

Azobrücken aus Azinen, II¹⁾

4,5-Dihydropyridazine als elektronenarme Diene zur Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octenen

Siegfried Hünig* und Frank Prokschy²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. April 1983

Nach einem allgemeinen Prinzip für $[4^{\oplus} + 2]$ -Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf¹⁾ werden 4,5-Dihydropyridazin (**2**) sowie dessen Derivate **4**, **6**, **8** und **10** mit ancondensierten Bicyclen als elektronenarme Diene eingesetzt. Diese Azine liegen als Trimere („Tr“) vor. Trifluoressigsäure setzt die protonierten Monomeren frei, die mit Cyclopentadien, Norbornen, Norbornadien und teilweise Cyclopenten cycloaddieren. Es entstehen zahlreiche, bisher unbekannte Polycyclen mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (**C**) als gemeinsamem Strukturelement. Unter diesen weisen **27**, **28**, **30**, **33**, **35** und **39** benachbart parallele C=C/N=N-Bindungen auf, während in **32** die Azobrücke von zwei C=C-Bindungen flankiert ist. Die spektroskopischen Daten, insbesondere letztgenannter Cycloaddukte werden diskutiert.

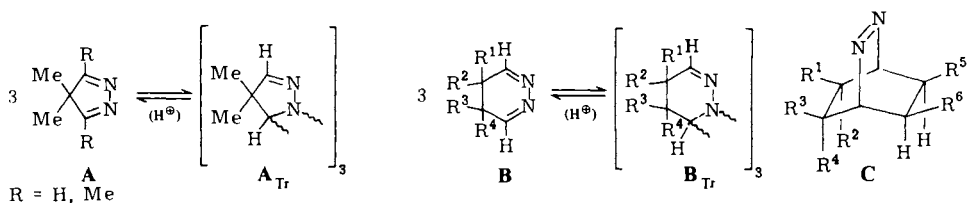
Azo Bridges from Azines, II¹⁾

Synthesis of 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octenes from 4,5-Dihydropyridazines as Electron Deficient Dienes

According to the general principle of $[4^{\oplus} + 2]$ Diels-Alder reactions with inverted electron demand¹⁾, 4,5-dihydropyridazine (**2**) and its derivatives **4**, **6**, **8**, and **10** with annelated bicycles are used as electron deficient dienes. These azines are trimeric („Tr“). Trifluoroacetic acid produces the protonated monomers, which cycloadd to cyclopentadiene, norbornene, norbornadiene, and to some extent even to cyclopentene. A number of so far unknown polycycles are obtained, all derivatives of 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene (**C**). Among these, the derivatives **27**, **28**, **30**, **33**, **35**, and **39** contain neighbouring parallel C=C/N=N bonds, while in **32** the azo bridge is flanked by two C=C bonds. Spectroscopic data, especially of the last mentioned products, are discussed.

1. Einführung

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde ein allgemeines Prinzip vorgestellt, nach dem sich Carbocyclen mit Azobrücken durch Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf aus cyclischen Azinen und elektronenreichen Dienophilen gewinnen lassen. Als Diene wurden dort Isopyrazole vom Typ **A** eingesetzt. Diese liegen zwar für R = H als Trimere **A**_{Tr} – Derivate des perhydrierten 1,3,5-Triazins – vor, die jedoch durch Protonenkatalyse monomerisiert werden. Da, wie gezeigt¹⁾, ohnehin nicht das freie, sondern das protonierte Azin als Dien fungiert, sollten auch bei anderen Ringsystemen die lagerstabilen trimeren Azine als Quelle für die gewünschten Diene dienen können.

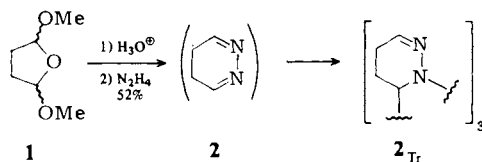


Die vorliegende Mitteilung beschreibt die Darstellung der 4,5-Dihydropyridazine **B** bzw. ihrer Trimeren **B_{Tr}** an mehreren Beispielen sowie ihre Reaktionen als Diene. Als Dienophile werden, wie früher schon¹⁾, nur die folgenden unsubstituierten Alkene eingesetzt, deren Reaktivität auch hier in der Reihe Cyclopentadien (**14**) \gg Norbornen (**17**) $>$ Norbornadien (**19**) \gg Cyclopenten (**34**) abnimmt.

Dieser neue Weg erschließt zahlreiche, bisher unbekannte Carbocyclen mit Azobrücke vom Typ **C**, die durchweg das Gerüst des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens als zentrale Einheit enthalten.

2. Synthese der Azine **B** bzw. ihrer Trimeren **B_{Tr}**

Die Stammverbindung, das 4,5-Dihydropyridazin (**2**) ist als Trimeres **2_{Tr}** über den hydrolytisch aus **1** erzeugten Succindialdehyd mit Hydrazin bequem zugänglich³⁾. Puffert man die Reaktionsmischung auf pH 5 ab, so fällt **2_{Tr}** weitgehend aus, und die Ausbeute läßt sich von 36%³⁾ auf 52% steigern.

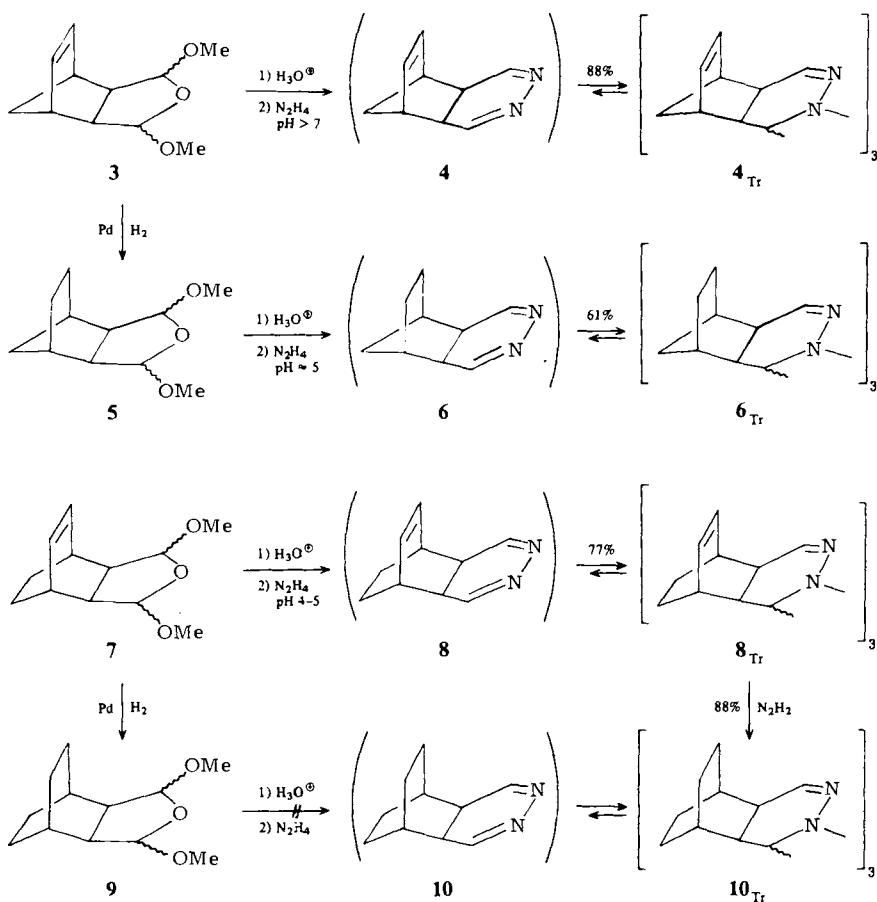


Es ist damit zu rechnen, daß die bekannte Tautomerisierung der 4,5-Dihydropyridazine zu den 1,4-Dihydroisomeren⁴⁾ die Ausbeuten bei der Diels-Alder-Reaktion verringert. Deshalb wurde versucht, durch Angliedern starrer Ringe in 4,5-Position der Umlagerungstendenz entgegenzuwirken.

Aufbauend auf den schon von Alder⁵⁾ aus Cyclopentadien bzw. 1,3-Cyclohexadien und 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran beschriebenen Cycloaddukten **3** und **7** sowie ihren Hydrierungsprodukten **5**³⁾ und **9** sollten sich die gewünschten Azine als ihre Trimeren nach der obigen Reaktionsfolge gewinnen lassen. Tatsächlich bereiten die Umsetzungen **5** \rightarrow **6_{Tr}** und **7** \rightarrow **8_{Tr}** keinerlei Schwierigkeiten. Das trimere Azin **4_{Tr}** entsteht jedoch nur, wenn der pH-Wert bei der Reaktion mit Hydrazin nicht unter 7 sinkt. Andernfalls treten unerwartete Produkte⁶⁾ in einer Reaktionsfolge auf, deren Aufklärung erst die in dieser Serie beschriebenen Synthesen ermöglicht hat. Die von **3** ausgehenden Reaktionen sind deshalb der folgenden Mitteilung⁷⁾ vorbehalten.

Aus bisher unbekanntenen Gründen mißlingt die Überführung des Acetals **9** in **10** bzw. dessen Trimeres **10_{Tr}**, das aber aus **8_{Tr}** durch Diimid-Reduktion gut zugänglich ist. **9** verlangt im Vergleich zu **3**, **5** und selbst dem verwandten **7** viel schärfere Hydrolysebedingungen, die aber zu bisher nicht aufgeklärten Folgeprodukten führen. Vielleicht spielt dabei die schon in ähnlichen Fällen beobachtete *trans*-Isomerisierung einer Aldehydgruppe⁵⁾ eine Rolle.

