrazinsulfat in wäßriger Salzsäure auf 40–50 °C nach den Angaben von *Gubelt* und *Warkentin*<sup>21)</sup> nur weniger als 10% **2a<sub>Tr</sub>** statt der erwarteten 72%. Wahrscheinlich wirkt sich sowohl die Schwerlöslichkeit des Hydrazinsulfats als auch das zu stark saure Medium (Protonierung des Hydrazins und des monomeren Isopyrazols **2a**) störend aus. Dagegen läßt sich **2a<sub>Tr</sub>** in 81% Ausbeute gewinnen, wenn man nach der sauren Hydrolyse von **1** Hydrazinhydrat zusetzt und auf pH = 7–8 einstellt.

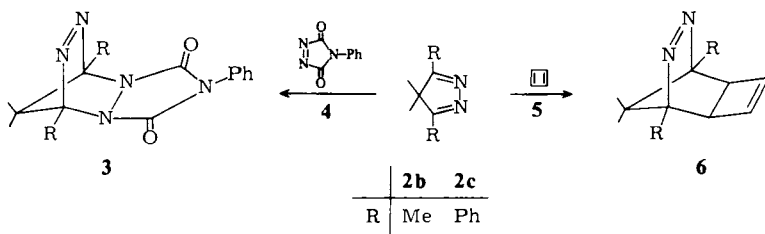


Für das zur Synthese von Tetramethylisopyrazol **2b** (R = CH<sub>3</sub>) erforderliche 3,3-Dimethylacetylaceton liegen abweichende Angaben vor<sup>22)</sup>. Durch zweifache Methylierung von Acetylaceton mit Methyljodid/Kaliumcarbonat in Dimethylsulfoxid<sup>23)</sup> entsteht 3,3-Dimethylacetylaceton in 70% Ausbeute, das mit Hydrazin<sup>24)</sup> nahezu quantitativ in **2b** übergeht.

## 3. Diels-Alder-Reaktionen mit Isopyrazolen

### 3.1. Allgemeines

Von **2b** und **2c** sind bereits die Diels-Alder-Addukte **3**<sup>25)</sup> und **6**<sup>26)</sup> bekannt. Die beiden Dienophile Cyclobutadien (**5**) und *N*-Phenyltriazolindion (**4**) nehmen eine Sonderstellung ein, die einen von der konzertierten [2<sub>πs</sub> + 4<sub>πs</sub>]-Cycloaddition abweichenden (radikalischen) Weg offenläßt. In diese Richtung deutet der Befund, daß Tetracyanethylen, Hexafluor-2-butin und Maleinsäureanhydrid nicht addiert werden<sup>25)</sup>.



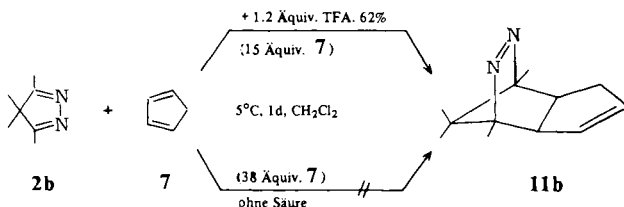
Da die Isopyrazole als Diazadiene zweifellos selbst zu den elektronenarmen Dienkomponenten gehören, sollten elektronenreiche Dienophile zur Cycloaddition geeignet sein. *Arnold* und Mitarb. verneinen dies ohne nähere Angaben<sup>25a</sup>.

Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß die folgenden Cycloalkene<sup>27</sup> in der angegebenen Reihenfolge Cyclopentadien<sup>28</sup> (7), ≫ Norbornen (8)<sup>28</sup> ≈ Benzonorbornadien (10) ≈ Norbornadien (9) ≫ Cyclopenten<sup>28</sup> sich durchaus an Isopyrazole cycloaddieren – allerdings nur unter Protonenkatalyse.

### 3.2. Protonenkatalyse der Diels-Alder-Reaktionen mit Isopyrazolen (2)

Beim Einsatz von trimeren Azinen wie z. B. **2a<sub>T</sub>**, ist die Frage nach einer protonenkatalysierten [4 + 2]-Cycloaddition nicht zu beantworten, da zur erforderlichen Monomerisierung ohnehin Protonen nötig sind. Das monomer vorliegende **2b** hingegen erlaubt die gewünschte Prüfung:

Während **2b** mit überschüssigem Cyclopentadien selbst nach Tagen nicht reagiert, sind in Gegenwart von Trifluoressigsäure leicht 62% Cycloaddukt **11b** zu isolieren.



Dabei hängt die Ausbeute u. a. vom Überschuß an Cyclopentadien ab.

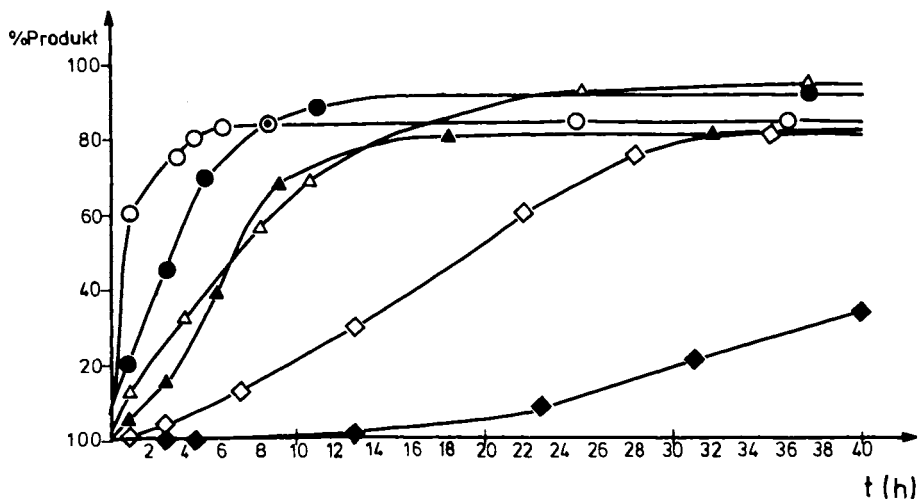


Abb. 1. Bildung des Adduktes **11b** bei der Reaktion **2b** + Cyclopentadien (7) → **11b** in Abhängigkeit von unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen bei 0°C  
 ○ TFA 1.00 eq; ● TFA 0.50 eq; △ TFA 0.25 eq; ▲ Nafion-H 0.20 eq; ◇ Lewatit SPC 118 H 0.20 eq; ◆ Lewasorb AC 10H 0.20 eq

Das System **2b** + **7** bot sich an, um die Wirkung verschiedener Protonenquellen, insbesondere auch polymerer, zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde die Cycloaddition **2b** + **7** → **11b** bei 0°C, um die Dimerisierung des Cyclopentadiens zu unterdrücken, in Gegenwart von verschiedenen Säuren durchgeführt. Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-Versuche in Deuteriochloroform sind Abb. 1 zu entnehmen. Man findet

1) Die Addition verläuft praktisch ohne Nebenreaktionen; die NMR-spektroskopisch verfolgte Bildung des Adduktes **11b** und die Abnahme an Azin **2b** entsprechen sich.

