

Azobrücken aus Azinen, V¹⁾**[3 + 2]-Cycloadditionen zwischen parallelen C=C- und N-alkylierten N=N-Bindungen**Siegfried Hünig* und Frank Prokschy²⁾Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 16. August 1983

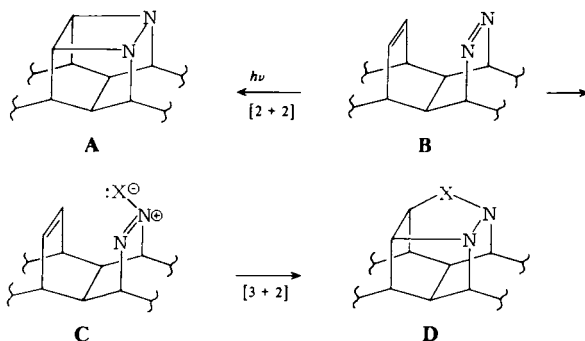
Die Alkylierung der Azogruppe führt bei Anwesenheit einer parallelen benachbarten Doppelbindung nicht zu den erwarteten Quartärsalzen vom Typ E, sondern in einer intramolekularen [3 + 2]-Cycloaddition direkt zu Pyrazolidinium-Salzen vom Typ I. Cycloaddukte aus verschiedenen Alkylierungsmitteln (13–17, 19–21, 23–25) belegen den breiten Gültigkeitsbereich dieser von nicht aktivierten Additionspartnern bisher unbekanntem Reaktion. Die erforderliche Deprotonierung der Alkylgruppe muß durch die benachbarte Doppelbindung drastisch erleichtert werden, da bei ihrer Abwesenheit kein H/D-Austausch beobachtet wird.

Azo Bridges from Azines, V¹⁾**[3 + 2] Cycloadditions Between Parallel C=C and N-Alkylated N=N Bonds**

In the presence of parallel neighbouring double bonds alkylation of azo groups does not yield the expected quaternary salts of type E. Instead pyrazolidinium salts of type I are formed by intramolecular [3 + 2] cycloaddition. Cycloadducts from different ring systems and alkylating agents (13–17, 19–21, 23–25) demonstrate the broad scope of this reaction so far unknown for non-activated components. The requisite deprotonation of the N-alkyl group is supposed to be drastically enhanced by the double bond because in case of its absence no H/D exchange is observed.

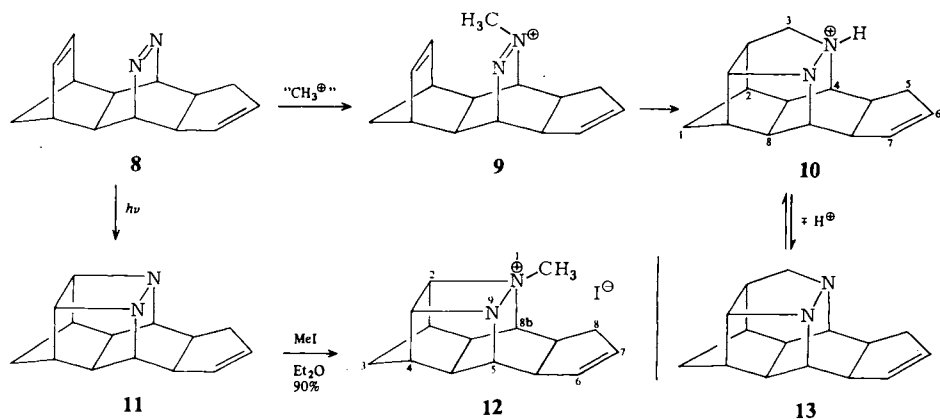
1. Einführung und Zielsetzung

In den Mitteilungen I–III dieser Reihe³⁾ haben wir ein Syntheseprinzip beschrieben, nach dem u. a. starre Moleküle mit benachbart parallelen C=C- und N=N-Bindungen vom Typ B darstell-



2.2. Die Folgereaktion

Setzt man statt **5** das verwandte System **8** ein, so verläuft die Alkylierung äußerlich in gleicher Weise zu einem von der 1:1-Stöchiometrie geforderten Salz. Diesem fehlt jedoch z. B. nach Methylierung das für **4** und **6** charakteristische Methylsingulett bei $\delta = 4.0 - 5.0$. Außerdem werden im olefinischen Bereich nur zwei Protonen angezeigt. Wegen des Fehlens eines *N*-Methylsignals scheidet auch das isomere Salz **12** (NCH_3 , $\delta = 3.60$) aus, das über **8** \rightarrow **11**¹⁾ \rightarrow **12** synthetisiert wurde. Aufgrund weiterer Daten (s. u.) und dem Befund, daß sich aus dem Salz momentan *reversibel* eine Base bildet, muß dem isolierten Produkt die Struktur **10** zukommen, der Base Struktur **13**. Es muß sich also das zweifellos zuerst entstandene Kation **9** sehr rasch in **10** umgewandelt haben.



Diese und die noch zu besprechenden analogen Produkte bestehen hinsichtlich der „Cyclopenten-Doppelbindung“ aus zwei Isomeren (z. B. **13a** und **13b**), obwohl im Text nur eine Formel abgebildet wird.

