

Azobrücken aus Azinen, III<sup>1)</sup>

## Unerwartete Bildung einer Verbindung mit parallelen C=C- und N=N-Bindungen<sup>2)</sup>

Wilfried Berning<sup>3)</sup>, Siegfried Hünig\* und Frank Prokschy<sup>4)</sup>

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

Eingegangen am 30. Juni 1983

Der Dialdehyd **5** reagiert mit Hydrazin bei pH > 7 zu dem trimeren Azin **6<sub>Tr</sub>**, bei pH < 4 unerwartet zu **8**, das parallel benachbarte C=C- und N=N-Bindungen besitzt. Der komplexe Reaktionsverlauf wird aufgeklärt. **8** wird durch struktursichernde Reaktionen und spektroskopische Daten charakterisiert.

**Azo Bridges from Azines, III<sup>1)</sup>**

**Unexpected Formation of a Compound with Parallel C=C and N=N Bonds<sup>2)</sup>**

Dialdehyde **5** reacts with hydrazine at pH > 7 to form the trimeric azine **6<sub>Tr</sub>**, at pH < 4, however, to yield unexpectedly **8**, which contains parallel C=C and N=N bonds in close proximity. The complex reaction is clarified. **8** is characterized by structure proving reactions and its spectroscopic data.

Beim Aufbau von cyclischen 1,2-Diazapolyenen fiel uns die Verbindung **8** in die Hand, die über das lange gesuchte System parallel benachbarter C=C- und N=N-Bindungen verfügt<sup>2)</sup>. Verbindungen dieses Typs interessieren im Hinblick auf Wechselwirkungen zwischen den beiden  $\pi$ -Systemen<sup>1,5)</sup> und ihren Reaktionen<sup>6)</sup>, von denen die bisher unbekannte, glatte [2 + 2]-Photocycloaddition<sup>7)</sup> hervorsticht.

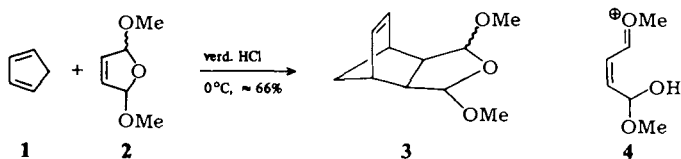
Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Aufklärung der Entstehung von **8**, aus der bereits ein allgemeines Syntheseprinzip zum Aufbau von Carbocyclen mit Azobrücke abgeleitet wurde<sup>1,8)</sup>. Außerdem werden Reaktionen, welche die Struktur von **8** stützen sowie dessen spektroskopische Daten beschrieben. Durch eine Kristallstrukturanalyse ist die Konstitution von **8** bereits gesichert<sup>5)</sup>.

## 1. Reaktionen des Dialdehyds **5** mit Hydrazin

### 1.1. Reaktionen im wäßrigen Medium

Als Edukt für **5** dient dessen cyclisches Acetal **3**, das Alder<sup>9)</sup> schon 1960 beschrieb. Kaum beachtet wurde jedoch der überraschende Befund, daß das sehr reaktionsträge Dienophil 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran (**2**) mit Cyclopentadien (**1**) statt rein thermisch bei 155 °C/25 h bereits bei 0 °C zum *endo*-Norbornenderivat **3** reagiert, wenn in verdünnter Salzsäure gearbeitet wird<sup>9)</sup>. Es muß eine äußerst wirksame (protonen)-katalysierte Diels-Alder-Reaktion vorliegen, denn trotz des zweiphasigen Mediums wird die ohne Dien ablaufende Hydrolyse von **2** weitgehend überspielt. Das Produkt enthält weniger als 20% an hydrolysiertem **3** und kann mit

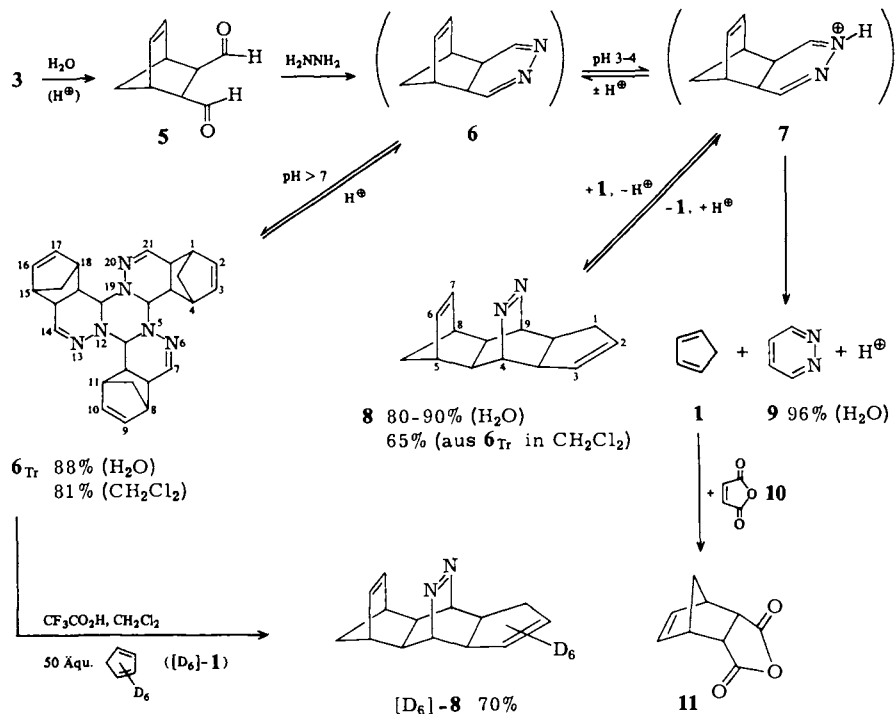
Methanol/Säure bequem in das einheitliche Vollacetal **3** übergeführt werden. Es ist anzunehmen, daß **2** mit Spuren des ringgeöffneten, stark dienophilen **4** im Gleichgewicht steht und das im Cyclopentadien lösliche Addukt **3** sich dem Zugriff der wäßrigen Säure entzieht.