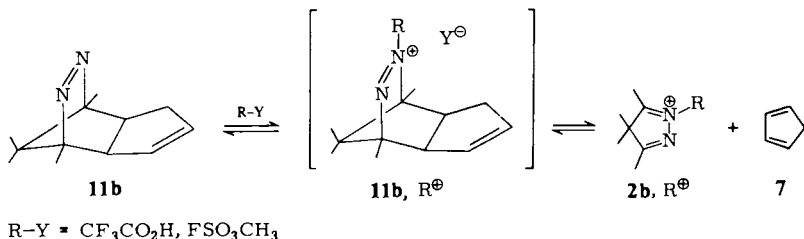
2) Mit steigenden Mengen an Trifluoressigsäure (0.25 bis 1.00 Äquivalent) (Kurven Δ, ●, ○) steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, aber der Gesamtumsatz zu **11b** sinkt von ≈ 95% auf ≈ 84%.

3) Stark saure Ionenaustauscher eignen sich ebenfalls als Protonenkatalysatoren. Bezogen auf äquivalente Protonenzahl unterscheiden sie sich kräftig in ihrer Aktivität: Nafion-H<sup>29)</sup> ≫ Lewatit SPC 118 H (Bayer) > Lewasorb AC 10 H (Bayer); saure Montmorillonite („K 10<sup>4</sup>“)<sup>30)</sup> sind noch schwächer wirksam. Besonders Nafion-H quillt während der Reaktion stark auf und färbt sich gelb an. Vermutlich bedingen diese Vorgänge die anfängliche schwache S-Form der Umsatzkurve. Die Cycloaddition zu **11b** unterliegt also einer starken Säurekatalyse, wobei die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit durch erhöhte Säurekonzentration zugleich die Endausbeute herabsetzt.

Dieser Nachteil läßt sich durch einen größeren Olefinüberschuß ausgleichen. Nafion-H (oder eventuell Lewatit SPC 118H) an Stelle von Trifluoressigsäure empfiehlt sich bei säureempfindlichen Olefinen.

Die Abhängigkeit der Endausbeute von der Säurekonzentration läßt sich als Instabilität der protonierten Azoverbindung deuten. Tatsächlich bewirken 1.1 Äquivalente Trifluoressigsäure in Deuteriochloroform am isolierten Addukt **11b** eine rasche Cycloreversion in die Komponenten **2b** und **7**. Schon nach zwei Stunden bei 0°C hat sich ein Gleichgewicht **11b**:**2b** = 40:60 eingestellt, das sich über 64 Stunden nicht ändert, da unter diesen Bedingungen Cyclopentadien (**7**) kaum dimerisiert.

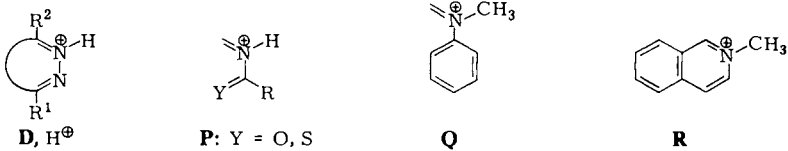
Schema 1. Cycloreversion von **11b** in Gegenwart von Elektrophilen



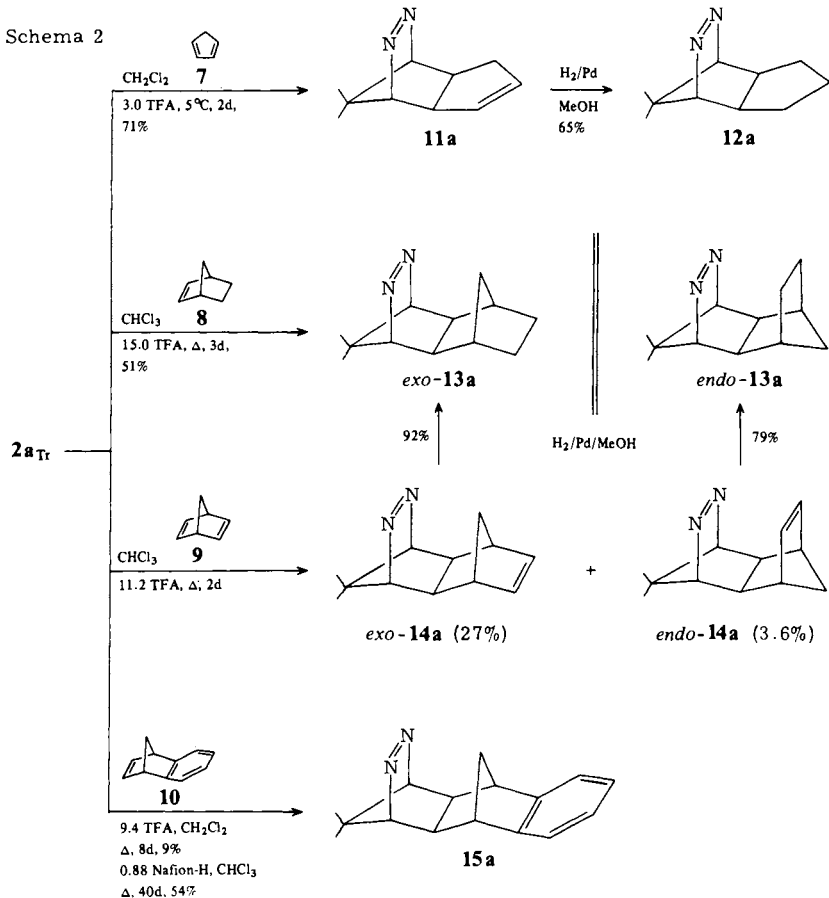
Diese Deutung wird dadurch unterstrichen, daß starke Methylierungsmittel wie z. B. Fluorsulfonsäure-methylester oder Trimethyloxonium-fluoroborat **11b**,CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup> methylieren. Im NMR-Versuch zeigen sich sogleich auch die Signale von **2b**, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>. Nach 14 Stunden hat sich **11b**,CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup> vollständig in **2b**,CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup> und polymeres Cyclopentadien umgewandelt.

Damit wird verständlich, daß aus **2b**,  $\text{CH}_3^\oplus, \text{I}^\ominus$ <sup>31)</sup> und überschüssigem Cyclopentadien in Dichlormethan auch nach einem Tag bei 5 °C kein Cycloaddukt entsteht.

Diese Befunde lassen die beschriebenen Ringsynthesen als  $[4^\oplus + 2]$ -Cycloadditionen<sup>32)</sup> erscheinen. Damit rückt das reaktive Verhalten des Systems **D**,  $\text{H}^\oplus$  in die Nähe der  $[4^\oplus]$ -Partner **P** – **R**<sup>32)</sup>. Selbst für diese, z. T. noch stärker polaren  $4\pi$ -Komponenten sind mit  $2\pi$ -Partnern konzentrierte Cycloadditionen wahrscheinlich (Stereo- und Regioselektivität, keine Umlagerungen mit Norbornen<sup>32)</sup>). Wir vermuten deshalb auch für die Reaktionen von **D**,  $\text{H}^\oplus$  mit Alkenen eine  $[4_{\pi_s} + 2_{\pi_s}]$ -Cycloaddition, obwohl ein zweistufiger Reaktionsverlauf nicht leicht auszuschließen ist<sup>8)</sup>.