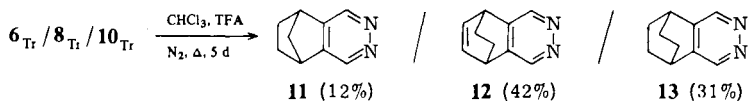
Wie erwartet, finden sich in den Trimeren 2_{Tr} , 4_{Tr} , 6_{Tr} , 8_{Tr} und 10_{Tr} die Gruppierungen $-CH=N-$ und $>N-CH-N<$ im Verhältnis 1:1 sowohl in den 1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren repräsentiert. Die Linienarmut dieser Spektren – so zeigen sich nur ein Drittel der vorhandenen C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum – spricht für eine C_3 -Symmetrie wie beim ausführlich studierten α -Triperidein⁸⁾, bei dem der zentrale und die drei angegliederten Ringe in einer Ebene liegen. Offenbar ist im Laufe der Reaktion entweder das thermodynamisch stabilste oder das am schwersten lösliche Konfigurationsisomere entstanden. Dafür spricht, daß bei Behandeln mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan (teilweise Monomerisierung) und rascher Aufarbeitung mit wäßriger Base ein Produkt mit linienreichem 1H -NMR-Spektrum entsteht, wie es ähnlich beim β -Triperidein auftritt⁸⁾ (ein angegliederter Ring steht senkrecht zur Ebene der anderen).



Für die beabsichtigten Reaktionen der Monomeren **2**, **4**, **6**, **8** und **10** spielen die Konfigurationsunterschiede im Trimeren natürlich keine Rolle.

3. Cycloadditionen der Azine B (aus ihren Trimeren B_{Tr}) mit Alkenen

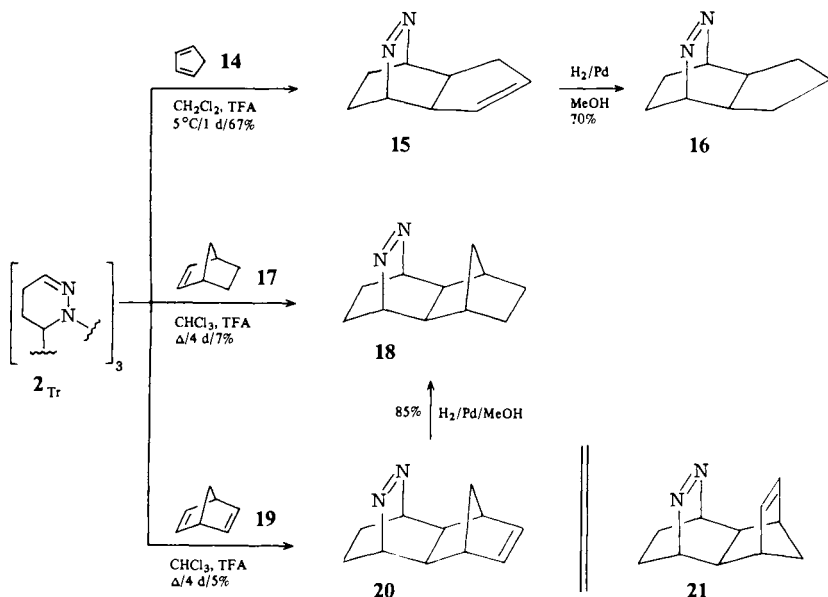
Wie früher schon¹⁾ werden mit Cyclopentadien (**14**) als Dienophil die höchsten Ausbeuten erzielt. Das liegt einmal an seiner überragenden Reaktivität⁹⁾, zum anderen an seiner guten Löslichkeit, so daß die zur Unterdrückung der konkurrierenden Dimerisierung auf 5 °C gesenkte Reaktionstemperatur nicht stört. Die Bedingungen für die weniger reaktiven Dienophilen Norbornen (**17**), Norbornadien (**19**) und eventuell Cyclopenten (**34**) hängen viel kritischer von der Reaktivität des jeweiligen Azins ab, auf die sie abgestimmt werden müssen. Da die protonenkatalysierte Cycloaddition zu einem bereits bei Raumtemperatur mobilen Gleichgewicht führt¹⁾, wird das Dienophil in möglichst großem Überschuß eingesetzt. Bleibt auch dann die Cycloaddition noch aus, so beobachtet man in siedendem Chloroform (nicht bei Raumtemperatur) teilweise Dehydrierung der Azine zu den Pyridazinen, wie die Beispiele **11** – **13** zeigen.



Vermutlich handelt es sich um eine Disproportionierung wie im Falle von 2 Dihydrochinolin → Tetrahydrochinolin + Chinolin¹⁰⁾, wobei die Iminiumgruppe des protonierten Azins als Hydridacceptor wirken dürfte.

3.1. Cycloadditionen mit dem Azin **2** (aus **2_{Tr}**)

Überraschenderweise entsteht selbst aus dem unsubstituierten 4,5-Dihydropyridazin **2** (**2_{Tr}**) mit Cyclopentadien (**14**) noch in 67% Ausbeute das Addukt **15**, dessen Doppelbindung sich glatt zu **16** hydrieren läßt.

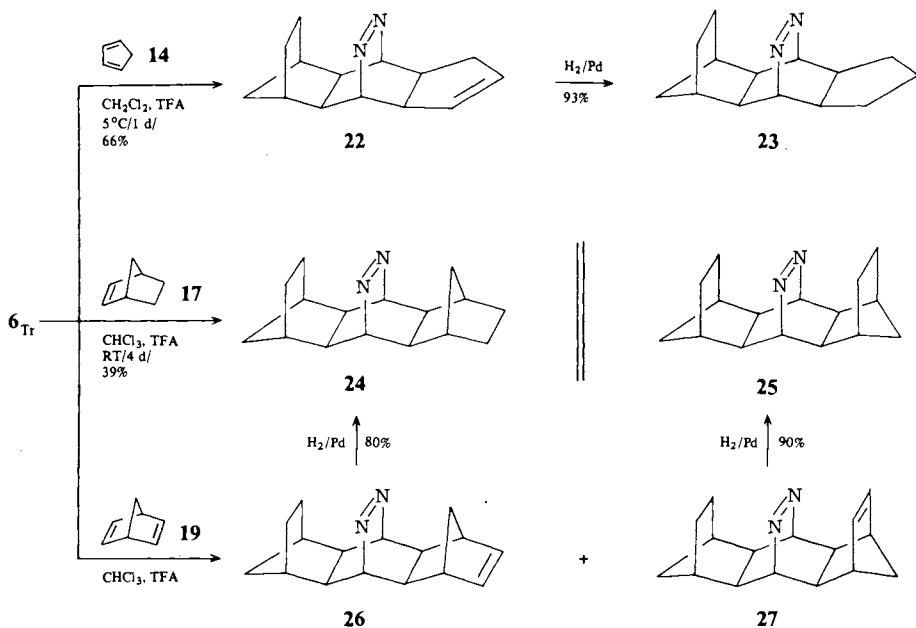


Mit Norbornen (**17**) und Norbornadien (**19**) muß sowohl aus Reaktivitäts- als auch aus Löslichkeitsgründen in siedendem Chloroform gearbeitet werden, wobei zugleich die 13fache Menge an Trifluoressigsäure für eine erhöhte Konzentration an (protoniertem) Monomeren sorgt.

Auch dann sind die Cycloaddukte **18** und **20** nur in 7% bzw. 5% Ausbeute zu isolieren. Die Struktur von **20** folgt aus dessen glatter Überführung in **18**. Im Gegensatz zu den folgenden Beispielen reagiert Norbornadien hier nur zum *exo*-Addukt **20**. Das *endo*-Addukt **21** war unter sonst erfolgreichen Trennbedingungen (s. u.) durch Mitteldruckchromatographie (MPLC)¹¹⁾ nicht nachweisbar.

3.2. Cycloadditionen mit dem Azin **6** (aus **6_{Tr}**)

Das (protonierte) monomere Azin **6** scheint eine deutlich höhere Lebensdauer zu besitzen als **2**, die Ausbeuten an Cycloaddukten mit **14**, **17** und **19** bewegen sich in der gleichen Größenordnung.



Dem mit **14** entstandenen Cycloaddukt sowie seinem Hydrierungsprodukt kommen die Strukturen **22** und **23** zu. Die Verbindungen sind identisch mit dem einfach bzw. zweifach hydrierten Produkt, welches aus dem Cycloaddukt mit Doppelbindung in der C_2 -Brücke entsteht^{6,7)}.

Daß **17** nur von der *exo*-Position angegriffen wird, hat sich seit den ersten Beobachtungen von Alder^{12a)} – auch gegenüber Elektrophilen^{12b)} – immer wieder bestätigt, wobei erst Deutungen der jüngsten Zeit plausible Erklärungen liefern¹³⁾. Dem einheitlichen Cycloaddukt mit **17** ist deshalb Struktur **24** und nicht **25** zuzuschreiben (s. u.). Dagegen ist von **19** wohlbekannt, daß es Elektrophile auch aus der *endo*-Richtung

addiert¹⁴⁾. Tatsächlich entsteht ein durch MPLC trennbares Gemisch von **26** und **27**. Abgesehen von den spektroskopischen Daten (s. u.) ergibt sich die Strukturzuordnung aus den Hydrierungsprodukten, wobei ein Isomeres (**26**) in das gesicherte **24** übergeht, so daß für das andere Isomere Struktur **27** mit dem hydrierten Derivat **25** übrigbleibt.