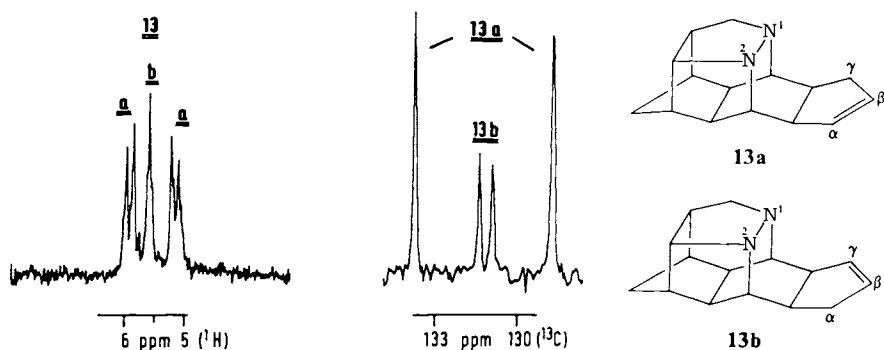


Abb. 1. 90-MHz- 1H - und 22.6-MHz- ^{13}C -NMR-Signale der olefinischen Atome in **13a** und **13b** ($CDCl_3$, TMS)

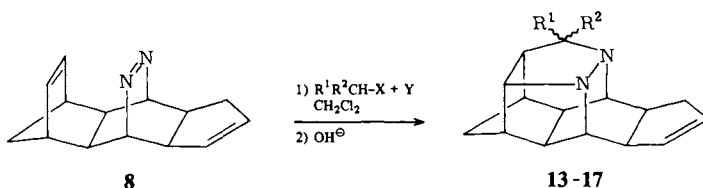
Die Isomeren liegen laut Abb. 1 im Verhältnis **13a**:**13b** \approx 2:1 vor. Wie man am Modell erkennt, ist der Abstand $N^1 - C^\gamma$ in **13b** geringer als $N^2 - C^\alpha$ in **13a**. Letzterer

entspricht aber weitgehend den Abständen in **11**, so daß das dort beobachtete Aufspaltungsmuster ($^1\text{H-NMR}$) und die chemische Verschiebung ($^{13}\text{C-NMR}$) zur Identifizierung von **13a** herangezogen werden können. Die restlichen Signale kommen damit **13b** zu. Die gleiche Intensitätsverteilung in beiden Spektren (Abb. 1) stützt diese Zuordnung.

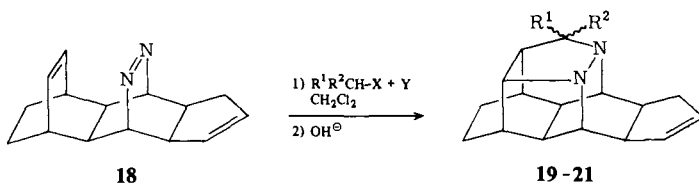
Methyliert man statt **8** die Verbindung **7** mit hydrierter Norbornendoppelbindung, so entsteht das stabile **7a/7b**. Dieses liegt ebenfalls als ein 2:1-Isomergemisch **7a/7b** vor. Vermutlich gelten die gleichen Zuordnungen wie für **13a/13b**, denn die Nichtäquivalenz der N-Atome bei der Alkylierung kann nur durch die Cyclopenten-Doppelbindung hervorgerufen werden. Erwartungsgemäß wird das Gemisch der Isomeren **13a/13b** (und analoge Gemische) zum gleichen Dihydroderivat **13/2H** hydriert.

2.3. Einsatz verschiedener Alkylreste und C=C/N=N-Systeme

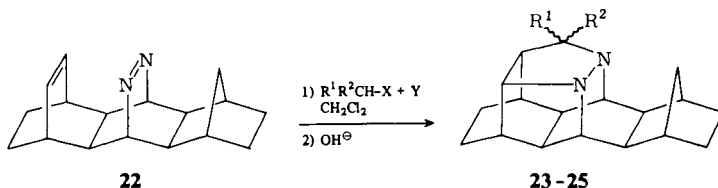
Alkylierung und ringschließende Umlagerung scheint eine breit anwendbare Reaktion zu sein, wie die Beispiele **13–17**, **19–21** und **23–25** zeigen (nicht optimierte Versuche). Auch Verzweigungen in der Alkylgruppe (*i*-Propyl, Diphenylmethyl) stören den Reaktionsverlauf nicht. Beim Einsatz von Alkylhalogeniden läßt sich Silber-tetrafluorborat ohne Verluste durch Silbernitrat ersetzen.