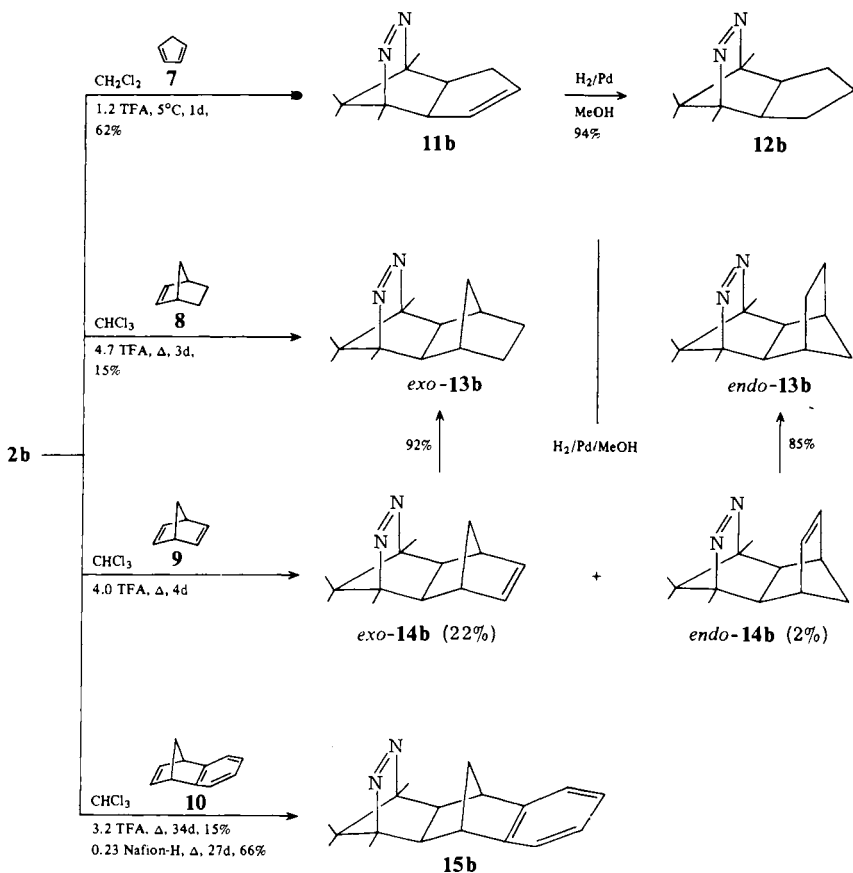


### 3.3. Präparative Cycloadditionen mit **2** als Dienkomponente



Wie eingangs erwähnt, läßt sich die Protonenkatalyse der Monomerisierung trimerer Azine mit der der [4 + 2]-Cycloaddition koppeln. Schema 2 zeigt die präparativen Ergebnisse der nicht optimierten Reaktion von **2a<sub>T</sub>** mit verschiedenen Dienophilen. In allen Fällen ließen sich bei genügend langer Reaktionszeit die erwarteten Addukte fassen. Der Fall des besonders säureempfindlichen Benzonorbornadiens (**10**) lehrt, daß der mildere Katalysator Nafion-H trotz verlängerter Reaktionszeit von Vorteil sein kann. Während **10** sowie Norbornen (**8**) ausschließlich die *exo*-Addukte **15a** und **13a** liefern, entsteht mit Norbornadien (**9**) ein *exo/endo*-Gemisch von **14a**, das sich durch Mitteldruckchromatographie trennen läßt. Katalytische Hydrierung überführt **11a** und **14a** glatt in die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Dabei geht das Hauptisomere von **14a** in ein mit *exo*-**13a** identisches Produkt über, so daß also *exo*-**14a** vorgelegen hatte. *endo*-**14a** unterliegt einer glatten [2 + 2]-Photocyclisierung, die im größeren Zusammenhang beschrieben wird<sup>33</sup>).

Schema 3





Inzwischen wurde der Grundkörper dieser Reihe von Verbindungen mit parallelen C=C/N=N-Bindungen auf einem anderen Wege synthetisiert<sup>34)</sup>.


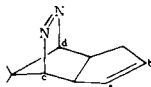
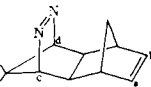
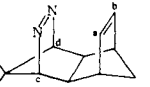
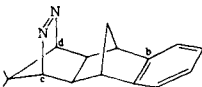
Wie Schema 3 erkennen läßt, verlaufen die Diels-Alder-Reaktionen mit dem monomeren, aber etwas weniger reaktiven Isopyrazol **2b** völlig analog. Auch für die *exo/endo*-Isomeren **14b** gelten die gleichen Aussagen. Auch hier tritt mit Norbornen (**8**) und Benzonorbornadien (**10**) nur das *exo*-Addukt auf. Die wesentlich höhere *exo*-Spezifität von **8** und **10** im Vergleich zu Norbornadien (**9**) ist von anderen Cycloadditionen bekannt<sup>35)</sup>.

#### 4. Spektroskopische Daten der Cycloaddukte

Die Cycloaddukte der Reihe **b** mit zwei Methylgruppen am Azobrückenkopf unterscheiden sich von denen der Reihe **a** so wenig, daß nur die Reihe **a** diskutiert wird. So liegen z. B. die UV-Maxima in der **b**-Reihe durchweg um 6–7 nm bathochrom verschoben. Reihe **a** bietet außerdem den Vorteil des Vergleichs mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**16**)<sup>39)</sup>. In Tab. 1 sind charakteristische Daten aufgelistet.

Die UV-Absorption *cis*-fixierter Azogruppen verschiebt sich mit kleiner werdenden Bindungswinkeln kurzwellig bei zunehmender Intensität<sup>36)</sup> (**16**: 341 nm,  $\epsilon = 420$ ). Die Addukte **11a**–**15a** absorbieren 14–21 nm längerwellig. Der Benzokern in **15a** und die Norbornen-Doppelbindung in *exo*-**14a** haben nahezu die gleiche Wirkung, und auch *endo*-**14a** absorbiert nur geringfügig längerwellig. Der Effekt der C=C-Bindungen zeigt sich erst nach der Hydrierung: Nur beim Übergang *endo*-**14a** → *endo*-**13a** verschiebt sich die Absorptionsbande um 9 nm hypsochrom. Damit wird eine C=C/N=N-Wechselwirkung wahrscheinlich, wie sie für entsprechende Cycloaddukte mit einem Diazabicycloocten-Strukturelement nachgewiesen und berechnet wurde<sup>37)</sup>.

Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten von **11a**, *exo*-**14a**, *endo*-**14a**, **15a** und **16**

					
	<b>16</b>	<b>11a</b>	<i>exo</i> - <b>14a</b>	<i>endo</i> - <b>14a</b>	<b>15a</b>
UV (Hexan)	341 (420)	355 (276)	360 (225)	362 (386)	358 (263)
[nm] ( $\epsilon$ )	–	–	–	–	–
+ 2H:	–	+ 2 nm ( <b>12a</b> )	– 3 nm ( <i>exo</i> - <b>13a</b> )	– 9 nm ( <i>endo</i> - <b>13a</b> )	–
<sup>1</sup> H-NMR	ab: –	5.35–5.65 (m)	6.05–6.15 (s)	5.25–5.35 (s)	–
(DCCl <sub>3</sub> )	cd: 5.30 (s)	4.75–4.95 (dd)	4.55–4.65 (s)	4.45–4.55 (s)	4.82 (s)
$\delta$ [ppm]					
<sup>13</sup> C-NMR	ab: –	128.1/132.5	140.6	129.6	150.8
(DCCl <sub>3</sub> )	cd: 76.0	86.2/87.5	85.3	85.6	86.4
$\delta$ [ppm]					

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **11a**–**15a** und **11b**–**15b** zeigen die Signale der geminalen Dimethylgruppen mit *exo/endo*-Differenzen bis zu 1 ppm. Charakteristisch sind die Signale a/b und für **11a**–**15a** auch c/d<sup>38)</sup>. Auch hier fällt das Paar *exo/endo*-**14a** besonders auf. Die zur Azogruppe benachbarten olefinischen Protonen in *endo*-**14a** sind um 0.8 ppm hochfeldverschoben, die Protonen an der Azobrücke noch um 0.1 ppm.