27 ist wegen seiner parallelen Anordnung starrer NN- und CC-Doppelbindungen von besonderem Interesse^{1,2,6,7)}. Versuche, das Verhältnis von **26** zu **27** durch Variation der Temperatur zu beeinflussen, waren wenig erfolgreich. Lediglich die Gesamtausbeute durchläuft bei $\approx 50^\circ\text{C}$ ein Maximum. Der Ausbeuteabfall bei höherer Temperatur resultiert nicht nur aus dem rascheren Verschwinden des bei allen Reaktionen verbrauchten **6_{Tr}**, sondern auch aus Verlusten an Norbornadien (**19**), das von der Säure polymerisiert wird.

Tab. 1. Umsetzung des Trimeren **6_{Tr}** mit Norbornadien (**19**) bei verschiedenen Temperaturen

| $T [^\circ\text{C}]$ | t | 26 + 27 [%] | 26 ^{a)} | : | 27 ^{a)} |
|----------------------|------|---------------------------|-------------------------|---|-------------------------|
| 5 | 4 d | 28 | 5 | : | 1 |
| 50 | 20 h | 56 | 3.6 | : | 1 |
| 82 ^{b)} | 1 d | 37 | 4 | : | 1 |
| 100 ^{c)} | 1 d | 21 | 4.4 | : | 1 |

^{a)} Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des sublimierten Rohproduktes ermittelt. – ^{b)} Temperatur der siedenden Lösung. – ^{c)} Autoklaverversuch.

Vom Homologen des Norbornens, dem Bicyclo[2.2.2]oct-2-en, ist die wesentlich größere Reaktionsträgheit als Dienophil bekannt¹⁵⁾. Dementsprechend ließ sich mit **6_{Tr}** kein Cycloaddukt fassen, sondern nur 22% des Pyridazins **11**.

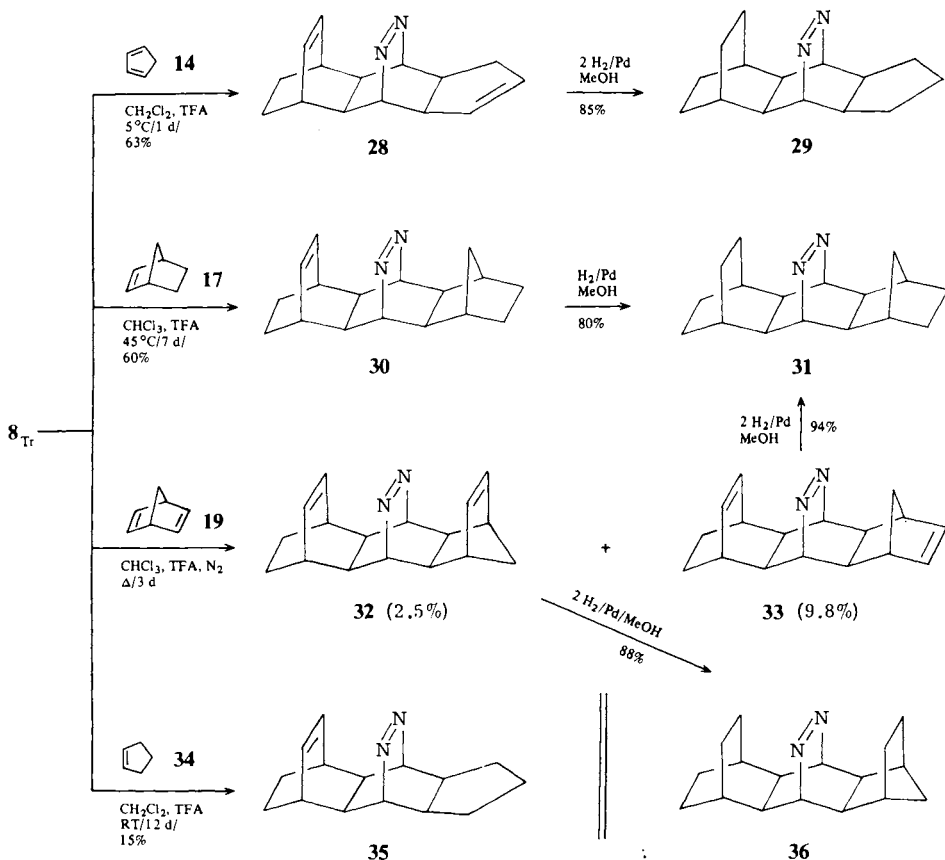
3.3. Cycloadditionen mit dem Azin **8** (aus **8_{Tr}**)

Erweitert man die in **4** und **6** vorliegende CH₂-Brücke zur CH₂CH₂-Brücke, so resultieren die Azine **8** und **10**. In beiden Fällen scheint das Trimere (**8_{Tr}** und **10_{Tr}**) wesentlich säurestabiler zu sein.

So liefert zwar **8_{Tr}** unter den Standardbedingungen mit Cyclopentadien (**14**) glatt das Addukt **28**, dessen Doppelbindungen zu **29** hydriert werden können. Um Norbornen (**17**) an **8** zu **30** addieren zu können, war jedoch – im Gegensatz zur Reaktion **6_{Tr}** + **17** → **24** – Erhöhung der Säurekonzentration und der Temperatur sowie Verlängerung der Reaktionszeit nötig.

Norbornadien (**19**) zeigt zwar eine ähnliche Reaktivität wie **17**, aber zugleich erhöhte Säureempfindlichkeit. So sinkt die Gesamtausbeute an den Cycloaddukten **32** und **33** auf $\approx 12\%$. Die Strukturzuordnung der durch MPLC getrennten Komponenten ist auf verschiedenen Wegen gesichert (s. u.). Sie folgt bereits daraus, daß eine Komponente (**33**) in das gleiche Hydrierungsprodukt **31** übergeht wie das Addukt **30**. Die so für das andere Produkt verbleibende Struktur **32** ist sehr bemerkenswert: **32** ist die erste Verbindung, bei der an einem starren Molekülgerüst die zentrale Azobrücke auf beiden Seiten von parallelen CC-Doppelbindungen flankiert ist – ein besonders interessanter Aspekt für die in einer späteren Mitteilung zu besprechenden [2 + 2]-Photocycloaddi-

tionen aller Verbindungen mit parallelen C=C- und N=N-Bindungen. Katalytische Hydrierung überführt **32** glatt in **36**.

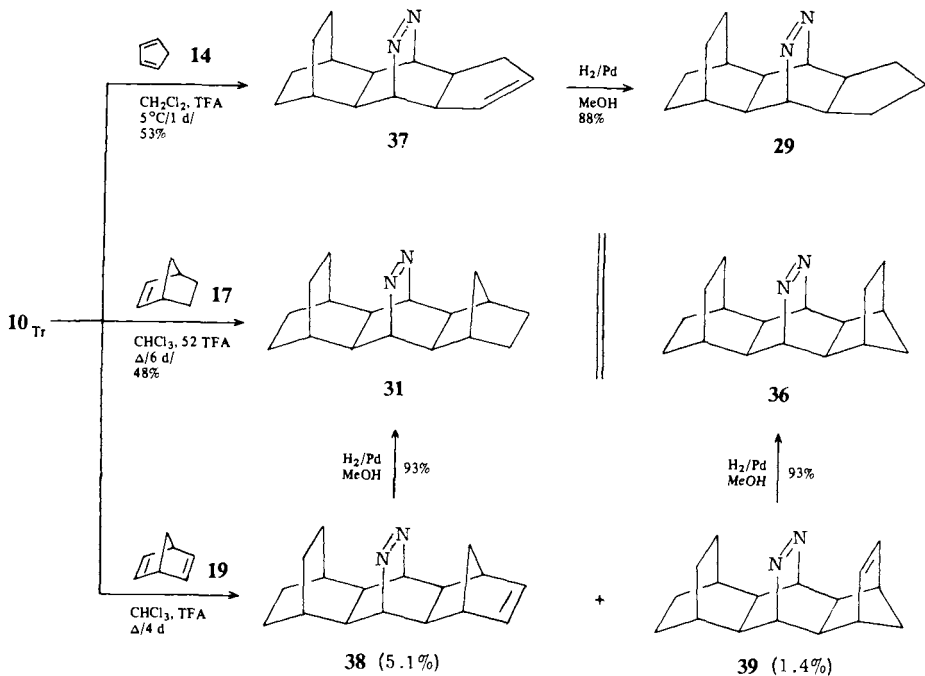


Durch sorgfältiges Ausbalancieren der Reaktionsbedingungen gelang es sogar, mit 15% Ausbeute das recht reaktionsträge Cyclopenten (**34**) an **8** zu **35** zu addieren. Als Nebenreaktion macht sich bereits die Dehydrierung von **8** bemerkbar, wie die Isolierung von 2% des Pyridazins **12** zeigt.

3.4. Cycloaddition mit dem Azin **10** (aus 10_{Tr})

Die im Vergleich zu 8_{Tr} in 10_{Tr} abgesättigte C_2 -Brücke macht sich in der Reaktivität praktisch nicht bemerkbar, wie das folgende Formelschema zeigt. Es sei lediglich vermerkt, daß mit **17** das Cycloaddukt **31** nicht entsteht, wenn man die Äquivalente an Trifluoressigsäure von 52 auf 7 (Standardbedingungen) verringert. Statt dessen isoliert man nach 5 Tagen bei 45°C 31% des durch Dehydrierung entstandenen Pyridazins **13**.