Durch Erhitzen von **3** mit 1proz. Essigsäure entsteht eine Lösung des empfindlichen Dialdehyds **5**<sup>9)</sup>, die bereits bei 0°C mit Hydrazin je nach pH-Wert zwei völlig verschiedene Produkte liefert. In keinem Falle wird das erwartete cyclische Azin **6** isoliert.

Bei Zusatz von Hydrazinhydrat ( $\rightarrow \text{pH} > 7$ ) entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_6$ , die sich leicht als das Trimer **6<sub>Tr</sub>** von **6** identifizieren ließ. Die Bildung von Derivaten des Perhydro-1,3,5-triazins aus Aldiminen ist eine allgemeine Reaktion<sup>10)</sup>, die am Trimeren des  $\Delta^1$ -Piperideins ausführlich studiert wurde<sup>11)</sup>. Demgemäß trimerisieren auch Azine von 1,3- und 1,4-Dicarbonylverbindungen, die wenigstens eine Aldehydgruppe enthalten<sup>12)</sup>. Ein länger bekanntes Beispiel ist das trimere Azin des *cis*-Cyclopropandicarbaldehyds<sup>13)</sup>.

Schema 1



Versetzt man die schwach essigsäure Lösung des Dialdehyds **5** mit Hydrazinhydrochlorid ( $\text{pH} \approx 3-4$ ), so nimmt die Reaktion einen völlig anderen, unerwarteten Verlauf. Bereits bei  $0^\circ\text{C}$  fallen sofort farblose Kristalle der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$  mit 80–90% Ausbeute aus (Stöchiometrie vgl. Schema 1). Es handelt sich dabei (s. u.) um die doppelt überbrückte Verbindung **8** mit der bis dahin unbekanntem Anordnung parallel benachbarter  $\text{C}=\text{C}$ - und  $\text{N}=\text{N}$ -Bindungen<sup>2)</sup>.

Die Struktur von **8** legt nahe, daß es formal durch  $[4 + 2]$ -Cycloaddition aus **1** und **6** entstanden ist, wobei, wie an 3,4,4,5-Tetramethylisopyrazol nachgewiesen<sup>8)</sup> nicht **6**, sondern sein Protonierungsprodukt **7** als Partner auftritt, so daß eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf<sup>1,8,14)</sup> vorliegen muß. Danach muß **7** zunächst in Pyridazin (**9**) und Cyclopentadien (**1**) zerfallen, das offenbar äußerst rasch noch vorhandenes **7** zu **8** abfangen kann. Den ersten Hinweis auf diesen Reaktionsverlauf lieferte die Isolierung von Pyridazin und der Befund, daß auch aus  $6_{\text{Tr}}$  in saurer Lösung langsam **8** entsteht. Zum genaueren Studium mußten Bedingungen gefunden werden, unter denen die entscheidenden Reaktionsschritte in homogener Phase ablaufen.

## 1.2. Reaktionen in Dichlormethan

Aus der wäßrigen Lösung läßt sich der Dialdehyd **5** glatt mit Dichlormethan extrahieren<sup>15)</sup> und nach Zusatz von Kaliumcarbonat zur Wasser- und Säurebindung mit 81% Ausbeute mit Hydrazin zum Trimeren  $6_{\text{Tr}}$  umsetzen, das im Solvens gelöst bleibt. Damit bietet sich die Möglichkeit,  $6_{\text{Tr}}$  im organischen Solvens als Quelle für **6**, oder besser **7**, einzusetzen.

Tatsächlich reagiert  $6_{\text{Tr}}$  mit äquivalenter Menge an Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur in 12 Stunden zu 65% **8**. Dabei ist sichergestellt, daß keine thermische Spaltung von  $6_{\text{Tr}}$  stattfindet, denn dieses läßt sich sowohl aus Toluol oder *n*-Butanol unzersetzt umkristallisieren als auch verlustlos drei Tage in säurefreiem Chloroform erhitzen.