Auch in den  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  macht sich beim *exo/endo*-Paar **14a** (entsprechend bei *exo/endo-14b*) der gleiche Effekt bemerkbar, jedoch nur an den Doppelbindungs-C-Atomen. Diese Unterschiede lassen sich zur *exo/endo*-Konfigurationszuordnung heranziehen.

Aus den *IR-Spektren* lassen sich kaum Gesetzmäßigkeiten herauslesen. Die  $-\text{N}=\text{N}-$ Valenzschwingung erscheint in 1–3 Banden zwischen 1445 und  $1470\text{ cm}^{-1}$ .

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, Rhein, für die Förderung dieser Untersuchung sowie Herrn Prof. Dr. R. Luckenbach vom Beilstein-Institut, Frankfurt, für die Hilfe bei der Benennung der dargestellten Verbindungen.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren auf einem Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert bestimmt und sind korrigiert.

IR: Perkin-Elmer 157 G, Beckman Acculab 4. – UV: Beckman DB-GT. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 390, Bruker WM 400 [Standard: Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00\text{ ppm}$ ), Chloroform ( $\delta = 7.27\text{ ppm}$ )]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker WH 90, Bruker WM 400. – MS: Varian MAT CH 7.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und gereinigt. Die als Dienophile eingesetzten Olefine wurden vor der Reaktion destilliert.

1) *Abgewandelte Synthese des trimeren Isopyrazols 2a<sub>Tr</sub>*: 70.0 g (0.28 mol) **1**<sup>20)</sup> werden in 500 ml 5proz. Essigsäure unter Stickstoff ca. 2 h zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  werden 20 ml (20.6 g, 0.41 mol) 100proz. Hydrazinhydrat zugesetzt und ein pH-Wert von 7–8 eingestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, das Filtrat mehrmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Lösung ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand zusammen mit dem zuvor erhaltenen Niederschlag sublimiert ( $80^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ ). Man erhält 21.2 g (81%) **2a<sub>Tr</sub>** als farblose Kristalle vom Schmp.  $113 - 115^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>21)</sup> Schmp.  $125^\circ\text{C}$ ).

### 2) Reaktionen des Trimeren **2a<sub>Tr</sub>**

a) *Mit Cyclopentadien zu (c-4a,c-7a)-4,4a,5,7a-Tetrahydro-8,8-dimethyl-r-1,c-4-methano-1H-cyclopenta[d]pyridazin (11a)*: 600 mg (2.08 mmol) **2a<sub>Tr</sub>** werden in 10 ml Dichlormethan mit 10 ml Cyclopentadien sowie mit 780 mg (6.20 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 2 d bei  $5^\circ\text{C}$  reagieren gelassen. Nach Ausschütteln mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Trocknen der organischen Phase ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und Abziehen des Lösungsmittels sowie des dimeren Cyclopentadiens verbleibt ein brauner Rückstand, der im Kugelrohrföfen bei  $70^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$  destilliert wird. Man erhält 720 mg (71%) **11a** als schwach gelbes Öl.

b) *Mit Norbornen zu (c-4a,c-8a)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-10,10-dimethyl-r-1,c-4-t-5,t-8-dimethanophthalazin (exo-13a)*: 250 mg (0.87 mmol) **2a<sub>Tr</sub>** und 5.0 g Norbornen werden in 10 ml Chloroform nach Zusatz von 1 ml (1.48 g, 13.0 mmol) Trifluoressigsäure 3 d unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 30 ml Dichlormethan wird mit 40 ml  $2\text{ N NaOH}$  ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand sublimiert ( $90^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ ). Die erhaltene Substanz wird in 50 ml Methanol gelöst und 10 h mit 2.0 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gerührt. Der rotbraune Kupferkomplex wird mit 30 ml konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung gerührt. Die entstandene Mischung wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand erneut sublimiert. Man erhält 250 mg (51%) *exo-13a* als farblose Kristalle vom Schmp.  $148 - 149^\circ\text{C}$ .

c) *Mit Norbornadien zu (c-4a,c-8a)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-10,10-dimethyl-r-1,c-4-t-5,t-8-dimethanophthalazin/(c-4a,c-8a)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-10,10-dimethyl-r-1,c-4-c-5,c-8-di-*

Tab. 2. Spektroskopische und analytische Daten der neu dargestellten Verbindungen