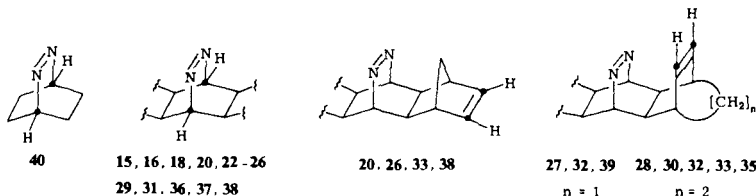
Durch Hydrierung einiger Cycloaddukte aus 8_{Tr} und 10_{Tr} zu identischen Produkten läßt sich das gemeinsame Molekülgerüst leicht nachweisen. Das gilt für die Übergänge **28**, **37** \rightarrow **29**; **30**, **38** \rightarrow **31** und **32**, **39** \rightarrow **36**.



Es sei abschließend vermerkt, daß **27**, **30**, **35** und **39** außer den parallelen C=C- und N=N-Bindungen keine weiteren funktionellen Gruppen besitzen, wobei in allen Fällen die Azobrücke in 1,4-Stellung über einen Sechsring gespannt ist.

4. Spektroskopische Eigenschaften der Cycloaddukte

Sämtliche besprochenen Cycloaddukte leiten sich vom 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (**40**) ab, das sich durch drei spektroskopische Daten charakterisieren läßt: Die Azobrücke verursacht, wie für *cis*-Azoverbindungen bekannt¹⁶⁾, nicht nur eine relativ kurzwellige, aber für einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang intensive UV-Absorption, sondern auch an den benachbarten Brückenkopfatomen charakteristische¹⁷⁾ ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale.



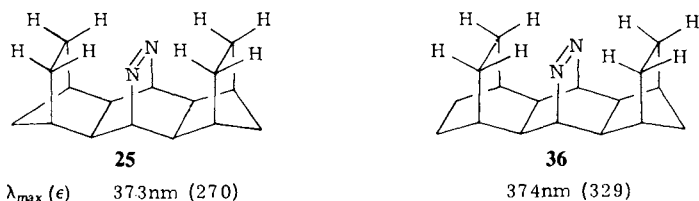
| | 40 | 15, 16, 18, 20, 22-26 29, 31, 36, 37, 38 | 20, 26, 33, 38 | 27, 32, 39 $n = 1$ | 28, 30, 32, 33, 35 $n = 2$ |
|------------------------|----------------------|---|-----------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| λ_{max} | 378nm ¹⁸⁾ | $\approx 81-388\text{nm}$ | | 388-396nm | |
| ϵ | (187) | (106-220) | | (62-230) | |
| $^1\text{H-NMR}$ | 4.95 ¹⁹⁾ | 5.1-5.4 | 6.0-6.2 | 5.3-5.6 | 5.6-5.9 |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | 60.95 ²⁰⁾ | 67-72 | 138-139 | 131-132 | 131 |
| [δ , ppm] | | | | | |

Diese Eigenschaften bleiben in allen Cycloaddukten erhalten, sofern diese keine C=C-Bindung parallel zur N=N-Bindung besitzen. Lediglich die UV-Absorption ist schwach bathochrom verschoben. Enthält das Cycloaddukt eine Norborneneinheit wie in **20**, **26**, **33** und **38**, dann entsprechen die olefinischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale praktisch denen des Norbornens ($\delta = 5.95^{21}$) bzw. $\delta = 135.5^{22}$).

Liegen jedoch parallele C=C- und N=N-Bindungen vor, wie in **27**, **28**, **30**, **32**, **33**, **35** und **39**, dann absorbiert die Azogruppe – jeweils im Vergleich zur hydrierten Verbindung – um 7–10 nm längerwellig. Wie semiempirische Rechnungen für den Grundtyp von **27** und **39** zeigen, kommt es, bei gleichbleibendem n -Niveau zur Absenkung der π^* -Energie²³).

Außerdem werden in den Doppelbindungen von **27** und **39** die ^1H -Signale um 0.6 ppm, die ^{13}C -Signale immerhin noch um 7 ppm nach höherem Feld verschoben, wahrscheinlich infolge des Anisotropieeffektes der Azogruppe²¹). Enthält das Cycloaddukt eine Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-Gruppierung wie in **28**, **30**, **32**, **33** und **35**, so vergrößert sich die Hochfeldverschiebung des ^1H -Signals der Doppelbindung nur geringfügig. Leider existieren bisher keine Isomeren mit weiter entfernten Doppelbindungen (also Homologe von z. B. **20**). Der Vergleich kann sich daher nur auf das Bicyclo[2.2.2]oct-en selbst beziehen, das Doppelbindungsresonanzen bei $\delta = 6.25$ (^1H -NMR)²¹) und $\delta = 143.1$ (^{13}C -NMR)²²) aufweist und damit ebenfalls eine Hochfeldverschiebung in den Cycloaddukten **28**, **30**, **32**, **33** und **35** wahrscheinlich macht.

Eine gesonderte Betrachtung erfordern die hydrierten Cycloaddukte **25** und **36**. Während die oben diskutierten Brückenkopfsignale keine Besonderheiten zeigen, erscheint die Azoabsorption bei erheblicher Intensitätserhöhung deutlich hypsochrom verschoben.



Ohne die noch ausstehende Röntgenstrukturanalyse ist schwer zu entscheiden, ob – wie in den Formelbildern angedeutet – eine van der Waals-Wechselwirkung zwischen Azogruppe und den Wasserstoffatomen der Brücke als Ursache wirkt. Es könnte auch sein, daß wegen der Abstoßung die beiden anellierten Ringe nach unten gebogen und damit der „normale“ C–N=N-Winkel von $< 115^\circ$ ²⁴) verkleinert wird. Es ist nämlich vom 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten mit $\angle \text{C–N=N}$ von 108° ²⁴) bekannt, daß λ_{max} auf 341 nm^{18a,25}) zurückgeht und ϵ auf 379^{18a}) (420²⁵) ansteigt.

5. Ausblick

Die vorgestellte $[4^\oplus + 2]$ -Cycloaddition läßt vermuten, daß die Grenze der einsetzbaren cyclischen Azine noch nicht erreicht ist und daß grundsätzlich beide Partner Substituenten tragen können. Die Cycloaddukte erlauben nicht nur das Studium photochemischer und thermischer Stickstoffeliminierung aus bisher nicht verfügbaren Grundgerüsten, sondern vor allem Reaktionen der parallelen C=C/N=N-Bindungen in den Systemen **27**, **28**, **30**, **32**, **33**, **35** und **39**²⁶).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigs-hafen, 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 ($\delta = 0.00$ ppm), Chloroform ($\delta = 7.27$ 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.

A) Umsetzung der trimeren Azine 2_{Tr} , 6_{Tr} , 8_{Tr} und 10_{Tr}

1) Reaktionen mit Cyclopentadien (Cp) zu den Azoverbindungen

a) (*c-4a,c-7a*)-*4a,4a,5,7a-Tetrahydro-r-1,c-4-ethano-1H-cyclopenta[d]pyridazin* (15)

b) (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)- Δ^2 -*Decahydro-r-4,c-9-azo-t-5,t-8-methano-1H-cyclopenta[b]naphthalin* (22)

c) (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)- Δ^2 -*Decahydro-r-4,c-9-azo-c-5,c-8-etheno-1H-cyclopenta[b]naphthalin* (28)

d) (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)- Δ^2 -*Decahydro-r-4,c-9-azo-5,8-ethano-1H-cyclopenta[b]naphthalin* (37)

Nach dem Lösen des Trimeren in Dichlormethan (DCM) und Versetzen mit frisch destilliertem Cyclopentadien (Cp) wird die Lösung auf 0°C abgekühlt, mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt und 20–24 h bei 5°C stehengelassen. Anschließend werden ca. 30 ml Dichlormethan zugesetzt und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung sowie mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase (K_2CO_3) und Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand mit wenig eiskaltem Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) gewaschen und der Feststoff i. Ölpumpenvak. sublimiert (Tab. 2).

Im Fall der Verbindung 37 war noch eine Reinigung über einen Kupferkomplex notwendig. Dazu wurde das nach der Sublimation erhaltene Produkt in 40 ml Methanol gelöst, mit der 10fachen Gewichtsmenge Cu_2Cl_2 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde mit konz. NH_3 -Lösung und Dichlormethan ausgeschüttelt (jeweils 10–20 ml pro g Cu_2Cl_2), die organische Phase getrocknet (K_2CO_3), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. sublimiert.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen der Umsetzungen der Trimeren 2_{Tr} , 6_{Tr} , 8_{Tr} und 10_{Tr} mit Cyclopentadien

| Vers. | mmol Tr | ml DCM | ml Cp | TFA mmol (mg) | Verb. | Ausb. mg (%) | Schmp. |
|-------|--------------------------|-----------|----------|---------------------|-------|--------------------|-------------|
| a) | 2.03 2_{Tr} | 8 | 10 | 5.27 (600) | 15 | 600 (67) | 46–47 |
| b) | 13.5 6_{Tr} | 120 | 60 | 40.5 (4600) | 22 | 5700 (66) | 215 (Zers.) |
| c) | 2.10 8_{Tr} | 30 | 15 | 6.60 (750) | 28 | 900 (63) | 210 (Zers.) |
| d) | 0.50 10_{Tr} | 50 | 10 | 2.00 (230) | 37 | 185 (53) | 210 (Zers.) |

2) Reaktion mit Norbornen (Nb) zu den Azoverbindungen

- a) (*c-4a,c-8a*)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-*r-1,c-4-ethano-t-5,t-8-methanophthalazin* (18)
 b) (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)-Tetradecahydro-*c-9,c-10-azo-r-1,c-4:t-5,t-8-dimethanoanthracen* (24)
 c) (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)-Tetradecahydro-*c-9,c-10-azo-c-1,c-4-etheno-r-5,c-8-methanoanthracen* (30)
 d) (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)-Tetradecahydro-*c-9,c-10-azo-1,4-ethano-r-5,c-8-methanoanthracen* (31)

Das Trimere und Norbornen (Nb) werden in Chloroform gelöst, mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt und unter den angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von ca. 40 ml Dichlormethan wird gründlich mit 2 N NaOH oder gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet (K₂CO₃), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. sublimiert. Eine zusätzliche Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erfolgen (Tab. 3).