	R ¹	R ²	X + Y	% Ausb.
13	H	H	(CH ₃) ₂ OBF ₄	78%
14	H	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ OBF ₄	57%
15	CH ₃	CH ₃	I + AgBF ₄	13%
16	H	C ₆ H ₅	Br + AgNO ₃	60%
17	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br + AgNO ₃	27%



	R ¹	R ²	X + Y	% Ausb.
19	H	H	(CH ₃) ₂ OBF ₄	67%
20	H	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ OBF ₄	37%
21	CH ₃	CH ₃	I + AgBF ₄	30%



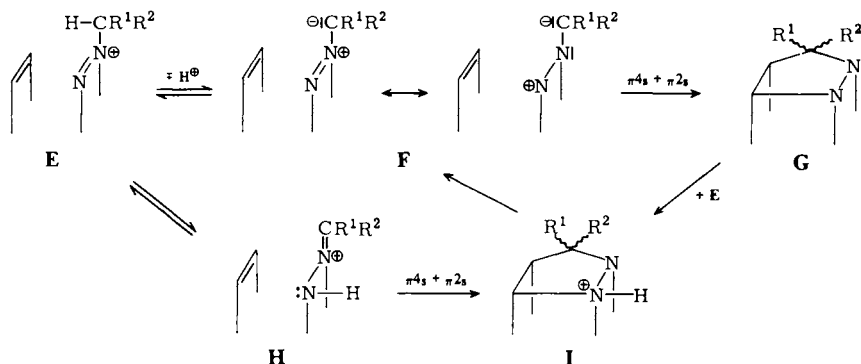
	R ¹	R ²	X + Y	% Ausb.
23	H	H	(CH ₃) ₂ OBF ₄	62%
24	H	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ OBF ₄	73%
25	CH ₃	CH ₃	I + AgNO ₃	31%

Die glatte Übertragbarkeit dieser [3 + 2]-Cycloaddition vom System **8** auf **18** und **22** beweist, daß die gespannte Norbornen-Doppelbindung in **8** keine Voraussetzung für den Ringschluß ist. Das System **22** bietet den Vorteil, daß die durch den Cyclopentenrest in **8** und **18** bedingte Isomerie der Produkte ausgeschaltet ist. Bei Verbindungen mit R¹ ≠ R² erhält man erwartungsgemäß Diastereomergemische (¹H-NMR).

3. Zum Chemismus der Reaktion

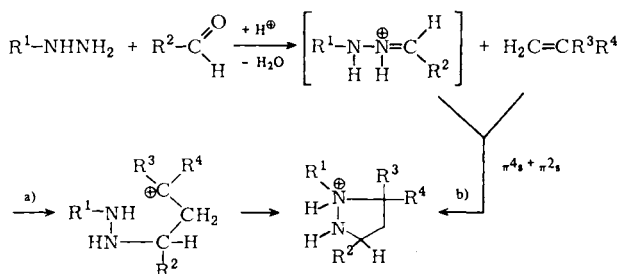
Bis zum Vorliegen eines gegenteiligen Beweises halten wir für die besprochene [3 + 2]-Cycloaddition eine konzertierte [π_{4s} + π_{2s}]-Reaktion als wahrscheinlich. Zwei Varianten bieten sich an:

A) Das Quartärsalz vom Typ **E** verliert ein Proton zum 1,3-Dipol des Azomethins **F** (Spezialfall von **C**); dieser cycloaddiert an die C=C-Bindung zu dem Pyrazolidin **G** (Spezialfall von **D**). Dieses ist zweifellos stärker basisch als **F**, so daß **G** durch **E** zu **I** protoniert wird. Über eine minimale Anfangskonzentration an **F** kann also das gesamte **E** zu **I** abreagieren.



Danach stellen die Azomethine **F** die einfachsten bisher bekannten Vertreter dieser Klasse von 1,3-Dipolen dar, die *Huisgen*⁷⁾ 1960 erstmals beschrieb und die inzwischen eingehend studiert wurden⁸⁾. Normalerweise sind diese 1,3-Dipole durch Elektronen-acceptoren stabilisiert.

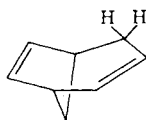
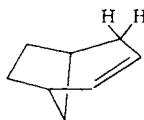
B) Denkbar ist auch eine $[3^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition⁹⁾. Danach müßte das Azo-Kation **E** mit dem Hydrazonium-Kation **H** im Gleichgewicht stehen¹⁰⁾, das sich wiederum als 4π -Komponente an die $C=C$ -Bindung cycloaddiert. (Pyrazolidinsynthesen mit Hydrazonium-Ionen hat bereits *Hesse*¹¹⁾ beschrieben. Sie entstehen intermediär aus monosubstituierten Hydrazinen und Aldehyden im sauren Medium, in dem sie mit dem Alken zum Heterocyclus weiterreagieren. Gegenüber dem vermuteten Zweistufenweg a)¹¹⁾ wird nach neueren Untersuchungen¹²⁾ einer konzertierten Cycloaddition nach Weg b) der Vorzug gegeben, zumal auch das elektronenarme Acrylnitril die Rolle der 2π -Komponente übernehmen kann.



Da die Methylierung von **8** auch in Gegenwart von zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure, wenn auch langsamer, abläuft und nicht zum Quartärsalz **9**, sondern direkt zum Cycloaddukt **10** führt, gewinnt Weg B) zunächst an Wahrscheinlichkeit.

Beide Wege setzen die Deprotonierung der *N*-Methylgruppe in **9** voraus, die auch dann zu erwarten ist, wenn die benachbarte Doppelbindung fehlt. Die Modelle **4** ($R = CH_3$, $Y = BF_4$) und **7a/7b** zeigen jedoch selbst nach Tagen in Gegenwart von Trifluoressigsäure, Trifluoressigsäure/Methanol oder Methanol (jeweils deuteriert) keine Deuterierung der *N*-Methylgruppe¹³⁾!