Verb.	IR (CCl <sub>4</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	UV (Hexan) [λ, nm (ε)]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ/ppm]	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ/ppm]	MS (70 eV) m/e	Summenformel (Molmasse) Analyse
						C H N
<b>11a</b>	3060, 2980, 2960, 2940, 2880, 2860, 1660, 1470, 1445, 1388, 1371, 1350, 1283	355 (276)	0.70–0.80 (s; 3H), 1.05–1.15 (s; 3H), 2.10–2.30 (m; 2H), 2.75–3.15 (m; 1H), 3.35–3.60 (m; 1H), 4.75–4.95 (dd; 2H), 5.35–5.65 (m; 2H)	18.65, 19.82, 31.67, 38.63, 51.91, 56.08, 86.22, 87.45, 128.13, 132.45	–	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (162.2) Ber. 74.04 8.70 17.27 Gef. 73.77 8.79 17.13
	2950, 2880, 1470, 1455, 1390, 1375, 1280	357 (215)	0.55–0.65 (s; 3H), 0.95–1.05 (s; 3H), 1.20–1.65 (m; 6H), 2.65–2.90 (m; 2H), 4.70–4.80 (d, J = 1.8 Hz; 2H)	–	149 (9%), 107 (100%), 93 (58%)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (164.3) Ber. 73.13 9.82 17.06 Gef. 72.89 9.86 17.03
<i>exo</i> - <b>13a</b>	2955, 2870, 1470, 1445, 1385, 1370, 1275	457 (268)	0.50–1.70 (m; 6H), 0.60 (s; 3H), 1.05 (s; 3H), 2.10–2.20 (mc, 2H), 2.20–2.30 (mc; 2H), 4.75–4.85 (m; 2H)	19.06, 19.53, 31.70, 35.68, 36.75, 46.38, 58.27, 88.05	175 (2%), 162 (7%), 94 (100%)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (190.3) Ber. 75.74 9.53 14.72 Gef. 76.02 9.53 14.74
	2940, 2905, 2860, 1465, 1445, 1390, 1375, 1265, 1235	353 (612), 350 (313)	0.80 (s; 3H), 1.05 (s; 3H), 1.10–1.60 (m; 6H), 2.15–2.25 (bs; 2H), 2.60–2.70 (bs; 2H), 4.60–4.70 (s; 2H)	19.75, 20.38, 27.72, 39.40, 46.10, 48.60, 63.57, 86.59	–	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (190.3) Ber. 75.74 9.53 14.72 Gef. 75.94 9.85 14.34
<i>exo</i> - <b>14a</b>	3055, 2980, 2910, 2875, 1470, 1445, 1390, 1372, 1320, 1275	360 (225)	0.60–0.70 (s; 3H), 0.75–1.00 (m; 1H), 1.00–1.10 (s; 3H), 1.70–1.95 (m; 1H), 2.20–2.30 (bs; 2H), 2.65–2.75 (bs; 2H), 4.55–4.65 (bs; 2H), 6.05–6.15 (bs; 2H)	19.64, 19.99, 41.80, 43.04, 45.40, 60.94, 85.27, 140.58	94 (100%), 79 (95%)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (188.3) Ber. 76.55 8.57 14.88 Gef. 76.36 8.63 14.58
	3065, 2970, 2940, 2870, 1490, 1470, 1450, 1390, 1372, 1345, 1275, 1230	362 (386), 261 (236)	0.60–0.70 (s; 3H), 1.05–1.15 (s; 3H), 1.25–1.60 (mc; 2H), 2.60–2.80 (m; 2H), 2.80–2.95 (mc; 2H), 4.45–4.55 (bs; 2H), 5.25–5.35 (bs; 2H)	19.38, 19.84, 39.77, 40.03, 55.14, 61.76, 85.56, 129.64	188 (2%), 161 (2%), 94 (92%), 79 (100%)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (188.3) Ber. 76.55 8.57 14.88 Gef. 76.33 8.61 14.46
<i>endo</i> - <b>14a</b>	3080, 3060, 3020, 2980, 2940, 2880, 1465, 1455, 1400, 1380	358 (263), 272 (1047), 265 (933), 258 (603), 252 (398)	0.70 (s; 3H), 0.93 (s; 3H), 1.12–1.33 (m; 1H), 2.07–2.30 (m; 1H), 2.40 (s; 2H), 3.30 (s; 2H), 4.82 (s; 2H), 6.90–7.20 (m; 4H)	19.47, 19.66, 44.23, 44.72, 46.44, 60.51, 86.37, 120.09 125.63, 150.75	210 (0.3%), 195 (2%), 180 (2%), 116 (100%)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (238.3) Ber. 80.65 7.61 11.76 Gef. 80.98 7.75 11.38

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	IR (CCl <sub>4</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	UV (Hexan) [λ, nm (ε)]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ/ppm]	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ/ppm]	MS (70 eV) m/e	Summenformel (Molmasse) Analyse
						C H N
<b>11b</b>	3060, 2990, 2970, 2930, 2870, 2850, 1655, 1615, 1475, 1448, 1395, 1382, 1373, 1283	361 (298)	0.35 (s; 3H), 0.75 (s; 3H), 1.55 (s; 3H), 1.60 (s; 3H), 1.95–2.20 (m; 2H), 2.40–2.70 (m; 1H), 2.85–3.15 (m; 1H), 5.25–5.60 (mc; 2H)	11.96, 12.18, 16.37, 16.93, 30.96, 44.77, 57.89, 58.48, 89.83, 90.08, 127.05, 132.87	—	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (190.3) Ber. 75.74 9.53 14.72 Gef. 75.74 9.65 14.71
<b>12b</b>	2960, 2930, 2870, 1480, 1445, 1395, 1383, 1374	364 (171)	0.30 (s; 3H), 0.65 (s; 3H), 1.05–1.60 (m; 6H), 1.55 (s; 6H), 2.25–2.50 (m; 2H)	12.14, 16.35, 17.50, 26.05, 28.51, 50.56, 60.00, 90.81	—	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (192.3) Ber. 74.95 10.48 14.57 Gef. 74.78 10.47 14.55
exo- <b>13b</b>	2970, 2940, 2880, 1460–1445, 1395, 1382, 1331, 1298	363 (231)	0.35 (s; 3H), 0.40–0.60 (m; 1H), 0.70 (s; 3H), 0.70–1.50 (m; 5H), 1.55 (s; 6H), 1.80 (s; 2H), 2.10–2.30 (mc; 2H)	12.47, 15.71, 17.60, 31.80, 35.31, 35.97, 52.87, 60.24, 90.88	203 (1%), 175 (100%), 109 (68%), 67 (70%)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (218.3) Ber. 77.02 10.16 12.83 Gef. 76.77 9.95 12.74
endo- <b>13b</b>	2960, 2865, 1470, 1445, 1390, 1380, 1290	359 (460)	0.50 (s; 3H), 0.75 (s; 3H), 1.15–1.50 (m; 6H), 1.60 (s; 6H), 2.10–2.45 (m; 4H)	12.86, 16.50, 17.74, 27.69, 38.55, 45.56, 54.38, 65.73, 89.78	—	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (218.3) Ber. 77.02 10.16 12.83 Gef. 77.10 10.37 12.69
exo- <b>14b</b>	3065, 2970, 2930, 2855, 1470, 1443, 1392, 1380, 1318	367 (196)	0.40 (s; 3H), 0.80 (s; 3H), 0.80–1.00 (m; 1H), 1.55 (s; 6H), 1.75–1.90 (m; 1H), 2.00 (s; 2H), 2.65–2.75 (mc; 2H), 6.10–6.20 (mc; 2H)	12.40, 16.19, 17.65, 40.55, 43.26, 51.77, 62.91, 88.02, 140.50	201 (0.4%), 122 (100%), 107 (89%)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (216.3) Ber. 77.73 9.32 12.95 Gef. 77.74 9.19 12.75
endo- <b>14b</b>	3060, 2960, 2920, 2860, 1465, 1440, 1390, 1375	369 (340), 260 (198)	0.40 (s; 3H), 0.90 (s; 3H), 0.90–1.90 (m; 2H), 1.50 (s; 6H), 2.50–2.65 (m; 2H), 2.65–2.80 (m; 2H), 5.25–5.40 (mc; 2H)	12.50, 16.04, 17.39, 43.22, 46.20, 54.72, 64.09, 88.63, 129.48	—	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (216.3) Ber. 77.73 9.32 12.95 Gef. 77.41 9.13 12.92
<b>15b</b>	3060, 3040, 3010, 2950, 2920, 2860, 1510–1470, 1460, 1450, 1385, 1380, 1325	365 (186), 273 (851), 267 (891), 260 (588), 254 (372)	0.43 (s; 3H), 0.68 (s; 3H), 1.10–1.30 (m; 1H), 1.72 (s; 6H), 2.05 (s; 2H), 2.12–2.35 (m; 1H), 3.30 (s; 2H), 6.90–7.20 (m; 4H)	12.47, 16.05, 17.45, 42.91, 44.93, 52.60, 62.31, 89.24, 119.88, 125.43, 150.74	252 (1%), 122 (10%), 116 (100%)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (266.4) Ber. 81.16 8.32 10.52 Gef. 81.07 8.42 10.22