Tab. 3. Reaktionsbedingungen der Umsetzungen der Trimeren **2_{Tr}**, **6_{Tr}**, **8_{Tr}** und **10_{Tr}** mit Norbornen

| Vers. | mmol Tr | ml CHCl ₃ | g Nb | TFA mmol (g) | Reaktions- Temp. | Zeit | Verb. | Ausb. mg (%) | Schmp. °C |
|-------|--------------------------------|-------------------------|---------|--------------------|---------------------|------|-----------|--------------------|-------------|
| a) | 2.03 2_{Tr} | 10 | 5.80 | 26.1 (2.98) | Rückfl. | 4 d | 18 | 70 (7) | 153 (Zers.) |
| b) | 1.50 6_{Tr} | 50 | 4.23 | 4.5 (0.51) | Raumtemp. | 4 d | 24 | 420 (39) | 252 (Zers.) |
| c) | 0.46 8_{Tr} | 15 | 1.40 | 2.2 (0.25) | 45 °C | 7 d | 30 | 210 (60) | 205 (Zers.) |
| d) | 0.25 10_{Tr} | 5 | 3.50 | 13.1 (1.49) | Rückfl. | 6 d | 31 | 95 (48) | 256–257 |

3) Reaktionen mit Norbornadien (Nbd) zu den Azoverbindungen

- a) (*c-4a,c-8a*)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-*r-1,c-4-ethano-t-5,t-8-methanophthalazin* (20)
 b) (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)- Δ^2 -Dodecahydro-*c-9,c-10-azo-r-1,c-4:t-5,t-8-dimethanoanthracen* (26) und (*c-4a,c-8a,c-9a,c-10a*)- Δ^2 -Dodecahydro-*t-9,t-10-azo-r-1,c-4:c-5,c-8-dimethanoanthracen* (27)
 c) (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*c-9,c-10-azo-r-1,c-4-etheno-c-5,c-8-methanoanthracen* (33) und (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*c-9,c-10-azo-r-1,c-4-etheno-t-5,t-8-methanoanthracen* (32)
 d) (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*r-9,-c-10-azo-1,4-ethano-c-5,c-8-methanoanthracen* (38) und (*t-4a,t-8a,t-9a,t-10a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*r-9,c-10-azo-1,4-ethano-t-5,t-8-methanoanthracen* (39)

Das Trimere und Norbornadien (Nbd) werden in Chloroform gelöst, mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt und unter Stickstoff bei den angegebenen Bedingungen (s. Tab. 4) zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von ca. 40 ml Dichlormethan wird mit 2 N NaOH oder gesättigter NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet (K₂CO₃), das Lösungsmittel sowie überschüssiges Norbornadien abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. sublimiert. Das erhaltene Produkt wird der Mitteldruckchromatographie¹¹⁾ unterworfen

Tab. 4. Reaktionsbedingungen der Umsetzungen der Trimeren 2_{Tr} , 6_{Tr} , 8_{Tr} und 10_{Tr} mit Norbornadien

| Vers. Tr | mmol Tr | ml $CHCl_3$ | g Nbd | TFA mmol (g) | Reaktions-Temp. | Reaktions-Zeit | Laufmittel | Miteldruckchromatographie ¹¹⁾ Durchfluß | UV-Det. | Ret.-Zeit | Verb. | Ausb. mg (%) | Schmp. °C |
|--------------|-----------|-------------|-------|--------------|----------------------|----------------|----------------|--|---------|-----------|-------|--------------------------|-------------|
| a) 2_{Tr} | 2.03 | 10 | 17 | 26.1 (2.98) | refl. | 4 d | $(CH_3)_2CO$ | 18 ml/min | 380 nm | 8.2 min | 20 | 50 (5) | 132 – 133 |
| b) 6_{Tr} | 1.00 | 15 | 0.92 | 3.00 (0.34) | 5 °C | 4 d | | | | | 26 | 165 (23.5) ^{a)} | |
| | | | | | | | | | | | 27 | 35 (4.7) ^{a)} | |
| | 1.00 | 10 | 2.7 | 3.00 (0.34) | 50 °C | 20 h | | | | | 26 | 345 (44) ^{a)} | |
| | | | | | | | | | | | 27 | 95 (12) ^{a)} | |
| | 3.00 | 10 | 9.2 | 9.00 (1.02) | refl. (82 °C) | 1 d | $(C_2H_5)_2CO$ | 19.2 ml/min | 385 nm | 7 min | 26 | 640 (29.6) | 295 (Zers.) |
| | | | | | | | | | | 10.8 min | 27 | 160 (7.4) | 265 (Zers.) |
| | 0.66 | 10 | 3.7 | 2.00 (0.23) | 100 °C ^{b)} | 1 d | | | | | 26 | 81 (17) ^{a)} | |
| | | | | | | | | | | | 27 | 19 (3.9) ^{a)} | |
| c) 8_{Tr} | 4.16 | 20 | 37 | 41.6 (4.74) | refl. | 3 d | $(CH_3)_2CO$ | 15 ml/min | 390 nm | 8.1 min | 33 | 310 (9.8) | 180 (Zers.) |
| | | | | | | | | | | 11 min | 32 | 80 (2.5) | 190 (Zers.) |
| d) 10_{Tr} | 4.10 | 30 | 23 | 41.0 (4.67) | refl. | 4 d | $(C_2H_5)_2CO$ | 16 ml/min | 382 nm | 9 min | 38 | 160 (5.1) | 295 – 296 |
| | | | | | | | | | | 14.8 min | 39 | 45 (1.4) | 275 (Zers.) |

a) Aus dem 1H -NMR-Spektrum ermittelt. – b) Im Autoklaven (100 ml).

(Säule: Länge 25 cm, Querschnitt 2.4 cm; Füllung: Kieselgel (Merck Si 60, 15–20 µm); theoretische Bodenzahl: 7200). Nach Abziehen des Laufmittels werden die einzelnen Komponenten erneut i. Ölpumpenvak. sublimiert (Tab. 4).

Gegebenenfalls (z. B. bei d)) kann vor der Mitteldruckchromatographie eine Abtrennung der Azoverbindungen über einen Kupferkomplex erfolgen (wie bei 1) beschrieben).

4) *Umsetzung des Trimeren 8_{Tr} mit Cyclopenten zu der Azoverbindung (1-3a,1-4a,1-8a,1-9a)-Dodecahydro-r-4,c-9-azo-c-5,c-8-etheno-1H-cyclopenta[b]naphthalin (35)*: 240 mg (0.50 mmol) Trimeres 8_{Tr} werden in 10 ml Dichlormethan und 10 ml Cyclopenten mit 2 ml (2.98 g, 26.1 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wird mehrmals entgast, mit Stickstoff belüftet und 12 d bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Aufarbeitung wie unter 3c) erhält man 50 mg (15%) 35 als farblose Kristalle vom Schmp. 216–217°C (Zers.).

5) *Umsetzung des Trimeren 6_{Tr} mit Bicyclo[2.2.2]oct-2-en in Gegenwart von Säure*: 400 mg (0.90 mmol) Trimeres 6_{Tr}, 580 mg (5.40 mmol) Bicyclo[2.2.2]oct-2-en und 310 mg (2.70 mmol) Trifluoressigsäure werden in 10 ml Chloroform 5 d unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 2) erhält man 85 mg (22%) 11.

B) *Synthese der Trimeren 2_{Tr}, 6_{Tr}, 8_{Tr} und 10_{Tr}*

1) *Trimeres 4,5-Dihydropyridazin (2_{Tr})*: 13.2 g (0.10 mol) Acetal 1 werden in 70 ml Wasser und 7 Tropfen konz. Salzsäure ca. 2 h bei 50°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird auf 0°C abgekühlt, 2.0 g Kochsalz zugesetzt und 5.50 g (0.11 mol) 100proz. Hydrazinhydrat sowie 6.85 g (0.10 mol) Hydrazin-hydrochlorid zugegeben. Nachdem ein pH-Wert von ca. 5 eingestellt ist, wird noch 30 min bei 0°C gerührt, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat gründlich mit Ether ausgeschüttelt. Der nach Trocknen (K₂CO₃) der etherischen Lösung und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zusammen mit dem zuvor erhaltenen Niederschlag aus Ether umkristallisiert. Man erhält 4.20 g (52%) 2_{Tr} als farblose Kristalle vom Schmp. 138–139°C (Lit.²⁷) Schmp. 139–140°C, Lit.³) Schmp. 138–140°C).

Eine weitere Reinigungsmethode für 2_{Tr} besteht in der Sublimation bei 80–100°C/0.01 Torr.