Mit dieser Versuchsanordnung ist die nach Schema 1 zu fordernde intermediäre Bildung von Cyclopentadien (**1**) auf drei Wegen nachweisbar:

1. **1** läßt sich bei der säurekatalysierten Reaktion von  $6_{\text{Tr}}$  mit Maleinsäureanhydrid (**10**) zum klassischen Addukt **11** abfangen. Als elektronenarmes Dienophil konkurriert **10** nicht mit **1** um das Azin **6** bzw. **7**.

2. Setzt man der Mischung  $6_{\text{Tr}}$ /Trifluoressigsäure in Dichlormethan 64 Äquivalente Cyclopentadien zu, so steigt die nach der Stöchiometrie  $2 \cdot 6_{\text{Tr}} \rightarrow 3 \cdot \mathbf{8} + 3 \cdot \mathbf{9}$  berechnete Ausbeute an **8** auf 120% – ein Zeichen, daß aus der Lösung zusätzliches Cyclopentadien in **8** eingebaut wurde.

3. Wiederholt man den gleichen Versuch, jedoch unter Zusatz von 50 Äquivalenten Hexadeuteriocyclopentadien<sup>16)</sup>, so entsteht anstelle von **8** 70%  $[\text{D}_6]$ -**8**, das nach Ausweis des Massenspektrums einheitlich ist. Erwartungsgemäß liegt in  $[\text{D}_6]$ -**8** nur der Cyclopentenring deuteriert vor.

Die überragende Dienophilie des Cyclopentadiens zeigt sich in folgenden Versuchen: Die säurekatalysierte Reaktion des Trimeren  $6_{\text{Tr}}$  in Gegenwart von 22 Äquivalenten Norbornen oder 66 Äquivalenten Cyclopenten führt ausschließlich zum „Cyclopentadienaddukt“ **8**, obwohl bei der Umwandlung  $6_{\text{Tr}} \rightarrow \mathbf{8}$  die Stationärkonzentration an Cyclopentadien wahrscheinlich bei  $\approx 0.01$  Äquivalent liegt. Danach wäre die Selektivität der Dienophile noch höher als gegenüber Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien,

an das sich Cyclopentadien 215- bzw. 257mal rascher addiert als Norbornen bzw. Cyclopenten<sup>14)</sup>.

## 2. Strukturermittlung von 8

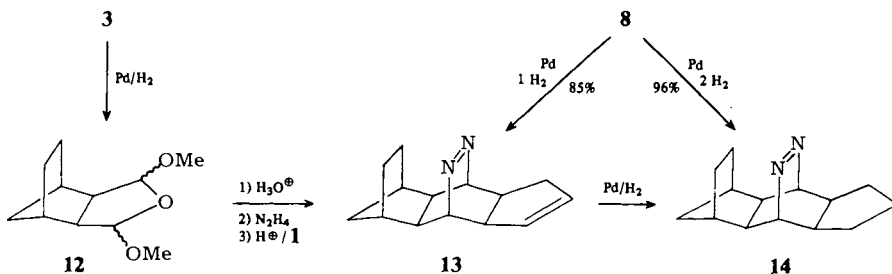
### 2.1. Strukturstützende Reaktionen

#### 2.1.1. Retro-Diels-Alder-Reaktionen

Wie schon am Beispiel des Cycloadduktes aus 3,4,4,5-Tetramethylisopyrazol und Cyclopentadien gezeigt, tritt unter Protonenkatalyse bis zu einem Gleichgewicht auch Cycloreversion ein<sup>8)</sup>. Diese Retro-Diels-Alder-Reaktion sollte bei **8** quantitativ verlaufen, da mit der Bildung von Pyridazin (**9**) die Dienkomponente **6** bzw. **7** irreversibel zerstört wird. Tatsächlich sind nach zehnstündigem Erhitzen in Eisessig 53% **9** zu fassen. Ganz ähnlich verläuft die Reaktion in Chloroform/Trifluoressigsäure (56% **9**), wobei anwesendes Maleinsäureanhydrid (**10**) zugleich 66% des erwarteten Cyclopentadiens als Addukt **11** abfängt. Auch hier scheidet eine reine thermische Reaktion aus, da **8** erst bei 191 °C unzerstört schmilzt und bei dreitägigem Erhitzen in säurefreiem Chloroform unverändert bleibt.

#### 2.1.2. Katalytische Hydrierung von 8

Von Dicyclopentadien ist bekannt, daß die „Norbornendoppelbindung“ des Moleküls reaktiver ist als die „Cyclopentendoppelbindung“ und sich z. B. selektiv katalytisch hydrieren läßt<sup>17)</sup>. Ganz entsprechend kann man die katalytische Hydrierung von **8** auf der Stufe **13** aufhalten, die wiederum glatt zum Tetrahydroderivat **14** hydrierbar ist<sup>1)</sup>. **14** entsteht bequemer aus **8** durch Hydrierung mit zwei Äquivalenten Wasserstoff. Die Azogruppe wird nicht reduziert. Hierzu müßten, wie bei anderen bicyclischen Azoverbindungen auch<sup>18)</sup>, höhere Drücke angewandt werden.