*methanophthalazin (exo/endo-14a)*: 500 mg (1.74 mmol) **2a<sub>Tr</sub>** werden in 10 ml Chloroform gelöst, mit 10 ml Norbornadien sowie mit 1.5 ml (2.22 g, 19.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 2 d unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2b) beschrieben, nur daß *vor* der Reinigung über den Kupferkomplex das ölige Rohprodukt nicht sublimiert, sondern im Kugelrohrföfen bei 100 °C/0.01 Torr destilliert wird. Die Trennung der Isomeren erfolgt durch Mitteldruckchromatographie<sup>40</sup>): Abmessungen der Säule: Länge 25 cm, Querschnitt 2.4 cm; Füllung: Kieselgel (Merck Si 60, 15–25 µm); theoret. Bodenzahl: 7200; Laufmittel: Diethylketon; Durchfluß: 17 ml/min; UV-Detektion: 355 nm. Man erhält 265 mg (27%) *exo-14a*, Ret.-Zeit 7.5 min, Schmp. (nach Subl.) 102–103 °C, und 35 mg (3.6%) *endo-14a*, Ret.-Zeit 10.5 min, Schmp. (nach Subl.) 135–136 °C.

d) *Mit Benzonorbornadien zu (c-4a,c-10a)-1,4,4a,5,10,10a-Hexahydro-11,11-dimethyl-r-1,c-4:t-5,t-10-dimethanobenzo[g]phtalazin (15a)*

α) *Unter Zusatz von Trifluoressigsäure*: 600 mg (2.08 mmol) **2a<sub>Tr</sub>** werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 4.60 g (32.4 mmol) Benzonorbornadien (**10**) sowie 1.50 ml (2.22 g, 19.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 8 d zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 30 ml Dichlormethan wird mit 40 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und das Lösungsmittel abgezogen. Kugelrohrdestillation (bis 100 °C/0.01 Torr) liefert 2.40 g **10** sowie (bis 250 °C/0.01 Torr) 3.30 g eines Gemisches aus **10** und **15a**. Die Azoverbindung **15a** wird über einen Kupferkomplex wie unter 2b) beschrieben abgetrennt und isoliert. Man erhält 140 mg (9%) **15a** vom Schmp. 122–123 °C.

β) *Unter Zusatz von Nafion-H*: Ansatz, Durchführung und Aufarbeitung wie unter 2dα), nur daß anstelle der Trifluoressigsäure 2.00 g (1.82 meq) Nafion-H eingesetzt werden und die Mischung 40 d zum Sieden erhitzt wird. Nach der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert. Man erhält 845 mg (54%) **15a** vom Schmp. 122–123 °C.

### 3) Reaktionen von **2b**

a) *Mit Cyclopentadien zu (c-4a,c-7a)-4,4a,5,7a-Tetrahydro-1,4,8,8-tetramethyl-r-1,c-4-methano-1H-cyclopenta[d]pyridazin (11b)*: 1.00 g (8.10 mmol) **2b** werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 20 ml Cyclopentadien und 1.10 g (9.64 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 1 d bei 5 °C reagieren gelassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2b) beschrieben, nur daß anstelle der Sublimation Destillation im Kugelrohrföfen erfolgt, und zwar vor der Reinigung über den Kupferkomplex bei 120 °C/0.01 Torr und danach bei 90 °C/0.01 Torr. Man erhält 950 mg (62%) **11b** als farbloses Öl, das beim Stehenlassen kristallisiert (Schmp. 28–29 °C).

b) *Mit Norbornen zu (c-4a,c-8a)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,4,10,10-tetramethyl-r-1,c-4:t-5,t-8-dimethanophthalazin (exo-13b)*: 500 mg (4.05 mmol) **2b** und 5.0 g Norbornen werden in 10 ml Chloroform gelöst, mit 1.5 ml (2.22 g, 19.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 3 d unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2c) beschrieben; anschließend erfolgt zur Abtrennung von *exo-13b* eine Mitteldruckchromatographie (Bedingungen ebenfalls wie bei 2c), nur Aceton als Laufmittel). Man erhält nach einer Ret.-Zeit von 9.5 min 130 mg (15%) *exo-13b* als farblose Kristalle, die nach Sublimation (60 °C/0.01 Torr) bei 73–74 °C schmelzen.

c) *Mit Norbornadien zu (c-4a,c-8a)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-r-1,c-4:t-5,t-8-dimethanophthalazin/(c-4a,c-8a)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-r-1,c-4:c-5,c-8-dimethanophthalazin (exo/endo-14b)*: 2.00 g (16.1 mmol) **2b** werden in 10 ml Chloroform gelöst, mit 25 ml Norbornadien und 5 ml (7.40 g, 64.9 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 4 d unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2c) beschrieben, nur daß bei der Mitteldruckchromatographie ein Durchfluß von 18 ml/min herrscht. Man erhält 700 mg (22%) *exo-14b*, Ret.-Zeit 6.8 min, Schmp. (nach Subl.) 109–110 °C, und 65 mg (2%) *endo-14b*, Ret.-Zeit 10 min, Schmp. (nach Subl.) 46–47 °C.

d) Mit Benzonorbornadien zu (*c*-4*a*,*c*-10*a*)-1,4,4*a*,5,10,10*a*-Hexahydro-1,4,11,11-tetramethyl-*r*-1,*c*-4:*t*-5,5,10-dimethanobenzo[*g*]phthalazin (**15b**)

α) Unter Zusatz von Trifluoressigsäure: 500 mg (4.02 mmol) **2b** werden in 10 ml Chloroform gelöst, mit 2.30 g (16.2 mmol) Benzonorbornadien sowie mit 1.00 ml (1.48 g, 13.0 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 34 d zum Sieden erhitzt. Nach dem Ausschütteln mit 25 ml 2 N NaOH und Trocknen der organischen Phase (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert (0.01 Torr). Von dem bei 210–250 °C übergehenden Destillat wird **15b** über einen Kupferkomplex abgetrennt (analog **2b**): 500 mg Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 10 ml Methanol; Aufarbeitung mit 20 ml Dichlormethan und 20 ml konz. NH<sub>3</sub>-Lösung). Man erhält nach Sublimation (90 °C/0.01 Torr) 160 mg (15%) **15b** vom Schmp. 95–96 °C.

β) Unter Zusatz von Nafion-H: 1.00 g (8.06 mmol) **2b** werden in 20 ml Chloroform gelöst, mit 4.60 g (32.4 mmol) Benzonorbornadien und 2.00 g (1.82 meq) Nafion-H versetzt und 27 d zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Filtrat eingeeengt und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert. Bei 250 °C/0.03 Torr destilliert das farblose Produkt, das anschließend noch bei 90 °C/0.01 Torr sublimiert wird. Man erhält 1.39 g (66%) **15b** vom Schmp. 95–96 °C.