2) *Trimeres (c-4a,c-8a)-4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-r-5,c-8-methanophthalazin (6_{Tr})*⁶⁾: 1.93 g (10.0 mmol) Acetal 5⁵⁾ werden in 40 ml 3proz. Essigsäure 5 min zum Sieden erhitzt. Zu der entstandenen gelben Lösung gibt man bei 0°C 685 mg (10.0 mmol) Hydrazin-hydrochlorid in 5 ml Wasser und rührt noch ca. 2 h bei 0°C. Man isoliert 900 mg (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 253°C (n-Butanol).

3) *Trimeres (c-4a,c-8a)-4a,5,8,8a-Tetrahydro-r-5,c-8-ethanophthalazin (8_{Tr})*: 5.80 g (27.6 mmol) Acetal 7⁵⁾ werden in 100 ml 1proz. Essigsäure erhitzt, bis eine gelbe Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf 0°C werden 9.0 ml (28.0 mmol) 24proz. Hydrazinhydratlösung und 2.08 g (30.4 mmol) Hydrazin-hydrochlorid zugesetzt. Nachdem ein pH-Wert von 4–5 eingestellt ist, wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird über P₄O₁₀ getrocknet und aus Toluol umkristallisiert, wonach man 3.40 g (77%) 8_{Tr} als farblose Kristalle erhält, die sich ab 280°C zersetzen.

4) *Trimeres 4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-5,8-ethanophthalazin (10_{Tr})*: 1.50 g (3.12 mmol) 8_{Tr} werden in 200 ml Dichlormethan gelöst und mit 38.0 g (0.20 mol) Dikalium-azodicarboxylat²⁸⁾ versetzt. Dann tropft man innerhalb von 8 h eine Lösung von 25.0 g (0.42 mol) Essigsäure in 25 ml Dichlormethan zu. Anschließend gießt man den Ansatz auf 500 ml Wasser, stellt einen pH-Wert von 8–9 ein und schüttelt die wäßrige Phase gründlich mit Dichlormethan aus. Der nach Trocknen (K₂CO₃) der vereinigten organischen Phasen und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Toluol/Petrolether (50–70°C) (1:5) umkristallisiert. Man erhält 1.32 g (88%) 10_{Tr} als farblose Kristalle, die sich ab 200°C zersetzen.

C) Dehydrierung der Trimeren **6_{Tr}**, **8_{Tr}**, **10_{Tr}** zu den entsprechenden Pyridazinderivaten

Das Trimere wird in Chloroform in Gegenwart von Trifluoressigsäure 5–6 d unter Stickstoff erhitzt. Der nach Ausschütteln mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, Trocknen der organischen Phase (K₂CO₃) und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei 100°C i. Ölpumpenvak. sublimiert und liefert die entsprechenden Dehydrierungsprodukte (Tab. 5).

1) aus **6_{Tr}**: 5,6,7,8-Tetrahydro-5,8-methanophthalazin (11)

2) aus **8_{Tr}**: 5,8-Dihydro-5,8-ethanophthalazin (12)

Tab. 5. Dehydrierung der Trimeren **6_{Tr}**, **8_{Tr}** und **10_{Tr}** zu den entsprechenden Pyridazinderivaten

| Vers. | mmol Tr | ml CHCl ₃ | TFA mmol (mg) | Reaktions- Temp. | Zeit | Verb. | Ausb. mg (%) | Schmp. °C |
|-------|--------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|------|-----------|--------------------|-----------|
| 1) | 0.45 6_{Tr} | 10 | 6.52 (744) | refl. | 6 d | 11 | 25 (12) | 92–93 |
| 2) | 0.42 8_{Tr} | 10 | 1.26 (145) | refl. | 6 d | 12 | 85 (42) | 139–140 |
| 3) | 0.75 10_{Tr} | 20 | 5.25 (600) | 45°C | 5 d | 13 | 110 (31) | 158–159 |

Tab. 6. Hydrierungen der ungesättigten Azoverbindungen

| Vers. | mmol Edukt | mg Pd/C (10%) | ml CH ₃ OH | Ausb. mg (%) | Verb. | Schmp. °C |
|-------|-------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|-----------|-------------|
| 1) | 1.35 15 | 80 | 30 | 140 (70) | 16 | 35–36 |
| 2) | 0.17 20 | 20 | 30 | 26 (85) | 18 | 151–152 |
| 3) | 0.19 22 | 40 | 50 | 37 (93) | 23 | 221–223 |
| 4) | 0.21 26 | 50 | 30 | 40 (80) | 24 | 250 (Zers.) |
| 5) | 0.21 27 | 40 | 40 | 45 (90) | 25 | 305 (Zers.) |
| 6) | 0.44 28 | 40 | 50 | 85 (85) | 29 | 200 (Zers.) |
| 7) | 0.19 30 | 30 | 20 | 40 (80) | 31 | 257–258 |
| 8) | 0.10 32 | 30 | 30 | 22 (88) | 36 | 263–264 |
| 9) | 0.38 33 | 50 | 40 | 89 (94) | 31 | 260 |
| 10) | 0.11 37 | 20 | 30 | 22 (88) | 29 | 208 (Zers.) |
| 11) | 0.16 38 | 30 | 40 | 37 (93) | 31 | 260 (Zers.) |
| 12) | 0.12 39 | 30 | 40 | 28 (93) | 36 | 262–263 |

Tab. 7. Spektroskopische und analytische Daten der neu dargestellten trimeren Azine und Azoverbindungen

| Verb. | IR (CCl ₄) [cm ⁻¹] | UV (Hexan) [λ nm (ε)] | ¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm] | ¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm] | MS (70 eV) m/e | Summenformel (Molmasse) Analyse |
|------------------------|--|---|---|--|---|--|
| | | | | | | C H N |
| 6_{Tr} | (in CHCl ₃) 2950, 2870, 1625 | — | 1.05–3.20 (m; 30H), 3.55–3.65 (d, J = 2.1 Hz; 3H), 6.75–6.85 (d, J = 2.0 Hz; 3H) | 23.99, 24.39, 37.83, 39.16, 40.10, 40.33, 41.68, 78.04, 147.11 | 444 (9%), 296 (12%), 148 (100%) | C ₂₇ H ₃₆ N ₆ (444.6) Ber. 73.03 8.16 18.92 Gef. 73.24 8.19 18.81 |
| 8_{Tr} | (in CHCl ₃) 3030, 2940, 2870, 1625 | — | 1.10–1.75 (mc; 12H), 2.25–2.50 (mc; 3H), 2.50–2.75 (bs; 6H), 2.85–3.10 (mc; 3H), 3.25–3.45 (d, J = 4.5 Hz; 3H), 6.10–6.30 (dd; 6H), 6.75–6.90 (di; J = 2.2 Hz; 3H) | 24.10, 26.12, 33.40, 34.32, 38.30, 40.38, 79.30, 131.86, 134.30, 147.68 | 480 (0.3%), 320 (1.4%), 160 (17%), 80 (100%) | C ₃₀ H ₃₆ N ₆ (480.7) Ber. 74.97 7.55 17.48 Gef. 74.80 7.62 17.27 |
| 10_{Tr} | (in CHCl ₃) 2960, 2870, 1630, 1480, 1450 | — | 1.05–1.90 (m; 30H), 2.30–2.50 (m; 3H), 2.85–3.15 (m; 3H), 3.60–3.75 (d, J = 4.0 Hz; 3H), 6.80–6.95 (d, J = 2.7 Hz; 3H) | 21.56, 22.11, 26.14, 27.10, 27.67, 28.75, 35.23, 35.68, 79.06, 148.54 | 486 (0.4%), 324 (1%), 161 (100%) | C ₃₀ H ₄₂ N ₆ (486.7) Ber. 74.03 8.70 17.27 Gef. 74.22 8.83 17.41 |
| 11 | 3070, 2980, 2880, 1580–1520, 1475, 1450, 1290 | 332 (470), 246 (790), 218 (2400) | 1.00–2.10 (m; 6H), 3.35–3.55 (m; 2H), 9.10 (s; 2H) | — | 146 (100%), 118 (70%) | C ₉ H ₁₀ N ₂ (146.2) Ber. 73.94 6.90 19.16 Gef. 73.91 6.88 18.96 |
| 12 | 3060, 2970, 2880, 1620–1500 | 325 (470), 248 (1070), 208 (2950) | 1.20–1.75 (mc; 4H), 3.95–4.15 (mc; 2H), 6.35–6.60 (dd; 2H), 9.05 (s; 2H) | — | 158 (22%), 130 (100%) | C ₁₀ H ₁₀ N ₂ (158.2) Ber. 75.92 6.37 17.71 Gef. 75.65 6.41 17.88 |
| 13 | 3060, 2950, 2870, 1470, 1450 | 329 (529), 249 (1170), 214 (2250) | 1.20–2.10 (m; 8H), 3.00–3.15 (mc; 2H), 9.05 (s; 2H) | — | — | C ₁₀ H ₁₂ N ₂ (160.2) Ber. 74.97 7.55 17.48 Gef. 74.65 7.66 17.62 |
| 15 | 3060, 2960, 2865, 1650, 1620, 1460, 1445 | 384 (141) | 1.05–1.80 (mc; 4H), 2.05–2.80 (m; 3H), 2.90–3.10 (m; 1H), 5.25–5.45 (bs; 2H), 5.45–5.60 (s; 2H) | 20.63, 20.82, 37.88, 38.11, 49.83, 64.88, 67.12, 130.40, 132.19 | 148 (11%), 120 (9%), 91 (100%) | C ₉ H ₁₂ N ₂ (148.2) Ber. 72.94 8.16 18.90 Gef. 73.09 8.11 19.24 |