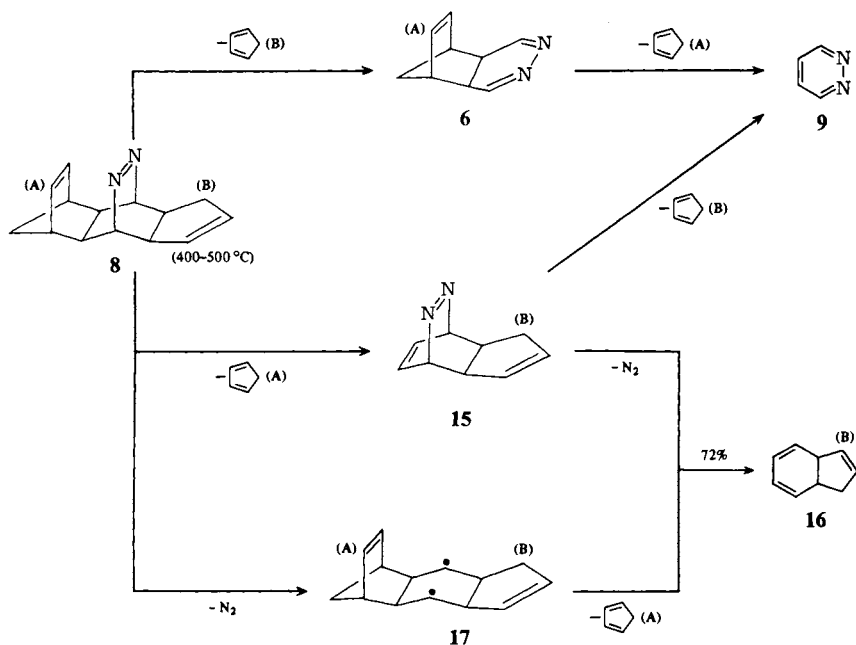


Bequemer läßt sich **13** gewinnen, wenn man das Acetal **3** zunächst zu **12** hydriert, daraus das entsprechende Azin gewinnt und dieses mit Cyclopentadien umsetzt<sup>1)</sup>.

#### 2.1.3. Thermolyse von 8

Bei 400–500 °C zerfällt **8** in ganz anderer Weise als bei der Retro-dien-Reaktion. Unter Stickstoff- und Cyclopentadienabspaltung tritt als Hauptprodukt das bekannte Dihydroinden **16** auf, das durch sein Addukt mit Maleinsäureanhydrid charakterisiert wird<sup>19)</sup>.

Vorwiegend wird also der A-Teil aus **8** abgespalten. Ob dabei unter doppelter Retrodienreaktion der Weg **8** → **15** → **16** beschriftet wird, oder ob unter Stickstoff-Eliminierung **16** über das Diradikal **17** entsteht, ist bisher nicht geklärt. Desgleichen ist offen, ob das in geringen Mengen anfallende Pyridazin (**9**) aus **15** hervorgeht oder ob **8** zunächst den B-Teil verliert, so daß **6** zur Quelle von **9** wird.




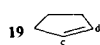
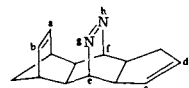
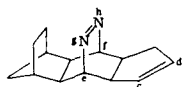
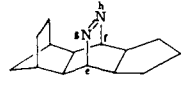
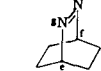
Der wichtigste chemische Strukturbeweis für **8**, die glatte [2 + 2]-Photocycloaddition, findet sich bei einer Reihe ähnlich gebauter Azoverbindungen. Ihre Behandlung bleibt daher der nachfolgenden Mitteilung<sup>7)</sup> vorbehalten.

## 2.2. Spektroskopische Daten von **8**, **13** und **14**

In einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **8** erscheinen bei 400 MHz alle erwarteten Protonensignale getrennt, so daß sie sich (z. T. nach Entkopplung) eindeutig zuordnen lassen<sup>20)</sup>. Bei 90 MHz hingegen fallen die Signale der beiden unterschiedlichen Olefineinheiten fast zusammen, so daß auf deuteriertes Benzol oder Aceton ausgewichen werden muß. Wie man aus Tab. 1 ersieht, bewirkt der Anisotropieeffekt der Azogruppe in **8** eine Hochfeldverschiebung der a, b-Protonensignale um 0.5 ppm im Vergleich zu Norbornen (**18**), während der Effekt auf die c, d-Protonen nur noch  $\approx 0.1$  ppm beträgt. Dagegen unterscheiden sich die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Signale kaum. Die Signale e und f liegen im typischen Bereich für Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu einer Azogruppe<sup>1,24)</sup>. Sie unterscheiden sich in **8**, **13** und **14** – ebenso wie die  $^{13}\text{C}$ -Signale – kaum von dem des Grundgerüsts **20**<sup>25)</sup>.

