

Azobrücken aus Azinen, VI¹⁾

Substituierte Isopyrazole als elektronenarme Diene zur Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptenen und deren Photoreaktionen

Karin Beck²⁾ und Siegfried Hünig*Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 20. Oktober 1986

Aus Isopyrazolen (4*H*-Pyrazolen) 3c–e und Cyclopentadien, Norbornen und Norbornadien entstehen unter [4⁺ + 2]-Cycloaddition 5, 8, 11 und 12c–e. Bestrahlung von 5e, 8e und 11e führt erwartungsgemäß unter N₂-Verlust zu den Tricyclen 13, 15 und 17, während aus den Isomeren 12c–e mit parallelen C=C/N=N-Bindungen unter [2 + 2]-Cycloaddition fast quantitativ die Diazetidine 14, 16 und 18 entstehen, trotz der großen Photolabilität des in 12 vorhandenen Diazabicycloheptengerüsts.

Isopyrazole (4*H*-Pyrazole) (3) sind bekanntlich nur existent, wenn zwei Substituenten in 4-Position die Protomerisierung zum aromatischen Pyrazolgerüst verhindern. Sie gehören, wie wir kürzlich gezeigt haben,³⁾ zu einer Klasse cyclischer Azine, die unter Protonenkatalyse als elektronenarme Diene mit einer Reihe von Olefinen wie z. B. Cyclopentadien (4), Norbornen (7) und Norbornadien (10) Diels-Alder-Reaktionen eingehen³⁾. Damit sind auf einem sehr einfachen Weg 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptene zugänglich, die u. a. wegen ihrer Photoreaktionen^{4,5)} erhebliches Interesse beanspruchen.

Als besonders reaktiv hatte sich 4,4-Dimethyl-4*H*-pyrazol (3a) erwiesen, obwohl es als Trimeres (3a_T) vorliegt⁶⁾, das jedoch durch die ohnehin erforderliche Säure monomerisiert wird³⁾. Die für die [4 + 2]-Cycloaddition nötige Säurekatalyse wurde an 3,4,4,5-Tetramethyl-4*H*-pyrazol (3b)⁷⁾ nachgewiesen³⁾.

In der vorliegenden Abhandlung wird geprüft, ob am Isopyrazol die Variationen

a) von R¹: Ersatz der 4-Methylgruppen (3b) durch spirocyclische 5- oder 6-Ringe (3c bzw. 3d) und

b) von R²: Ersatz der 3,5-Methylgruppen (3b) durch Phenylgruppen (3e)

den Charakter von 3 als elektronenarmes Dien sowie den der entstehenden Cycloaddukte beeinflussen.

Die Isopyrazole 3b–e (3b und 3a bereits bekannt⁸⁾) lassen sich glatt nach der alten Knorr'schen Vorschrift^{7a)} aus Hydrazin und den 1,3-Diketonen 2b–e gewinnen. Die Dialkylierung der Ketone 1b–e gelingt leicht in Anlehnung an Literatur⁹⁾ auch mit 1,4-Dibrombutan und 1,5-Dibrompentan.

Azo Bridges from Azines, VI¹⁾. – Substituted Isopyrazoles as Electron-deficient Dieners for the Synthesis of 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptenes and their Photochemistry