Man muß daher annehmen, daß eine parallel benachbarte Doppelbindung die Acidität der *N*-Methylprotonen stark erhöht und die Deprotonierung sogleich zum Übergangszustand der Cycloaddition führt. Tatsächlich kennt man einen vergleichbaren Fall: Die Acidität der allylischen Protonen in **26** übertrifft diejenigen von **27** um den Faktor 30000¹⁴⁾.

**26****27**

Vor diesem Hintergrund wird verständlich, daß Versuche, mit **4** ($R = CH_3$, $Y = BF_4$) und elektronenreichen (Norbornen) oder elektronenarmen (Maleinsäureanhydrid, 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion) Dipolarophilen eine intermolekulare $[3 + 2]$ -Cycloaddition zu erzwingen, bisher fehlgeschlagen sind.

4. Ausblick

Die beschriebene, überraschend leichte und glatte [3 + 2]-Cycloaddition fordert dazu heraus, wie einleitend bemerkt, auch andere 2π -Komponenten in das System paralleler C = C- und N = N-Bindungen einzuführen, mit denen formal [2 + 2 + 1]- und [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen erzielt werden können. Wegen der günstigen, intramolekularen Anordnung der Partner dürften sich auch solche Ringe aufbauen lassen, die im intermolekularen Bereich keine Parallele haben. In dieser Richtung laufen z. Z. unsere Versuche. Mit Azoxyverbindungen vom Typ C (X = O) scheinen sich erste Erfolge einzustellen¹⁵⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Fritz Thyssen Stiftung* 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.^{3c)}.

A) Alkylierungen der Verbindungen 5, 7, 8 und 11

1) Synthese von 6a, 6b und 7a/7b

Man tropft bei Raumtemp. eine Lösung der Azoverbindung in 20 ml Dichlormethan zu dem Oxoniumsalz, läßt 1 h rühren und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.

a) (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)-Dodecahydro-10-methyl-r-4,c-9-azo-t-5,t-8-methano-1H-cyclopenta[*b*]naphthalin-10-ium-tetrafluoroborat (6a): 222 mg (1.50 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, 324 mg (1.50 mmol) 5: 470 mg (100%) 6a als schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 180–181 °C.

b) (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)-10-Ethyl-dodecahydro-r-4,c-9-azo-t-5,t-8-methano-1H-cyclopenta[*b*]naphthalin-10-ium-tetrafluoroborat (6b): 190 mg (1.00 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat, 216 mg (1.00 mmol) 5: 330 mg (100%) 6b als schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 140–141 °C.

c) (*t-3a,t-4a,t-8a,t-9a*)- $\Delta^{2(3)}$ -Decahydro-10-methyl-r-4,c-9-azo-t-5,t-8-methanocyclopenta[*b*]naphthalin-10-ium-tetrafluoroborat (7a/7b): 210 mg (1.40 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, 300 mg (1.40 mmol) 7: 390 mg (88%) 7a/7b (nach Waschen mit Ether) als schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 160–161 °C.

2) a) Methylierung von 8: (*c-4a,c-7a*)- Δ^6 -Dodecahydro-r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno-[6,1,2-*bcd*]-as-indacen-hydrotetrafluoroborat (10): Zu 350 mg (2.36 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat wird eine Lösung von 500 mg (2.36 mmol) 8 in 15 ml Dichlormethan getropft, 1 h bei Raumtemp. gerührt und die Lösung filtriert. Zum Filtrat werden langsam 50 ml Ether getropft, der ausgefallenen Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Man erhält 650 mg (87%) 10 als farblose Kristalle vom Schmp. 112–113 °C.

b) Deprotonierung von 10: 450 mg (1.43 mmol) 10 in 50 ml Dichlormethan werden mit 30 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 30 ml Dichlormethan gewaschen und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (K₂CO₃). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes (100 °C/0.01 Torr) erhält man 290 mg (91%) 13 als farblose Kristalle vom Schmp. 85–86 °C.

3) Methylierung von 11: (*t-5a,t-8a*)- Δ^6 -Dodecahydro-1-methyl-r-1,c-5,c-2,c-4-(nitriometheno)-2H-dicyclopent[*cd,g*]indol-1-ium-iodid (12): Zu 180 mg (0.85 mmol) 11¹⁾ in 30 ml Ether werden

Tab. 1. Spektroskopische und analytische Daten der neu dargestellten Verbindungen