Dagegen macht sich die Angliederung zweier Ringe an **20** beim Übergang zu **13** und **14** auf den  $n-\pi^*$ -Übergang der Azogruppe deutlich bemerkbar: Zur bathochromen Ver-

Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **8**, **13** und **14**, verglichen mit denen des Norbornens (**18**), Cyclopentens (**19**) und 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens (**20**)

		<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ ppm)	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ ppm)	UV (Hexan) (nm (ε))
	ab	cd	ef	gh
<b>18</b>		5.95 <sup>21)</sup>	5.60 <sup>21)</sup>	—
<b>19</b>		135.5 <sup>22)</sup>	136.7 <sup>22)</sup>	—
<b>8</b> <sup>1)</sup>		5.40–5.60	5.15–5.30	396 (126)
	132.3/132.5	129.6/132.0	67.7/69.6	
<b>13</b> <sup>1)</sup>		—	5.40–5.60	381 (155)
		130.1/132.3	5.20–5.35	67.9/69.9
<b>14</b> <sup>1)</sup>		—	—	384 (164)
		—	5.15	69.3
<b>20</b>		—	—	378 (188) <sup>23)</sup>
		—	4.85–5.00	60.95

schiebung von 3–6 nm gesellt sich eine deutliche Abnahme des Extinktionskoeffizienten, der schon auf geringe geometrische Änderungen an der starren *cis*-Azobrücke empfindlich reagiert<sup>25)</sup>. Der unerwartet starke bathochrome Effekt von 15 nm in **8**, verglichen mit **13**, kommt offenbar einer transannularen Wechselwirkung der beiden  $\pi$ -Systeme zu, die zu einer Absenkung der  $\pi^*$ -Energie führt, und zwar laut Röntgenstrukturanalyse<sup>5)</sup> über den relativ großen C=C/N=N-Abstand von 291 pm (berechnet 291 pm<sup>5)</sup>). Durch Hydrierung beider Doppelbindungen zu **14** ändert sich die Raumstruktur erwartungsgemäß nur gering. So steigt z. B. der Abstand CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>/N=N nach einer MNDO-Berechnung auf 321 pm an<sup>5)</sup>.

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

Allgemeine Angaben zu verwendeten Geräten, Solventien usw. vgl. Lit.<sup>1)</sup>.

### 1. Umsetzung des Acetals **3** mit Hydrazin

a) Zum Trimeren (*c-4a, c-7a, c-11a, c-14a, c-18a, c-21a*)-1,4a,4b,7a,8,11a,11b,14a,15,18a,18b,21a-Dodecahydro-*r-1, c-4 : c-8, c-11 : c-15, c-18*-trimethano-4H,11H,18H-[1,3,5]triazino[2,1-a:4,3-a':6,5-a'']trispthalazin (**6<sub>T</sub>**): 10.0 g (51.0 mmol) **3** werden in 150 ml 1proz. Essigsäure erhitzt, bis eine homogene gelbe Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf 0°C werden 5.00 g (80.0 mmol) 80proz. Hydrazinhydratlösung zugesetzt, und 3 h wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird getrocknet (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 6.40 g (88%), Schmp.

220 °C (Zers.). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1625 cm<sup>-1</sup> (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35–1.45 (bs; 6H), 2.40–3.40 (m; 15H), 6.00–6.10 (m; 6H), 6.85–6.95 (d, *J* = 2.1 Hz; 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.5, 42.5, 45.3, 46.9, 49.2, 78.8, 134.3, 136.5, 147.4. – MS (70 eV): *m/e* = 438 (5%), 372, 168, 80, 66.

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub> (438.6) Ber. C 73.94 H 6.89 N 19.16 Gef. C 73.66 H 6.96 N 18.97

b) *Zu der Azoverbindung (t-3a,t-4a,t-8a,t-9a)-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-Octahydro-r-4,c-9-azo-t-5,t-8-methano-1H-cyclopenta[b]naphthalin (8)*: 13.1 g (67.0 mmol) **3** werden in 200 ml 3proz. Essigsäure erhitzt, bis eine homogene gelbe Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf 0 °C setzt man 5.13 g (75.0 mmol) Hydrazinhydrochlorid zu und rührt noch 3 h bei 0–10 °C; anschließend wird mit 2 N NaOH neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wird unter Lichtausschluß getrocknet (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und extraktiv aus Cyclohexan umkristallisiert (Zusatz von neutralem Aluminiumoxid und Aktivkohle in die Extraktionshülse). Ausb. 5.75 g (81%), Schmp. 191–192 °C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3050, 2970, 2930, 2870, 1456, 1451 cm<sup>-1</sup>. – UV (Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 396 nm (126). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20–1.40 (mc; 2H), 2.00–3.10 (m; 8H), 5.15–5.30 (m; 2H), 5.40–5.55 (m; 4H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 36.9, 39.3, 39.4, 40.3, 45.6, 51.3, 52.3, 67.7, 69.6, 129.6, 132.0, 132.2, 132.3. – MS (70 eV): *m/e* = 212 (60%), 185 (64), 117 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (212.3) Ber. C 79.21 H 7.59 N 13.19 Gef. C 79.01 H 7.70 N 13.21