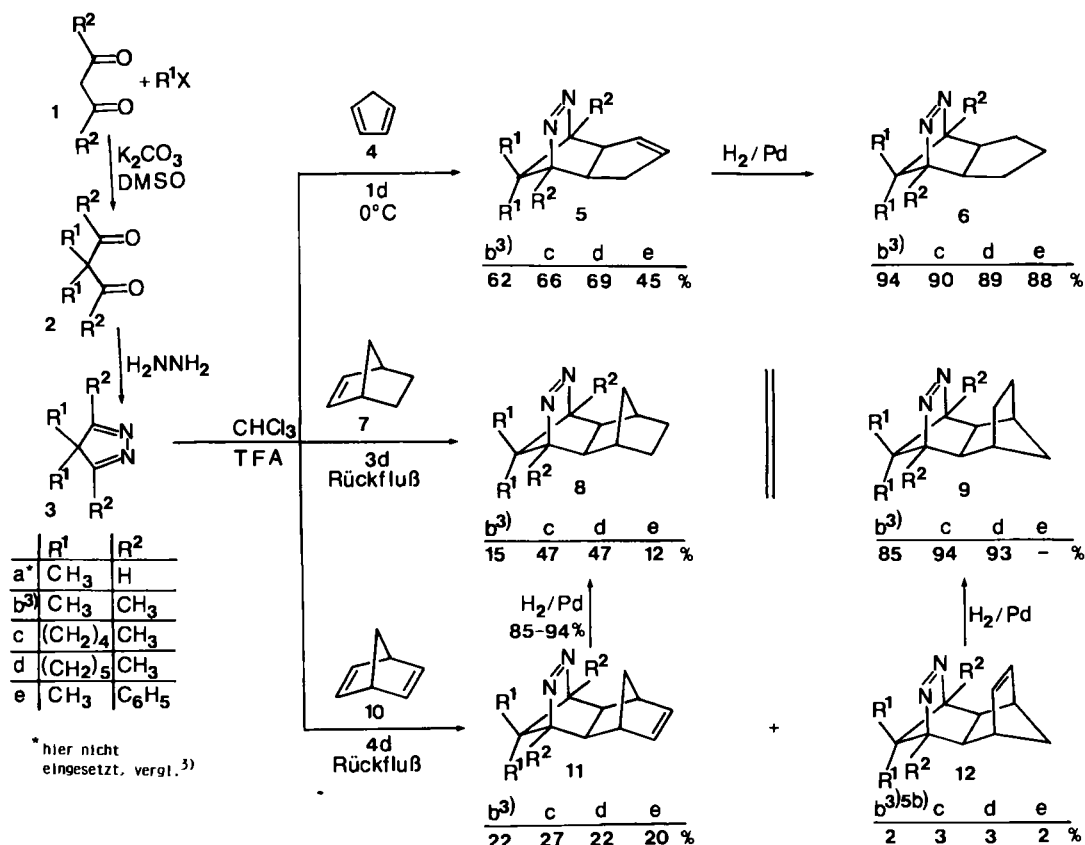
The [4⁺ + 2] cycloaddition of isopyrazoles (4*H*-pyrazoles) 3c–e and cyclopentadiene, norbornene, and norbornadiene leads to the azo-bridged products 5, 8, 11, and 12c–e. Irradiation of 5e, 8e, and 11e expectedly produces the tricycles 13, 15, and 17 by loss of nitrogen. In contrast, as a result of the parallel arrangement of the C=C/N=N bonds, the isomers 12c–e are transformed nearly quantitatively into diazetidines 14, 16, and 18; despite the pronounced photolability of the diazabicycloheptene moiety in 12, [2 + 2] cycloaddition is preferred over nitrogen elimination.

Diels-Alder-Reaktionen mit den Dienen 3b–d und den Dienophilen 4, 7 und 10

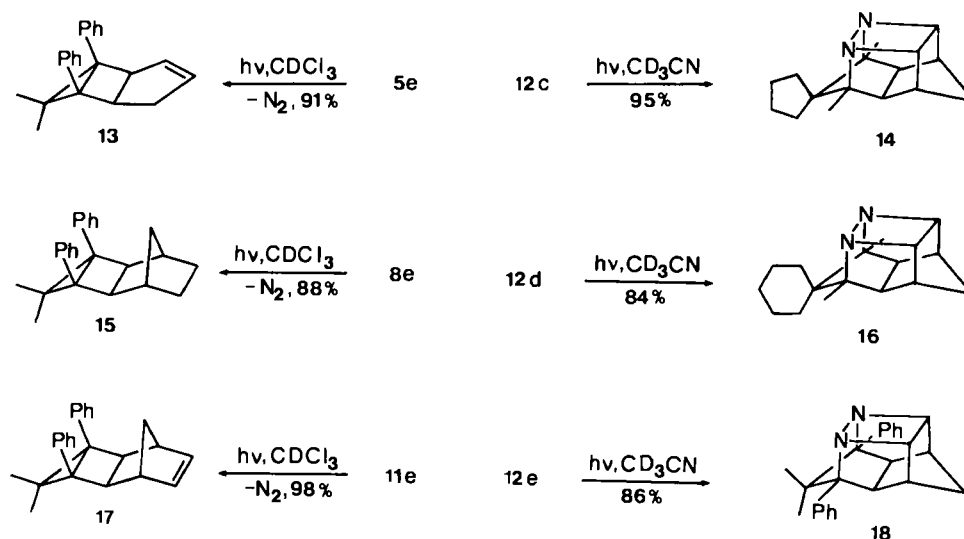
Als Dienophile wurden die schon bei 3b bewährten Olefine 4, 7 und 10 eingesetzt³⁾. Wie dort wurde die Reaktion in Chloroform durchgeführt, wobei in Abhängigkeit vom Dienophil die Menge an Trifluoressigsäure sowie die Reaktionsdauer und -temperatur variiert wurden. Schema 1 enthält die mit 3c–e erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den mit 3b schon beschriebenen³⁾. In allen Fällen entstehen die erwarteten Cycloaddukte 5, 8, 11 und 12. Die seit den ersten Beobachtungen von Alder¹⁰⁾ immer wieder bestätigte reine *exo*-Addition an Norbornen¹¹⁾ trifft auch für 8b–e zu. Dagegen entsteht mit Norbornadien nicht nur das *exo*-Addukt 11b–e, sondern auch wenig *endo*-Addukt 12b–e, das wegen seiner parallel benachbarten C=C/N=N-Bindungen besonderes Interesse verdient.