Verb.	IR (CCl ₄) [cm ⁻¹]	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
6a	(KBr) 3040, 2950, 2870, 1485, 1465, 1430, 1410, 1100–1000	0.25–1.00 (m; 2H), 1.10–2.25 (m; 10H), 2.30–2.50 (m; 1H), 2.50–2.70 (m; 1H), 2.80–3.20 (m; 4H), 4.80–4.90 (s; 3H), 5.70–5.80 (s; 1H), 5.85–5.95 (s; 1H)	–	–	C ₁₅ H ₂₃ BF ₄ N ₂ (318.2) Ber. 56.63 7.29 8.80 Gef. 56.55 7.02 8.59
6b	(KBr) 2940, 2865, 1475, 1445, 1285, 1130–1030	0.20–0.70 (m; 2H), 1.00–2.25 (m; 13H), 2.30–2.50 (m; 1H), 2.50–2.65 (m; 1H), 2.75–2.85 (m; 2H), 2.85–3.10 (m; 2H), 4.50–5.65 (mc; 2H), 5.65–5.75 (s; 1H), 5.90–6.00 (s; 1H)	–	–	C ₁₆ H ₂₅ BF ₄ N ₂ (332.2) Ber. 57.85 7.59 8.43 Gef. 57.52 7.37 8.28
7a/7b	(KBr) 3060, 2950, 2880, 1580, 1480, 1460, 1450, 1180–1000	0.20–0.95 (m; 2H), 1.25–3.50 (m; 11H), 3.85–4.00 (m; 1H), 4.50, 4.80 (2s; 3H), 5.55–6.20 (m; 4H)	–	–	C ₁₅ H ₂₁ BF ₄ N ₂ (316.2) Ber. 56.99 6.69 8.86 Gef. 57.23 6.80 8.63
10	(KBr) 3490, 3400, 3030, 2980, 2910, 2860, 1625, 1450, 1420, 1100–1000	1.50–1.95 (mc; 2H), 2.20–3.35 (m; 12H), 3.85–4.10 (m; 1H), 4.65–4.80 (mc; 1H), 5.50–6.10 (m; 2H), 6.10–6.90 (m; 1H)	–	–	C ₁₅ H ₁₉ BF ₄ N ₂ (314.1) Ber. 57.23 6.10 8.92 Gef. 56.94 6.14 8.88
12	(KBr) 3030, 2980, 2900, 2840, 1610, 1440	1.60–2.30 (mc; 2H), 2.35–3.45 (m; 9H), 3.60–3.70 (s; 3H), 4.50–4.75 (m; 2H), 5.15–5.35 (m; 1H), 5.75–6.20 (m; 2H)	–	–	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ I (354.2) Ber. 50.86 5.41 7.91 Gef. 50.65 5.54 7.65
13	3060, 2920, 2860, 1610, 1445, 1430	1.20–1.75 (mc; 2H), 1.85–3.15 (m; 13H), 3.55–3.70 (mc; 1H), 5.55–6.10 (m; 2H)	–	226 (100%)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ (226.3) Ber. 79.61 8.02 12.38 Gef. 79.91 7.77 11.94

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	IR (CCl ₄) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm]	¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ/ppm]	MS (70 eV) <i>m/e</i>	Summenformel (Molmasse) Analyse C H N
14	3060, 2980, 2940, 1630, 1460, 1440	1.00–1.15 (d, <i>J</i> = 14 Hz; 3H), 1.15–1.70 (mc; 2H), 1.85–3.05 (m; 12H), 3.55–3.85 (mc; 1H), 5.40–6.05 (m; 2H)	–	240 (100%), 225 (36%)	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.4) Ber. 79.96 8.39 11.65 Gef. 79.89 8.46 11.35
13/2H	2940, 2890, 2860, 1445, 1280	1.20–2.45 (m; 17H), 2.85–3.10 (m; 2H), 3.60–3.80 (mc; 1H)	27.27, 29.06, 30.15, 38.70, 39.12, 39.41, 40.25, 45.05, 45.47, 48.83, 55.27, 58.85, 59.32, 71.91	–	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ (228.3) Ber. 78.90 8.83 12.27 Gef. 79.06 8.91 11.88
14/2H	2960, 2860, 1470, 1450	1.00–1.15 (d, <i>J</i> = 14 Hz; 3H) 1.15–2.30 (m; 15H), 2.40–2.65 (m; 1H), 2.65–2.85 (q, <i>J</i> = 14 Hz; 1H), 2.85–3.00 (bs; 1H), 3.65–3.85 (mc; 1H)	–	242 (100%), 227 (91%)	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ (242.4) Ber. 79.29 9.15 11.56 Gef. 79.21 9.48 11.14
15	3060, 2960, 2880, 1625, 1470, 1450	1.00–1.20 (2s; 6H), 1.20–1.70 (mc; 2H), 1.70–3.05 (m; 11H), 3.60–3.85 (mc; 1H), 5.40–6.05 (m; 2H)	–	254 (78%), 239 (100%)	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ (254.4) Ber. 80.27 8.72 11.01 Gef. 80.13 8.89 11.27
16	3080, 3060, 3040, 2970, 2870, 1620, 1600, 1490, 1445	1.20–1.80 (mc; 2H), 2.00–3.10 (m; 11H), 3.20–3.50 (mc; 1H), 3.75–3.85 (bs; 1H), 5.50–6.10 (m; 2H), 7.05–7.50 (m; 5H)	–	302 (100%)	C ₃₁ H ₃₂ N ₂ (302.4) Ber. 83.40 7.33 9.26 Gef. 83.02 7.27 9.06
17	3080, 3060, 3020, 2960, 2940, 2870, 1600, 1480, 1450	1.15–3.45 (m; 14H), 5.80–6.15 (m; 2H), 6.85–7.65 (m; 10H)	–	378 (73%), 105 (100%)	C ₃₇ H ₃₆ N ₂ (378.5) Ber. 85.68 6.92 7.40 Gef. 85.94 6.94 7.11
19	3050, 2940, 2860, 1620, 1470, 1450	1.05–3.30 (m; 17H), 3.45–3.65 (mc; 1H), 5.50–6.05 (m; 2H)	–	240 (100%), 212 (9%)	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.4) Ber. 79.86 8.39 11.66 Gef. 80.18 8.47 11.54