2. *Isolierung von Pyridazin (9) aus der Reaktionslösung von 8*: Ansatzgröße: 20 mmol. Das Filtrat aus der Darstellung von **8** wird mit 2 N HCl auf pH 3 eingestellt und mit 30 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Einengen der wäßrigen Phase auf 2–3 ml gibt man verd. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zu. Anschließend wird 3 d mit Ether extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben 850 mg eines braunen Öls zurück, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt wird (110–140 °C/14 Torr); man erhält 770 mg (96%) **9** als gelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.50 (mc; 2H), 9.25 (mc; 2H) (vgl. Lit.<sup>26</sup>). – Schmp. des Pikrates: 167–168 °C (Wasser) (Lit.<sup>27</sup>): 169 °C).

3. *Synthese des Trimeren 6<sub>Tr</sub> in Dichlormethan*: 3.00 g (15.3 mmol) Acetal **3** werden in 40 ml 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kurz erhitzt, bis eine gelbe Lösung entsteht, die mit Natriumchlorid gesättigt und zur Entfernung etwaiger polymerer Verunreinigungen filtriert wird. Nach Abkühlen wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und die organische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Lösung des Dialdehyds **5** wird dann erneut mit ca. 5 g Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend werden bei 0 °C 1.50 g (30.0 mmol) 100proz. Hydrazinhydrat zügig zugetropft, wobei die gelbe Farbe des Reaktionsansatzes etwas verblaßt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 1.80 g (81%) **6<sub>Tr</sub>**.

#### 4. Reaktionen des Trimeren 6<sub>Tr</sub>

a) *Spaltung mit Trifluoressigsäure*: Die Lösung von 200 mg (0.46 mmol) **6<sub>Tr</sub>** in 5 ml Dichlormethan wird mit 52 mg (0.46 mmol) Trifluoressigsäure in 2 ml Dichlormethan versetzt und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende hellbraune Rückstand wird mehrmals mit heißem Cyclohexan digeriert und vom braunen öligen Bodenkörper dekantiert. Aus den vereinigten Cyclohexan-Phasen erhält man nach Einengen 90 mg (65%) farblose Kristalle, deren Schmp. (191–192 °C) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit **8** übereinstimmen.

b) *Spaltung in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid*: Die Lösung von 220 mg (0.50 mmol) **6<sub>Tr</sub>** in 15 ml Dichlormethan wird mit 150 mg (1.53 mmol) Maleinsäureanhydrid und, nach dessen Lösung, mit 100 mg (0.88 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 d bei Raumtemp. stehengelassen; dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Der braune Rückstand wird in ca. 2 ml heißem Essigsäure-ethylester gelöst und die Lösung mit 4 ml Petrolether (50–70 °C) versetzt. Vom entstandenen braunen Öl wird dekantiert und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation weiter mit heißem Petrolether (50–70 °C) versetzt und anschließend abgekühlt. Man

erhält 60 mg (25%) **11** als farblose Kristalle vom Schmp. 160–161 °C. Der Misch.-Schmp. mit reinem **11** (Schmp. 164–165 °C, Ligroin)<sup>28</sup> beträgt 162–163 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.50–1.90 (mc; 2H, Methanobrücke), 3.45–3.80 (m; 4H, Brückenköpfe), 6.10–6.30 (m; 2H, Olefine)<sup>29</sup>.

c) *Spaltung in Gegenwart eines Überschusses Cyclopentadien*: Die Lösung von 220 mg (0.50 mmol) **6<sub>Tr</sub>** in 10 ml Dichlormethan wird mit 8 ml frisch destilliertem Cyclopentadien und 150 mg (1.32 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 15 h bei 5 °C stehengelassen. Nach Zusatz von ca. 50 ml Dichlormethan wird zweimal mit halbgesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende hellbraune Rückstand wird mit wenig eiskaltem Petrolether (30–50 °C) gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 190 mg (60%) farblose Kristalle, deren Schmp. (191–192 °C) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem von **8** übereinstimmen.

d) *Spaltung in Gegenwart von Hexadeuteriocyclopentadien*: (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)-*1,1,2,3,3a,9a-Hexadeuterio-4,4a,5,8,8a,9-hexahydro-r-4,c-9-azo-t-5,t-8-methano-1H-cyclopenta[b]naphthalin* ([D<sub>6</sub>]-**8**): In Anlehnung an das Verfahren von Anderson<sup>16</sup> werden 18.4 g (0.80 mol) Natrium in 200 ml Deuteriumoxid (Merck, 99.8proz.) unter Stickstoff aufgelöst. Dazu werden 7 ml frisch destilliertes Cyclopentadien gegeben und das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Der Ansatz wird mit 25 ml CDCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt und die organische Phase zum Trocknen zweimal mit Stickstoff durch ca. 3 g Kaliumcarbonat gepreßt. Zu der klaren Lösung werden 250 mg (0.57 mmol) **6<sub>Tr</sub>** und 130 mg (1.15 mmol) Deuteriotrifluoressigsäure gegeben; der Ansatz wird 2 d bei 5 °C stehengelassen. Nach Zusatz von ca. 50 ml Dichlormethan wird zweimal mit halbgesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) der organischen Phase und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner Rückstand, der aus Cyclohexan umkristallisiert wird. Man erhält 260 mg (70%) [D<sub>6</sub>]-**8** als farblose Kristalle, die nach Sublimation (130 °C/0.02 Torr) bei 174–175 °C schmelzen. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3060, 2970, 2870, 2260, 2190, 2100, 1450 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10–1.45 (m; 2H), 2.25–2.40 (bs; 2H), 2.65–2.80 (bs; 2H), 5.10–5.25 (2 s; 2H), 5.40–5.50 (mc; 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 218 (6%), 190 (4), 124 (100).