#### 4) Hydrierungen der ungesättigten Azoverbindungen

Die Azoverbindungen werden in Methanol unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle (10%, Merck) in einer Schüttelzelle bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Nach Abfiltration des Katalysators, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes erhält man die entsprechenden gesättigten Azoverbindungen. Im Falle von **12b** (V 4 d) erfolgt die Reinigung durch Destillation im Kugelrohrföfen.

a) (*c*-4*a*,*c*-7*a*)-4,4*a*,5,6,7,7*a*-Hexahydro-8,8-dimethyl-*r*-1,*c*-4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**12a**): Aus 200 mg (1.23 mmol) **11a**, 30 ml Methanol, 100 mg Pd/C. Ausb. 130 mg (65%), Schmp. 32 °C.

b) *exo*-**13a**: Aus 200 mg (1.06 mmol) *exo*-**14a**, 30 ml Methanol, 50 mg Pd/C. Ausb. 185 mg (92%), Schmp. 147–148 °C.

c) (*c*-4*a*,*c*-8*a*)-1,4,4*a*,5,6,7,8,8*a*-Octahydro-10,10-dimethyl-*r*-1,*c*-4:*c*-5,*c*-8-dimethanophthalazin (*endo*-**13a**): Aus 120 mg (0.64 mmol) *endo*-**14a**, 30 ml Methanol, 50 mg Pd/C. Ausb. 95 mg (79%), Schmp. 97–98 °C.

d) (*c*-4*a*,*c*-7*a*)-4,4*a*,5,6,7,7*a*-Hexahydro-1,4,8,8-tetramethyl-*r*-1,*c*-4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**12b**): Aus 180 mg (1.06 mmol) **11b**, 30 ml Methanol, 50 mg Pd/C. Ausb. 170 mg (94%), Sdp. 60 °C/0.01 Torr.

e) *exo*-**13b**: Aus 130 mg (0.60 mmol) *exo*-**14b**, 30 ml Methanol, 50 mg Pd/C. Ausb. 120 mg (92%), Schmp. 72–73 °C.

f) (*c*-4*a*,*c*-8*a*)-1,4,4*a*,5,6,7,8,8*a*-Octahydro-1,4,10,10-tetramethyl-*r*-1,*c*-4:*c*-5,*c*-8-dimethanophthalazin (*endo*-**13b**): Aus 20 mg (0.09 mmol) *endo*-**14b**, 30 ml Methanol, 20 mg Pd/C. Ausb. 17 mg (85%), Schmp. 39–40 °C.

#### 5) Weitere Reaktionen mit **2b**

a) Umsetzung von **2b** mit Cyclopentadien in Abwesenheit von Säure: 496 mg (4.00 mmol) **2b** werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 10 ml Cyclopentadien sowie einer Spatelspitze Kaliumcarbonat versetzt und 1 d bei 5 °C belassen. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein schwach gelbes Öl, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus dimerem Cyclopentadien und **2b** besteht; Hinweise auf das Vorliegen von **11b** konnten nicht gefunden werden.

b) *Umsetzung von 2b, Me<sup>⊕</sup>I<sup>⊖</sup> mit Cyclopentadien*: 1.70 g (6.39 mmol) **2b, Me<sup>⊕</sup>I<sup>⊖</sup>** werden in 20 ml Dichlormethan gelöst, mit 10 ml Cyclopentadien sowie 3 Tropfen Methyljodid versetzt und 1 d bei 5°C stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle (350 mg) werden abgetrennt, und vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Kristalle und des Rückstands (1.30 g) sind identisch mit dem von eingesetztem **2b, Me<sup>⊕</sup>I<sup>⊖</sup>**; Hinweise auf das Vorliegen von **11b, Me<sup>⊕</sup>I<sup>⊖</sup>** konnten nicht gefunden werden.

6) *Reaktion von 2b mit Cyclopentadien in Abhängigkeit von unterschiedlichen Säuren und Säurekonzentrationen bei 0°C* (s. Abb. 1)

Zu 100 mg (0.81 mmol) **2b** in 0.20 ml Deuteriochloroform gibt man 100 mg (0.68 mmol) *p*-Dichlorbenzol (innerer Standard) in 0.20 ml Deuteriochloroform sowie 0.20 bis 1.00 Äquivv. Katalysator (Versuche 1–6, s. unten) und bei 0°C 0.40 ml (321 mg; 4.86 mmol) Cyclopentadien (sechsfacher Überschuß an Dienophil). Im Fall der festen Katalysatoren wird das Dienophil erst nach 24 h zugesetzt.

Die Versuche mit Trifluoressigsäure werden im NMR-Rohr durchgeführt. Die Proben mit festem Katalysator werden jeweils sechsfach in 20-ml-Präparatgläsern mit Schnappdeckel und Magnetrührfisch angesetzt. Diese werden im Eisbad gerührt. Zu aus Abb. 1 ersichtlichen Zeiten wird jeweils nach Absetzen des Katalysators nur eine Probe entnommen und deren NMR-Spektrum gemessen. Aus diesen werden die Konzentrationen an **2b** und **11b** berechnet (Abb. 1).

Vers.	Katalysator	mg	Menge ml	mmol	Äquivv.
1	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	91.8	0.064	0.810	1.00
2	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	45.9	0.032	0.405	0.50
3	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	22.9	0.016	0.203	0.25
4	Nafion-H	220			0.20
5	Lewatit SPC 118 H	46.6			0.20
6	Lewasorb AC 10 H	42.6			0.20

Bei den Reaktionen mit Ionenaustauschern beobachtet man während der Reaktion eine starke Quellung des Katalysators (trotz Vorquellung). Die Ionenaustauscher verfärben sich dabei gelb; der kugelförmige Lewatit SPC 118 H zerfällt zu einem orangegelben Pulver. Die Äquivalentgewichte der polymeren Katalysatoren werden durch Titration bestimmt.

7) *Reaktion der Azoverbindung 11b mit Fluorsulfonsäure-methylester zum Quartärsalz 11b, Me<sup>⊕</sup> und dessen Spaltung zum quartären Isopyrazol 2b, Me<sup>⊕</sup> und Cyclopentadien (7)*

In einem NMR-Rohr werden 225 mg (1.21 mmol) **11b** in 0.40 ml Deuteriochloroform bei 0°C gelöst und 0.13 ml (1.8 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester zugegeben. Es wird sofort das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen und die Probe anschließend bei Raumtemp. aufbewahrt. Dabei verfärbt sich die Probe rasch infolge Polymerisation des Cyclopentadiens über Blaugrün nach Blauschwarz.

Die Methylierung der Azoverbindung **11b** erfolgt sofort und quantitativ zu **11b, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>**. Außerdem treten die Signale von **2b, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>** auf, die im Laufe von 14 h zunehmen, wobei gleichzeitig **11b, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>** völlig abreagiert.

Zuordnung: <sup>1</sup>H-NMR-Singulett (Methylgruppen). **11b, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>**: 0.70, 1.03, 1.75, 1.80, 4.17 (dieses Signal fällt zusammen mit dem von FSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, wie durch Alkylierung von **11b** mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> bewiesen. **2b, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>**: 1.48, 2.30, 2.63, 3.95. (Die Werte weichen etwas von denen der isolierten Verbindung **2b, CH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>I<sup>⊖</sup>** ab<sup>31)</sup>.)

8) Rückspaltung der Azoverbindung **11b** zum Isopyrazol **2b** und Cyclopentadien (**7**)

Zu 181 mg (1.00 mmol) **11b** in 0.30 ml Deuteriochloroform gibt man 100 mg (0.68 mmol) *p*-Dichlorbenzol (innerer Standard) in 0.20 ml Deuteriochloroform, kühlt auf 0°C und setzt 0.079 ml (114 mg; 1.00 mmol) Trifluoressigsäure zu. Sofort erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **11b** die Signale von **2b** und **7**. Nach 2 h hat sich ein Gleichgewicht von 60% **2b** und 40% **11b** eingestellt, das sich auch nach 65 h bei 0°C nicht verändert, zumal auch die Signale von **7** praktisch konstant bleiben.