Tab. 7 (Fortsetzung)

| Verb. | IR (CCl ₄) [cm ⁻¹] | UV (Hexan) [λ, nm (ε)] | ¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ, ppm] | ¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ, ppm] | MS (70 eV) m/e | Summenformel (Molmasse) Analyse |
|-------|---|---------------------------|---|---|--|--|
| | | | | | | C H N |
| 16 | 2960, 2865, 1450 | 387 (106) | 1.00–2.00 (m; 10H), 2.05–2.30 (m; 2H), 5.25–5.35 (s; 2H) | 20.89, 25.66, 31.22, 42.56, 66.50 | 150 (8%), 122 (19%), 80 (100%) | C ₉ H ₁₄ N ₂ (150.2) Ber. 71.96 9.39 18.65 Gef. 72.32 9.24 18.99 |
| 18 | 2960, 2860, 1455 | 385 (148) | 0.60–1.65 (m; 10H), 1.75–1.85 (s; 2H), 2.10–2.25 (mc; 2H), 5.20–5.35 (bs; 2H) | 21.78, 30.98, 34.77, 41.11, 46.98, 66.07 | 176 (6%), 148 (11%), 91 (100%) | C ₁₁ H ₁₆ N ₂ (176.3) Ber. 74.96 9.15 15.89 Gef. 74.71 9.25 15.63 |
| 20 | 3060, 2960, 2900, 2860, 1470 | 388 (139) | 0.75–1.80 (m; 8H), 2.75–2.90 (mc; 2H), 5.25–5.40 (s; 2H), 6.10–6.20 (mc; 2H) | 21.90, 42.68, 43.28, 46.19, 65.51, 138.64 | 174 (7%), 146 (9%), 80 (100%) | C ₁₁ H ₁₄ N ₂ (174.2) Ber. 75.83 8.10 16.08 Gef. 75.81 8.01 16.05 |
| 22 | 3045, 2940, 2870, 1472, 1444 | 381 (155) | 0.70–0.85 (mc; 2H), 1.15–1.40 (m; 4H), 2.05–2.25 (bs; 4H), 2.35–2.65 (m; 3H), 2.80–3.10 (m; 1H), 5.20–5.35 (bs; 2H), 5.40–5.60 (bs; 2H) | 27.09, 37.52, 39.96, 40.38, 42.49, 47.50, 47.60, 52.01, 67.86, 132.32 | 214 (11%), 186 (20%), 91 (100%) | C ₁₄ H ₁₈ N ₂ (214.3) Ber. 78.46 8.47 13.07 Gef. 78.38 8.54 13.15 |
| 23 | 2950, 2870, 1460, 1485 | 384 (164) | 0.70–2.15 (m; 18H), 5.10–5.20 (s; 2H) | 26.6, 27.9, 30.7, 40.2, 42.7, 44.7, 47.9, 69.3 | 216 (4%), 188 (12%), 91 (100%) | C ₁₄ H ₂₀ N ₂ (216.3) Ber. 77.73 9.32 12.95 Gef. 77.43 9.04 13.10 |
| 24 | 2950, 2870, 1478, 1445 | 382 (320) | 0.75–1.50 (m; 12H), 1.65–1.75 (s; 2H), 2.05–2.20 (s; 4H), 2.30–2.40 (bs; 2H), 5.25–5.35 (s; 2H) | 27.19, 31.19, 35.06, 40.80, 40.28, 42.33, 48.66, 48.83, 69.33 | 242 (18%), 214 (21%), 117 (100%) | C ₁₆ H ₂₂ N ₂ (242.4) Ber. 79.29 9.15 11.56 Gef. 78.91 8.97 11.83 |
| 25 | 2950, 2905, 2865, 1475, 1450 | 373 (270), 363 (179) | 0.85–1.60 (m; 12H), 2.10 (bs; 8H), 5.05 (s; 2H) | 27.15, 40.34, 42.98, 49.93, 67.06 | — | C ₁₆ H ₂₂ N ₂ (242.4) Ber. 79.29 9.15 11.56 Gef. 79.67 8.77 11.48 |
| 26 | 3060, 2950, 2870, 1470, 1445 | 386 (195) | 0.65–2.15 (m; 14H), 2.65–2.90 (mc; 2H), 5.25–5.35 (bs; 2H), 6.00–6.10 (mc; 2H) | 27.30, 40.31, 42.85, 43.19, 45.85, 45.96, 49.50, 68.40, 139.15 | 240 (3%), 212 (4%), 117 (100%) | C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.4) Ber. 79.96 8.39 11.66 Gef. 79.63 8.36 11.50 |
| 27 | 3060, 2950, 2870, 1470, 1445 | 387 (229) | 0.50–2.40 (m; 14H), 2.60–2.80 (m; 2H), 4.95–5.05 (s; 2H), 5.35–5.50 (mc; 2H), | 27.40, 40.37, 41.40, 42.77, 45.77, 50.49, 51.90, 66.91, 131.67 | 240 (28%), 213 (7%), 212 (8%), 117 (100%) | C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.4) Ber. 79.96 8.39 11.66 Gef. 80.08 8.34 12.01 |

Tab. 7 (Fortsetzung)

| Verb. | IR (CCl ₄) [cm ⁻¹] | UV (Hexan) [λ nm (ε)] | ¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm] | ¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm] | MS (70 eV) m/e | Summenformel (Molmasse) Analyse |
|-------|---|--------------------------|---|--|--|--|
| | | | | | | C H N |
| 28 | 3055, 2940, 2870, 1615, 1455, 1432 | 394 (108) | 0.95–1.55 (mc; 4H), 1.95–2.15 (bs; 2H), 2.20–2.65 (m; 5H), 2.80–3.10 (m; 1H), 5.10–5.25 (m; 2H), 5.35–5.45 (s; 2H), 5.65–5.90 (dd; 2H) | 26.38, 26.54, 33.75, 37.29, 39.70, 40.03, 40.09, 51.72, 69.55, 71.73, 126.69, 131.08, 131.28, 132.41 | 226 (73%), 198 (32%), 141 (100%) | C ₁₅ H ₁₈ N ₂ (226.3) Ber. 79.61 8.02 12.37 Gef. 79.48 8.11 12.38 |
| 29 | 2945, 2915, 2870, 1459, 1445 | 386 (122) | 0.95–2.05 (m; 18H), 2.20–2.50 (m; 2H), 5.25–5.35 (s; 2H) | 23.37, 26.06, 27.08, 27.93, 31.03, 43.84, 44.68, 72.17 | 230 (5%), 202 (22%), 174 (100%) | C ₁₅ H ₂₂ N ₂ (230.4) Ber. 78.21 9.63 12.16 Gef. 78.33 9.70 12.01 |
| 30 | 3050, 2940, 2905, 2865, 1482, 1458 | 394 (119) | 0.85–1.55 (m; 10H), 1.75–1.90 (s; 2H), 2.00–2.10 (s; 2H), 2.10–2.25 (s; 2H), 2.30–2.55 (m; 2H), 5.15–5.30 (bs; 2H), 5.65–5.85 (dd; 2H) | 26.64, 31.04, 33.59, 35.15, 40.48, 40.87, 48.53, 71.15, 130.92 | 254 (18%), 226 (8%), 198 (14%), 117 (100%) | C ₁₇ H ₂₂ N ₂ (254.4) Ber. 80.27 8.72 11.01 Gef. 80.01 8.80 11.11 |
| 31 | 2940, 2865, 1455 | 383 (182) | 0.85–1.60 (m; 16H), 1.75–1.85 (s; 2H), 1.85–1.95 (s; 2H), 2.15–2.30 (s; 2H), 5.20–5.30 (s; 2H) | 23.42, 27.08, 27.66, 31.21, 35.18, 40.97, 44.89, 48.59, 72.04 | 256 (13%), 228 (13%), 200 (59%), 117 (100%) | C ₁₇ H ₂₄ N ₂ (256.4) Ber. 79.64 9.44 10.92 Gef. 79.48 9.14 10.79 |
| 32 | 3060, 2970, 2860, 1460, 1445, 1380 | 398 (80) | 1.05–1.80 (m; 6H), 2.05–2.15 (s; 2H), 2.15–3.10 (m; 6H), 5.15–5.30 (bs; 2H), 5.40–5.55 (bs; 2H), 5.70–5.90 (dd; 2H) | 26.69, 33.73, 40.91, 42.38, 45.77, 51.20, 68.82, 130.82, 131.58 | – | C ₁₇ H ₂₀ N ₂ (252.3) Ber. 80.91 7.99 11.10 Gef. 81.00 8.03 11.18 |
| 33 | 3060, 2960, 2870, 1470, 1320 | 396 (62) | 0.80–1.60 (m; 6H), 1.85–1.95 (s; 2H), 2.05–2.15 (s; 2H), 2.45–2.65 (bs; 2H), 2.70–2.85 (mc; 2H), 5.20–5.30 (s; 2H), 5.70–5.80 (dd; 2H), 6.10–6.20 (mc; 2H) | 26.66, 33.73, 41.19, 43.01, 45.16, 45.71, 70.28, 130.82, 138.80 | 252 (4%), 224 (1.4%), 80 (100%) | C ₁₇ H ₂₀ N ₂ (252.3) Ber. 80.91 7.99 11.10 Gef. 81.09 7.80 10.96 |