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	IR (CCl ₄) [cm ⁻¹]	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
20	3060, 2950, 2840, 1620, 1460, 1445	1.00–1.15 (d, J = 14 Hz; 3H), 1.15–3.00 (m; 16H), 3.45–3.70 (mc; 1H), 5.45–6.05 (m; 2H)	–	254 (100%), 239 (19%)	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ (254.4) Ber. 80.27 8.72 11.01 Gef. 80.21 8.99 10.81
21	3060, 2940, 2860, 1620, 1465, 1445	1.05–1.25 (2s; 6H), 1.25–3.00 (m; 15H), 3.65–3.80 (mc; 1H), 5.45–6.00 (m; 2H)	–	268 (100%), 253 (74%)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ (268.4) Ber. 80.55 9.01 10.44 Gef. 80.31 9.15 10.19
23	2940, 2860, 1470, 1450	0.80–3.20 (m; 23H), 3.60–3.85 (mc; 1H)	17.76, 24.31, 30.31, 31.64, 32.32, 32.91, 36.22, 39.22, 39.31, 40.76, 41.46, 41.72, 43.90, 44.93, 58.21, 59.45, 60.93, 71.03	268 (100%), 240 (43%)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ (268.4) Ber. 80.55 9.01 10.44 Gef. 80.25 9.08 10.34
24	2930, 2870, 1470, 1460, 1450	0.80–2.50 (m; 22H), 2.65–2.90 (m; 2H), 3.20–3.40 (mc; 1H), 3.60–3.80 (mc; 1H)	–	282 (100%), 267 (20%), 254 (19%)	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ (282.4) Ber. 80.80 9.28 9.92 Gef. 80.96 9.47 10.10
25	2920, 2860, 1475–1440	0.80–2.00 (m; 22H), 2.05–2.20 (m; 1H), 2.25–2.35 (m; 1H), 2.70–2.95 (mc; 2H), 3.10–3.35 (mc; 1H), 3.70–3.95 (mc; 1H)	17.57, 19.88, 24.19, 27.13, 27.39, 30.32, 31.64, 33.81, 36.26, 37.85, 39.21, 41.66, 42.89, 43.69, 44.39, 47.51, 52.21, 61.33, 61.73, 71.56	–	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ (296.5) Ber. 81.03 9.52 9.45 Gef. 80.76 9.26 9.51

120 mg (0.85 mmol) Methyljodid getropft und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 270 mg (90%) **12** als schwach gelbe Kristalle, die sich ab 150 °C zersetzen.

B) Synthese der Pyrazolidinderivate durch Alkylierung der Azoverbindungen **8, **18** und **22****

1) *Umsetzungen mit Triethyloxonium- und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (Et₃OBF₄, Me₃OBF₄):* Eine Lösung der Azoverbindung in Dichlormethan wird zu dem festen Alkylierungsmittel getropft und der Ansatz 20 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Zusatz von ca. 50 ml Ether ausfallende Niederschlag wird abgetrennt, erneut in ca. 30 ml Dichlormethan aufgenommen und mit ca. 30 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit etwa je 20 ml Dichlormethan ausgewaschen und die vereinigten organischen Phasen getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei 80–100 °C/0.01 Torr sublimiert. Man erhält die Pyrazolidine als farblose Kristalle.

a) (*c-4a,c-7a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno*[6,1,2-*bcd*]-*as-indacen* (**13**): 350 mg (2.36 mmol) Me₃OBF₄, 500 mg (2.36 mmol) **8**, 30 ml Dichlormethan: 415 mg (78%) **13**, Schmp. 85–86 °C.

b) (*c-5a,c-8a*)- Δ^7 -Dodecahydro-*1H-r-3,c-5,c-9-metheno-4a,8c-diazadicyclopenta*[*a,de*]*fluoren* (**19**): 168 mg (1.14 mmol) Me₃OBF₄, 226 mg (1.00 mmol) **18**, 10 ml Dichlormethan: 160 mg (67%) **19**, Schmp. 98–99 °C.

c) (*t-5a,t-9a*)-Tetradecahydro-*1H,5H-r-6,c-9-methano-t-3,t-5,t-10-metheno-4a,9c-diazabenz*[3,4]*pentaleno*[6,1-*ab*]*naphthalin* (**23**): 70 mg (0.47 mmol) Me₃OBF₄, 100 mg (0.39 mmol) **22**, 10 ml Dichlormethan: 65 mg (62%) **23**, Schmp. 115–116 °C.

d) (*c-4a,c-7a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*3-methyl-r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno*[6,1,2-*bcd*]-*as-indacen* (**14**): 500 mg (2.63 mmol) Et₃OBF₄, 580 mg (2.73 mmol) **8**, 10 ml Dichlormethan: 360 mg (57%) **14**, Schmp. 87–88 °C.