e) *Spaltung in Gegenwart von Norbornen*: Die Lösung von 200 mg (0.46 mmol) **6<sub>Tr</sub>** in 4 ml Dichlormethan wird mit 940 mg (10.0 mmol) Norbornen in 2 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend wird mit 150 mg (1.38 mmol) Trifluoressigsäure angesäuert und 15 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abziehen von Dichlormethan und Norbornen verbleibt ein brauner Rückstand, der wie in 4a) aufgearbeitet wird. Man erhält 82 mg (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 190–191 °C (Cyclohexan). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmt mit dem von **8** überein.

f) *Spaltung in Gegenwart von Cyclopenten*: Durchführung, Ansatzgröße und Aufarbeitung wie bei 4e) mit 2.20 g (31.0 mmol) Cyclopenten. Man erhält 80 mg (58%) farblose Kristalle, die im Schmp. (190–191 °C) und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem von **8** übereinstimmen.

### 5. Reaktionen der Azoverbindung **8**

a) *Verhalten in Essigsäure*: Die Lösung von 200 mg (0.94 mmol) **8** in 15 ml Essigsäure wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit konz. Natronlauge auf pH 10–11 gebracht und filtriert. Das Filtrat wird mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Das nach Trocknen (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) der organischen Phase und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende braune Öl wird mehrmals mit heißem Cyclohexan behandelt. Nach Einengen erhält man aus diesen Lösungen 10 mg (5%) **8** zurück. Der ölige Rückstand wird im Kugelrohrföfen bei 70 °C/0.02 Torr destilliert, wobei man 40 mg (0.50 mmol) (53%) Pyridazin (**9**) erhält.

b) *Reaktion mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid*: Die Lösung von 380 mg (1.80 mmol) **8**, 380 mg (3.87 mmol) Maleinsäureanhydrid und 1 ml Trifluoressigsäure in



10 ml Chloroform wird unter Stickstoff 3 d zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 ml Dichlormethan und ca. 2 g Kaliumcarbonat zugesetzt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, aus dem man durch mehrmaliges Behandeln mit heißem Petrolether (70–90 °C) 390 mg (66%) des Addukts **11** isolieren kann<sup>28,29</sup>. Der Rückstand liefert nach Destillation (160 °C/15 Torr) 80 mg (56%) Pyridazin (**9**).

c) *Erhitzen in Chloroform*: Die Lösung von 200 mg (0.94 mmol) **8** in 10 ml Chloroform wird in Gegenwart von 500 mg Kaliumcarbonat unter Stickstoff 3 d zum Sieden erhitzt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels konnten 195 mg (98%) **8** zurückgewonnen werden.

d) *Hydrierung mit 0.95 Äquivalenten Wasserstoff*: 500 mg (2.30 mmol) **8** werden in 100 ml Ethanol mit 60 mg Palladium auf Aktivkohle (5%, Degussa Typ E10N) bei Normaldruck und Raumtemp. in einer Schüttelzelle bis zur Aufnahme von 0.95 Äquivalenten (2.20 mmol) Wasserstoff hydriert. Der nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 400 mg (85%) **13** als farblose Kristalle, die sich ab 215 °C zersetzen<sup>1)</sup>.

e) *Hydrierung mit 2 Äquivalenten Wasserstoff*: 1.02 g (4.81 mmol) **8** in 80 ml Ethanol werden in Gegenwart von 100 mg Pd/C (10%, Merck) bis zur Aufnahme von 2 Äquivalenten Wasserstoff (215 ml) bei Raumtemp. und Normaldruck in einer Schüttelzelle hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators werden 997 mg (96%) **14** als farblose Blättchen vom Schmp. 221–223 °C (Cyclohexan) isoliert<sup>1)</sup>.

f) *Thermolyse von 8*: 500 mg (2.35 mmol) **8** werden in der Apparatur (Abb. 1) thermolysiert.