Tab. 7 (Fortsetzung)

| Verb. | IR (CCl ₄) [cm ⁻¹] | UV (Hexan) [λ nm (ε)] | ¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm] | ¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm] | MS (70 eV) m/e | Summenformel (Molmasse) Analyse |
|-------|---|--------------------------|--|---|---|--|
| | | | | | | C H N |
| 35 | 3060, 2960, 2865, 1460, 1450 | 395 (110) | 1.00–2.60 (m; 16H), 5.20–5.30 (bs; 2H), 5.70–5.85 (dd; 2H) | — | 228 (3%), 200 (5%), 172 (15%), 120 (87%), 91 (100%) | C ₁₅ H ₂₀ N ₂ (228.3) Ber. 78.91 8.83 12.27 Gef. 78.85 8.69 12.28 |
| 36 | 2965, 2910, 2865, 1475, 1465 | 374 (329) | 0.75–1.70 (m; 16H), 1.85–1.95 (bs; 2H), 2.10–2.20 (bs; 4H), 5.05–5.15 (bs; 2H) | 23.33, 27.15, 27.21, 27.83, 40.49, 42.53, 45.50, 49.62, 69.85 | — | C ₁₇ H ₂₄ N ₂ (256.4) Ber. 79.64 9.44 10.92 Gef. 79.33 9.56 10.77 |
| 37 | 3060, 2945, 2865, 1620, 1475, 1455 | 383 (137) | 0.80–1.60 (m; 10H), 1.95–2.10 (bs; 2H), 2.20–2.80 (m; 3H), 2.90–3.20 (m; 1H), 5.25–5.40 (bs; 2H), 5.50–5.65 (bs; 2H) | 23.27, 26.90, 27.01, 27.85, 37.87, 39.75, 43.46, 51.81, 70.43, 72.71, 130.28, 132.40 | — | C ₁₅ H ₂₀ N ₂ (228.3) Ber. 78.91 8.83 12.27 Gef. 78.69 8.60 12.12 |
| 38 | 3060, 2940, 2910, 2870, 1470, 1455 | 386 (161) | 0.85–1.75 (m; 12H), 1.75–1.85 (s; 2H), 1.85–1.95 (bs; 2H), 2.75–2.90 (mc; 2H), 5.20–5.30 (s; 2H), 6.05–6.20 (mc; 2H) | 23.45, 27.12, 27.85, 43.04, 45.19, 45.32, 46.13, 71.16, 138.92 | — | C ₁₇ H ₂₂ N ₂ (254.4) Ber. 80.27 8.72 11.01 Gef. 80.08 8.32 11.01 |
| 39 | 3060, 2960, 2910, 2870, 1475, 1460 | 390 (215) | 1.00–1.80 (m; 12H), 1.90–2.00 (bs; 2H), 2.35–2.45 (bs; 2H), 2.70–2.85 (mc; 2H), 5.00–5.10 (s; 2H), 5.45–5.55 (mc; 2H) | 23.57, 27.21, 27.93, 40.98, 45.99, 46.28, 51.44, 69.71, 131.73 | — | C ₁₇ H ₂₂ N ₂ (254.4) Ber. 80.27 8.72 11.01 Gef. 79.93 8.82 11.01 |

3) aus 10_{Tr} : 5,6,7,8-Tetrahydro-5,8-ethanophthalazin (13). [Dem Reaktionsgemisch waren noch 5.00 g (53.2 mmol) Norbornen zugesetzt worden. Man erhielt aber lediglich 13 und keinen Hinweis auf 31.]

D) Hydrierungen der ungesättigten Azoverbindungen

Die Azoverbindung wird in Methanol in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle (Merck, 10%) in einer Schüttelzelle bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Nach Abfiltration des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand sublimiert (Tab. 6).

Produkte aus den Versuchen:

- 1) (*c*-4*a*,*c*-7*a*)-4,4*a*,5,6,7,7*a*-Hexahydro-*r*-1,*c*-4-ethano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (16)
- 3) (*t*-3*a*,*t*-4*a*,*t*-8*a*,*t*-9*a*)-Dodecahydro-*r*-4,*c*-9-azo-*t*-5,*t*-8-methano-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalin (23)
- 5) (*c*-4*a*,*c*-8*a*,*c*-9*a*,*c*-10*a*)-Tetradecahydro-*t*-9,*t*-10-azo-*r*-1,*c*-4:*c*-5,*c*-8-dimethanoanthracen (25)
- 6), 10) (*t*-3*a*,*t*-4*a*,*t*-8*a*,*t*-9*a*)-Dodecahydro-*r*-1,*c*-9-azo-5,8-ethano-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalin (29)
- 8), 12) (*t*-4*a*,*t*-8*a*,*t*-9*a*,*t*-10*a*)-Tetradecahydro-*r*-9,*c*-10-azo-1,4-ethano-*t*-5,*t*-8-methanoanthracen (36)

Die Produkte aus den Versuchen 2) (18), 4) (24), 7), 9), 11) (31) sind identisch mit den direkt synthetisierten (Schmp., $^1\text{H-NMR}$).

- ¹⁾ K. Beck, A. Höhn, S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117**, 517 (1984), vorstehend.
- ²⁾ Aus der Dissertation F. Prokschy, Univ. Würzburg 1982.
- ³⁾ J. Dodge, W. Hedges, J. W. Timberlake, L. M. Trefonas und R. J. Majeste, J. Org. Chem. **43**, 3615 (1978).
- ⁴⁾ ^{4a)} M. Tisler und B. Stanovnik, Adv. Heterocycl. Chem. **9**, 305 (1968). — ^{4b)} M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **95**, 2248 (1962).
- ⁵⁾ K. Alder, H. Betzing und K. Heimbach, Liebigs Ann. Chem. **638**, 187 (1960).
- ⁶⁾ W. Berning, Dissertation, Univ. Würzburg 1977; W. Berning und S. Hünig, Angew. Chem. **89**, 825 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 777 (1977).
- ⁷⁾ W. Berning, S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117** (1984), im Druck.
- ⁸⁾ H. Kessler, H. Möhrle und G. Zimmermann, J. Org. Chem. **42**, 66 (1977).
- ⁹⁾ J. Sauer und H. Wiest, Angew. Chem. **74**, 353 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 269 (1962).
- ¹⁰⁾ Vgl. Y. Ogata, A. Kawasaki und S. Suyama, J. Chem. Soc. B **1969**, 805.
- ¹¹⁾ MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography) nach G. Helmchen und B. Glatz, Privatdruck, Stuttgart 1978; siehe experimenteller Teil.
- ¹²⁾ ^{12a)} K. Alder, J. Mönch und H. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. **627**, 47 (1959). — ^{12b)} H. C. Brown, J. H. Kawakani und S. Ikegami, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1525 (1967).
- ¹³⁾ ^{13a)} S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4054 (1976). — ^{13b)} R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin und N. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3951 (1980). — ^{13c)} U. Burkert, Angew. Chem. **93**, 602 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 572 (1981). — ^{13d)} N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella und K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2436 (1981). — ^{13e)} P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row und K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2438 (1981). — ^{13f)} J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, Tetrahedron Lett. **23**, 2435 (1982). — ^{13g)} N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P. H. Mueller und K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4974 (1982).
- ¹⁴⁾ C. W. Jefford, V. de los Heros, J.-C. E. Gehret und G. Wipff, Tetrahedron Lett. **1980**, 1629; H. Taniguchi, T. Ikeda, T. Yoshida und E. Imoto, Chem. Lett. **1976**, 1139; M. Jones jr., W. Ando, M. E. Hendrich, A. Kulezycki jr., P. M. Howley, K. F. Hummel und D. S. Malament, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7469 (1972).
- ¹⁵⁾ R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **100**, 2494 (1967); vgl. Lit. ^{13b,13c}.
- ¹⁶⁾ M. J. Mirbach, K.-C. Liu, M. F. Mirbach, W. R. Cherry, M. J. Turro und P. S. Engel, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5122 (1978).

- 17) ^{17a)} Typischer Bereich für Resonanzen in α -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. – ^{17b)} *W. Adam*, *L. A. Arias* und *O. De Lucchi*, *Synthesis* **1981**, 543, siehe dort zitierte Lit.
- 18) ^{18a)} *R. J. Boyd*, *J. C. Bünzli*, *J. P. Snyder* und *M. C. Heyman*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6478 (1973). – ^{18b)} *S. G. Cohen* und *R. Zand*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 586 (1962).
- 19) 400-MHz-¹H-NMR (CDCl₃) von **40**: $\delta = 1.15$ (d, $J = 8$ Hz; 4H), 1.45 (d, $J = 8$ Hz; 4H), 4.95 (s; 2H).
- 20) 100-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃) von **40**: $\delta = 21.26, 60.95$.
- 21) *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973.
- 22) *J. B. Stothers*, *J. R. Swenson* und *C. T. Tan*, *Can. J. Chem.* **53**, 581 (1975).
- 23) *B. Albert*, *W. Berning*, *C. Burschka*, *S. Hünig*, *H.-D. Martin* und *F. Prokschy*, *Chem. Ber.* **114**, 423 (1981).
- 24) *D. C. Crans* und *J. P. Snyder*, *Chem. Ber.* **113**, 1201 (1980); *J. Kao* und *T. N. Huang*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5546 (1979).
- 25) *S. G. Cohen*, *R. Zand* und *C. Steel*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2895 (1961).
- 26) Vgl. IV. und V. Mitteilung (in Vorbereitung).
- 27) *B. K. Bandlish*, *J. N. Brown*, *J. W. Timberlake* und *L. M. Trefonas*, *J. Org. Chem.* **38**, 1102 (1973).
- 28) *J. Thiele*, *Liebigs Ann. Chem.* **271**, 127 (1892).

[134/83]