- 1) Aus der Diplomarbeit K. Beck, Univ. Würzburg 1982.
- 2) Aus dem Schwerpunktspraktikum A. Höhn, 1981.
- 3) Aus der Dissertation F. Prokschy, Univ. Würzburg 1982.
- 4) W. Adam und O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **92**, 815 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 762 (1980).
- 5) R. M. Wilson und J. W. Rekers, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4005 (1979); R. M. Wilson, J. W. Rekers, A. B. Packard und R. C. Elder, ebenda **102**, 1633 (1980).
- 6) J. P. Snyder, M. L. Heyman und E. N. Suci, *J. Org. Chem.* **40**, 1395 (1975).
- 7) Aus der Dissertation W. Berning, Univ. Würzburg 1977.
- 8) R. A. Carboni und R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4342 (1959).
- 9) Vgl. z. B. W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5171; M. G. Barlow, R. N. Haszeldine und D. J. Simpkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 1245; M. L. Maddox, J. C. Martin und J. M. Muchowski, *Tetrahedron Lett.* **21**, 7 (1980); U. Göckel, U. Hartmannsgruber, A. Steigel und J. Sauer, ebenda **21**, 595 (1980).
- 10) W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen und L. Wilschowitz, *Synthesis* **1977**, 252; M. Christl und U. Lanzendörfer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 353 (1983).
- 11) J. Sauer, A. Mielert, K. Lang und D. Peter, *Chem. Ber.* **98**, 1435 (1965); M. Avram, G. Bedford und A. Katriuzky, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 1053 (1963).
- 12) <sup>12a</sup> Wir danken Herrn Prof. J. Sauer für bereitwillige Information über die laufenden Arbeiten. – <sup>12b</sup> J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- 13) <sup>13a</sup> W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, Th. Troll und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1623. – <sup>13b</sup> R. E. Moerck und M. A. Battiste, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1171; A. Steigel und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1213.
- 14) T. L. Gilchrist und R. C. Storr, *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, Cambridge University Press 1972.
- 15) E. K. Fields, in S. P. McManus, *Organic Chemistry*, Vol. 26, S. 449, Academic Press, New York 1973; R. W. Hoffmann, in *Organic Chemistry*, Vol. 11, Academic Press, New York 1967; M. P. Cava und M. J. Mitchell, in *Organic Chemistry*, Vol. 10, Academic Press, New York 1967.
- 16) S. E. Armstrong und A. E. Tipping, *J. Fluorine Chem.* **3**, 119 (1973).
- 17) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, *Chem. Ber.* **108**, 1460 (1975).
- 18) L. Rapoport, E. M. Smolin und A. Weissberger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 13, S. 473, Interscience Publishers, New York 1959.
- 19) C. Schöpf, H. Arm und H. Krimm, *Chem. Ber.* **84**, 690 (1951); H. Kessler, H. Möhrle und G. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **42**, 66 (1977); K. Warning und M. Mitzlaff, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1565.
- 20) K. Brannock, *J. Org. Chem.* **25**, 258 (1969).
- 21) G. Gubelt und J. Warkentin, *Chem. Ber.* **102**, 2481 (1969).
- 22) J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **26**, 4112 (1961); K. v. Auwers und F. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **472**, 287 (1929); R. G. Pearson und E. A. Mayerle, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 926 (1951); P. K. Bramley, R. Grigg, G. Guilford und P. Milner, *Tetrahedron* **29**, 4159 (1973).
- 23) Analog N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov und T. S. Kuznetsova, *Tetrahedron* **38**, 1693 (1982).
- 24) L. Knorr und B. Oettinger, *Liebigs Ann. Chem.* **279**, 244 (1894).
- 25) <sup>25a</sup> A. B. Evnin und D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5330 (1968). – <sup>25b</sup> D. R. Arnold, A. B. Evnin und P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 784 (1969). – <sup>25c</sup> A. B. Evnin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky und E. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6218 (1970).
- 26) L. A. Paquette und L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4922, 5128 (1971).
- 27) Über Cycloaddukte mit elektronenreichen heterosubstituierten Alkenen wird später berichtet werden.



- 28) Diese Abstufung entspricht der für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf gemessenen: *J. Sauer* und *H. Wiest*, *Angew. Chem.* **74**, 353 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 269 (1962).
- 29) Sulfoniertes Polytetrafluorethylen. Wir danken Dr. *H. D. Hartzler* (Du Pont, Wilmington, USA) für die freundliche Überlassung einer Probe. Regenerierung: *G. A. Olah*, *R. Malhotra*, *S. C. Narang* und *J. A. Olah*, *Synthesis* **1978**, 672.
- 30) Für die freundliche Überlassung des Montmorillonit-K 10-Katalysators danken wir der Firma Süd-Chemie AG, München.
- 31) Das Iodid entsteht aus **2b** und Methyljodid: *W. J. Leigh* und *D. R. Arnold*, *Can. J. Chem.* **57**, 1186 (1979).
- 32) Übersicht: *R. R. Schmidt*, *Angew. Chem.* **85**, 235 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 212 (1973).
- 33) IV. Mitteilung: *B. Albert*, *W. Berning*, *Ch. Burschka*, *S. Hünig* und *F. Prokschy*, *Chem. Ber.* **117** (1984), im Druck.
- 34) *L. A. Paquette*, *R. V. C. Carr*, *P. Charumilind* und *J. F. Blount*, *J. Org. Chem.* **45**, 4922 (1980).
- 35) *G. Wipff* und *K. Morokuma*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 4445 (1980); *R. C. Fahey*, *Top. Stereochem.* **3**, 237 (1968).
- 36) *R. J. Boyd*, *J. C. Bünzli*, *J. P. Snyder* und *M. C. Heyman*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6478 (1973); *S. G. Cohen*, *R. Zand* und *C. Steel*, ebenda **83**, 2895 (1961); *M. H. Chang* und *D. A. Dougherty*, *J. Org. Chem.* **46**, 4092 (1981); *S. G. Cohen* und *R. Zand*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 586 (1962).
- 37) *B. Albert*, *W. Berning*, *C. Burschka*, *S. Hünig*, *H.-D. Martin* und *F. Prokschy*, *Chem. Ber.* **114**, 423 (1981).
- 38) 38a) Typischer Bereich für Resonanzen in  $\alpha$ -Stellung zu einer Azogruppe, vgl. *D. A. R. Harper* und *J. Vaughan*, in *S. Patai*, *The chemistry of the hydrazo-, azo- and azoxy groups*, S. 243, J. Wiley and Sons, New York 1975. — 38b) *W. Adam*, *L. A. Arias* und *O. De Lucchi*, *Synthesis* **1981**, 543, siehe dort zitierte Lit.
- 39) 39a) 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von **16**:  $\delta$  = 0.90 (mc; 2H), 1.10 (m; 1H), 1.20 (m; 1H), 1.55 (m; 2H), 5.30 (s; 2H). — 39b) 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von **16**:  $\delta$  = 20.29, 40.48, 75.99.
- 40) *G. Helmchen* und *B. Glatz*, Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruckflüssigkeitschromatographie, Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, 1978.

[133/83]