e) (*c-5a,c-8a*)- Δ^7 -Dodecahydro-*4-methyl-1H-r-3,c-5,c-9-metheno-4a,8c-diazadicyclopenta*[*a,de*]*fluoren* (**20**): 210 mg (1.10 mmol) Et₃OBF₄, 226 mg (1.00 mmol) **18**, 10 ml Dichlormethan: 95 mg (37%) **20**, Schmp. 118–119 °C.

f) (*t-5a,t-9a*)-Tetradecahydro-*4-methyl-1H,5H-r-6,c-9-methano-t-3,t-5,t-10-metheno-4a,9c-diazabenz*[3,4]*pentaleno*[6,1-*ab*]*naphthalin* (**24**): 84 mg (0.44 mmol) Et₃OBF₄, 100 mg (0.39 mmol) **22**, 10 ml Dichlormethan: 80 mg (73%) **24**, Schmp. 122–123 °C.

2) *Umsetzungen mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Silbersalzen:* Zu der Suspension des Silbersalzes in einer Lösung der Azoverbindung in Dichlormethan wird langsam das Alkylierungsmittel gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der Ansatz durch Kieselgur filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in ca. 50 ml Et₂O gerührt. Das in Ether unlösliche Produkt wird abgetrennt, in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 30 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung geschüttelt; die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in B1).

a) (*c-4a,c-7a*)- Δ^6 -Dodecahydro-*3,3-dimethyl-r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno*[6,1,2-*bcd*]-*as-indacen* (**15**): 660 mg (3.39 mmol) AgBF₄, 654 mg (3.10 mmol) **8**, 20 ml Dichlormethan, 9.0 ml (15.3 g, 90.0 mmol) Isopropyljodid: 100 mg (13%) **15**, Schmp. 101–102 °C (zusätzliche Reinigung erfolgte durch Chromatographie (PSC-Fertigplatte, Kieselgel 60 F_{254S}, Merck Art. 13792; Chloroform).

b) (*c-5a,c-8a*)- Δ^7 -Dodecahydro-*4,4-dimethyl-1H-r-3,c-5,c-9-metheno-4a,8c-diazadicyclopenta*[*a,de*]*fluoren* (**21**): 390 mg (2.00 mmol) AgBF₄, 226 mg (1.00 mmol) **18**, 10 ml Dichlormethan, 7.0 ml (11.9 g, 70.0 mmol) Isopropyljodid: 80 mg (30%) **21**, Schmp. 115–116 °C.

c) (*t-5a,t-9a*)-Tetradecahydro-4,4-dimethyl-1*H*,5*H*-*r-6,c-9-methano-t-3,t-5,t-10-metheno-4a,9c-diazabenz[3,4]pentaleno[6,1-ab]naphthalin* (**25**): 200 mg (1.12 mmol) AgNO₃, 150 mg (0.59 mmol) **22**, 10 ml Dichlormethan, 5.0 ml (8.50 g, 50.0 mmol) Isopropyljodid: 54 mg (31%) **25**, Schmp. 193 – 194 °C.

d) (*c-4a,c-7a*)- Δ^6 -Dodecahydro-3-phenyl-*r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno[6,1,2-bcd]-as-indacen* (**16**): 340 mg (2.00 mmol) AgNO₃, 212 mg (1.00 mmol) **8**, 20 ml Dichlormethan, 2.0 ml (2.88 g, 21.1 mmol) Benzylbromid: 180 mg (60%) **16**, Schmp. 169 – 170 °C.

e) (*c-4a,c-7a*)- Δ^6 -Dodecahydro-3,3-diphenyl-*r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno[6,1,2-bcd]-as-indacen* (**17**): 340 mg (2.00 mmol) AgNO₃, 212 mg (1.00 mmol) **8**, 20 ml Dichlormethan, 2.50 g (10.1 mmol) Bromdiphenylmethan: 100 mg (27%) **17**, Schmp. 242 – 243 °C.

C) 1) *Umsetzung von 8 mit Me₃OBf₄ in Gegenwart von Trifluoressigsäure*: Zu 148 mg (1.00 mmol) Me₃OBf₄ wird eine Lösung von 212 mg (1.00 mmol) **8** und 0.15 ml (223 mg, 1.96 mmol) Trifluoressigsäure getropft und 10 min bzw. 90 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet (K₂CO₃), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

10 min: **8**: **13** = 1:2; 90 min: **8**: **13** = 1:4.