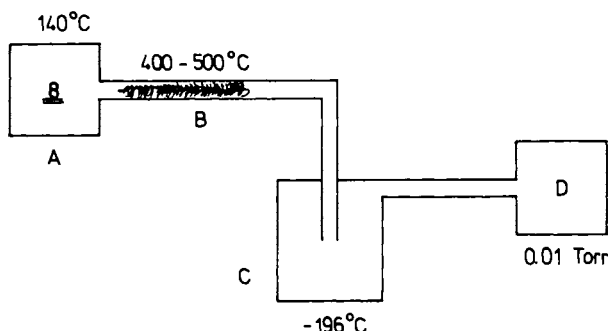


Abb. 1. Apparatur für die Thermolyse von **8**

Die Substanz **8** wird im Kolben A auf 140 °C erhitzt und sublimiert bei 0.01 Torr (Ölpumpe D) durch das auf 400–500 °C erhitzte, mit Glaswolle gefüllte Quarzrohr B (Länge 30 cm, Querschnitt 1 cm; Rohr und Glaswolle wurden zuvor mit wässriger Kalilauge behandelt, um Säurespuren zu entfernen). Das Produkt wird in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage C aufgefangen. Cyclopentadien wird bei 0 °C im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert (50 °C/2 Torr). Man erhält 200 mg (72%) **16** als schwach gelbes Öl. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3060, 3030, 2910, 2850, 1635–1610 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10–3.80 (m; 4H), 5.50–6.05 (m; 6H)<sup>19a)</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.83, 42.07, 43.89, 120.78, 120.85, 126.11, 130.01, 130.37, 132.15. – MS (70 eV): m/e = 118 (57%), 117 (100). – Schmp. des Maleinsäureanhydridaddukts von **16**: 142–143 °C (Ligroin/Essigester) (Lit.<sup>19b)</sup> 144 °C).

- 1) II. Mittel.: S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117**, 534 (1984).
- 2) Vorläufige Mittel.: W. Berning und S. Hünig, Angew. Chem. **89**, 825 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 777 (1977).
- 3) Aus der Dissertation W. Berning, Univ. Würzburg 1977.
- 4) Aus der Dissertation F. Prokschy, Univ. Würzburg 1982.
- 5) B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig, H.-D. Martin und F. Prokschy, Chem. Ber. **114**, 423 (1981).
- 6) Vgl. Lit.<sup>4)</sup> und V. Mittel.: S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117**, im Druck; Diplomarbeit M. Schmitt, Univ. Würzburg 1983; S. Hünig und M. Schmitt, Tetrahedron Lett. **1984**, eingereicht.
- 7) Vgl. Lit.<sup>2,5)</sup> sowie L. A. Paquette, R. V. C. Carr, P. Charumilind und J. F. Blount, J. Org. Chem. **45**, 4922 (1980), und IV. Mittel.: B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117**, 1465 (1984), nachstehend.
- 8) I. Mittel.: K. Beck, A. Höhn, S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117**, 517 (1984).
- 9) K. Alder, W. Bentzig und E. Heimbach, Liebigs Ann. Chem. **638**, 187 (1960).
- 10) L. Rapoport, E. M. Smolin und A. Weisberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 13, S. 473, Interscience Publishers, New York 1959.
- 11) H. Kessler, H. Möhrle und G. Zimmermann, J. Org. Chem. **42**, 66 (1977).
- 12) Vgl. Lit.<sup>8)</sup>.
- 13) G. Maier und T. Sayrac, Chem. Ber. **101**, 1354 (1968).
- 14) J. Sauer und H. Wiest, Angew. Chem. **74**, 353 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 269 (1962).
- 15) Es bleibt unberücksichtigt, ob **5** (teilweise) als cyclisches Halbacetat vorliegt.
- 16) G. K. Anderson, R. J. Cross und I. G. Phillips, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 709.
- 17) K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **485**, 223 (1931).
- 18) M. L. Heyman und J. P. Snyder, Tetrahedron Lett. **1973**, 2859; J. Lehmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/1c, S. 482, Thieme, Stuttgart 1980.
- 19) <sup>19a)</sup> J. E. Baldwin, A. Andrist und R. K. Pinschmidt, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5845 (1972). – <sup>19b)</sup> K. Alder und F. H. Flock, Chem. Ber. **87**, 1916 (1954).
- 20) Wir danken Prof. Dr. H. Günther, Siegen, für die Aufnahme des Spektrums und Zuordnung der Signale.
- 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) R. J. Boyd, J. C. Bünzli, J. P. Snyder und M. L. Heyman, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6473 (1973).
- 24) A. A. R. Harper und J. Vaughan in: S. Patai, The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups, S. 243, J. Wiley and Sons, New York 1975; W. Adam, L. A. Arias und O. De Lucchi, Synthesis **1981**, 543, und dort zitierte Literatur.
- 25) Vgl. auch Lit.<sup>1,8)</sup>.
- 26) J. A. Elvidge, G. T. Newbold, I. R. Senciall und T. G. Symes, J. Chem. Soc. **1964**, 4157.
- 27) D'Ans, Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., Bd. II, Springer, Berlin 1964.
- 28) O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 111 (1928).
- 29) Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **11**: S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer, Integriertes Organisches Praktikum, S. 84, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

[222/83]