2) *Hydrierungen von 13 und 14*: Zu einer Suspension von Dikalium-azodicarboxylat in einer Lösung des Pyrazolidins in Dichlormethan wird Essigsäure getropft und gerührt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Anschließend werden 50 ml Wasser und 50 ml Dichlormethan zugesetzt, ein pH-Wert von 10 eingestellt und ausgeschüttelt. Der nach Trocknen der organischen Phase (K₂CO₃) und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird sublimiert (70 – 100 °C/0.01 Torr).

a) (*c-4a,c-7a*)-Tetradecahydro-*r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno[6,1,2-bcd]-as-indacen* (**13/2H**): 300 mg (1.32 mmol) **13**, 7.68 g (39.6 mmol) Dikalium-azodicarboxylat, 4.75 g (79.2 mmol) Essigsäure, 50 ml Dichlormethan: 240 mg (80%) **13/2H**, Schmp. 130 – 132 °C.

b) (*c-4a,c-7a*)-Tetradecahydro-3-methyl-*r-2,c-4,c-8-metheno-3a,7c-diazapentaleno[6,1,2-bcd]-as-indacen* (**14/2H**): 150 mg (0.63 mmol) **14**, 6.00 g (30.9 mmol) Dikalium-azodicarboxylat, 3.71 g (61.8 mmol) Essigsäure, 20 ml Dichlormethan: 120 mg (80%) **14/2H**, Schmp. 79 – 80 °C.

3) *H/D-Austausch bei 7a/7b und 4 (¹H-NMR-Untersuchung)*: a) 20 mg **7a/7b** in 0.60 ml CDCl₃ und 0.13 ml CF₃CO₂D, b) 36 mg **7a/7b** in 0.50 ml CD₃OD und 0.13 ml CF₃CO₂D, c) 25 mg **4** (R = CH₃, Y = BF₄) in 0.60 ml CD₃OD. a – c): Selbst nach Tagen kein H/D-Austausch festzustellen.

4) *Reaktionen von 4 (R = Me, Y = BF₄) mit verschiedenen Dipolarophilen*: 106 mg (0.5 mmol) **4** (R = Me, Y = BF₄) werden in 10 ml Dichlormethan mit a) Norbornen (940 mg, 10.0 mmol), b) 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (56 mg, 0.5 mmol) und c) Maleinsäureanhydrid (350 mg, 3.59 mmol) 5 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 40 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung, Abtrennen und Trocknen (K₂CO₃) der organischen Phase sowie Abziehen des Lösungsmittels erhält man laut ¹H-NMR-Spektrum keinen Hinweis auf das Vorliegen eines durch intermolekulare Reaktion gebildeten Pyrazolidinderivats. Als Produkt entsteht das Hydrazinderivat **3/2H**, welches durch Oxidation mit CuCl₂ wieder in **3** übergeführt werden kann.

- 1) IV. Mittel.: *B. Albert, W. Berning, Ch. Burschka, S. Hünig und F. Prokschy*, Chem. Ber. **117**, 1465 (1984).
- 2) Aus der Dissertation *F. Prokschy*, Univ. Würzburg 1982.
- 3) 3a) III. Mittel.: *W. Berning, S. Hünig und F. Prokschy*, Chem. Ber. **117**, 1455 (1984). – 3b) II. Mittel.: *S. Hünig und F. Prokschy*, Chem. Ber. **117**, 534 (1984). – 3c) I. Mittel.: *K. Beck, A. Höhn, S. Hünig und F. Prokschy*, Chem. Ber. **117**, 517 (1984).
- 4) Übersicht: 4a) *H. Meier*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 4/5a, S. 185, Thieme, Stuttgart 1978. – 4b) *G. Kaupp*, Angew. Chem. **90**, 161 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 150 (1978). – 4c) *H. D. Scharf*, Tetrahedron **23**, 3057 (1967). – 4d) *W. L. Dilling*, Chem. Rev. **66**, 373 (1966). – 4e) *E. Osawe*, J. Org. Chem. **42**, 2621 (1977).
- 5) *J. P. Snyder, M. L. Heymann und M. Gundestrup*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1551; *S. F. Nelsen und R. T. Landis*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1788 (1974).
- 6) *H. Meerwein*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 6/3, S. 325, Thieme, Stuttgart 1965.
- 7) *R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell*, Tetrahedron Lett. **1960**, 1; *R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann*, Angew. Chem. **72**, 416 (1960).
- 8) 8a) *R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer*, in *S. Patai*, The Chemistry of Alkenes, S. 739, J. Wiley and Sons, London 1964. – 8b) *A. Padwa*, Angew. Chem. **88**, 131 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 123 (1976). – 8c) *R. Stauber*, Dissertation, Univ. Würzburg 1979. – 8d) *W. Oppolzer*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2199.
- 9) *R. R. Schmidt*, Angew. Chem. **85**, 235 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 212 (1973).
- 10) *J. Elguero und C. Marzin*, in *E. C. Taylor*, Advances in Organic Chemistry, Vol. 10/1, S. 533, J. Wiley and Sons, New York 1977.
- 11) *K. D. Hesse*, Liebigs Ann. Chem. **743**, 50 (1970).
- 12) *G. Le Fevre, S. Sinbandhit und J. Hamelin*, Tetrahedron **35**, 1821 (1979).
- 13) Zusatz von Base bewirkt Entalkylierung, wahrscheinlich als Redoxvorgang: Abspaltung von Formaldehyd unter Bildung eines autoxidablen Hydrazinderivates.
- 14) *J. M. Brown und J. L. Occolowitz*, Chem. Commun. **1965**, 376; *J. Chem. Soc. B* **1968**, 411; *E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1375 (1981).
- 15) *S. Hünig und M. Schmitt*, Tetrahedron Lett. **25** (1984), im Druck.

[281/83]