Die präparativen Ausbeuten der nicht optimierten Ansätze lassen praktisch keinen Substituenteneinfluss erkennen. Die deutlich niedrigeren Ausbeuten mit 3e sind zumindest teilweise durch eine aufwendige Trennung (Blitz- und Mitteldruckchromatographie¹²⁾) bedingt. Im Falle von 5e läßt sich durch Einsatz von Nafion-H[®]¹³⁾ an Stelle von Trifluoressigsäure die Ausbeute auf 61% steigern. Die Struktur der Cycloaddukte folgt aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen bekannter Verbindungen³⁾. Außerdem sind die aus 3b–e und 7 erhaltenen Cycloaddukte 8b–e identisch mit den aus 11b–e durch katalytische Hydrierung gewonnenen. Schließlich bestätigen die im folgenden beschriebenen Photoreaktionen die Struktur der betreffenden Edukte.

Schema 1. Cycloaddukte 5, 8, 11 und 12 aus den Dienen 3b–e und den Dienophilen 4, 7 und 10 sowie ihre Hydrierungsprodukte 6 und 9



Schema 2. Photolyse der Cycloaddukte 5e, 8e und 9e zu 11, 13 und 15 sowie [2 + 2]-Photocycloaddition der Cycloaddukte 12c–e zu 14, 16 und 18

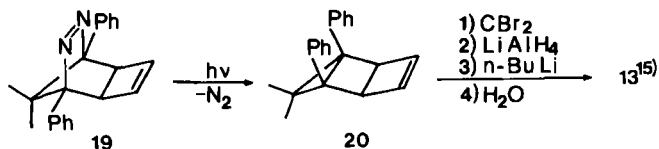


Photoreaktionen einiger Cycloaddukte

Die hohe Quantenausbeute $\Phi_{N_2} = 1$, mit der 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten Stickstoff verliert, ist durch den fünfgliedrigen Carbocyclus bedingt, den die Azogruppe überspannt^{4,14}. Die gleiche Photolabilität ist daher prinzipiell auch von den Cycloaddukten 5, 6, 8, 9, 11 und 12 zu erwarten.

Tatsächlich spalten, wie Schema 2 zeigt, 5e, 8e und 11e beim Bestrahlen rasch Stickstoff ab, wobei sich nahezu quantitativ die Tricyclen 13, 15 und 17 bilden. 13 wurde bereits durch Ringerweiterung aus 20 synthetisiert, das analog zu den obigen Beispielen durch Photodenitrogenierung aus 19 erzeugt wurde¹⁵.

Bedenkt man, daß **19** durch Addition von Cyclobutadien an **3e** gewonnen werden muß¹⁶⁾, so wird deutlich, daß die Reaktionsfolge $3e + 4 \rightarrow 5e \rightarrow 13$ einen wesentlich kürzeren und einfacheren Weg zu **13** bietet.



Im Gegensatz zu den eben besprochenen Derivaten wird bei den Cycloaddukten **12b–e** mit parallel benachbarten C=C/N=N-Bindungen die Photodenitrogenierung vollständig unterdrückt. Stattdessen entstehen unter [2+2]-Photocycloaddition die Käfigverbindungen **14**, **16** und **18** nahezu quantitativ (Schema 2). Das ist im Falle von **14** und **16** in Anbetracht der glatten Photocyclisierung von **12b**³⁾, dem aus **1b** gewonnenen analogen Produkt³⁾ sowie der des unsubstituierten Grundkörpers **12**¹⁷⁾ nicht verwunderlich. Bei **12e** jedoch muß damit gerechnet werden, daß die Phenylreste die Aktivierungsenergie für die photolytische Stickstoffabspaltung durch partielle Benzylradikal-Stabilisierung im Übergangszustand nochmals herabsetzen. Da diese Konkurrenzreaktion aber nicht auftritt, dürfte die [2+2]-Photocycloaddition zu **18** mindestens um den Faktor 100 rascher ablaufen. Beim Typ **12** bewirkt offenbar die lineare Anordnung von HOMO und LUMO nach $n\pi^*$ -Anregung eine so günstige Wechselwirkung, daß der Ringschluß trotz des nahezu normalen van der Waals-Abstandes C=C/N=N von 280 pm^{5b)} sehr rasch erfolgt.

Bei allen Photoreaktionen wurde durch Einsatz eines Pyrexfilters ($\lambda > 320$ nm) sichergestellt, daß die eingestrahlte Energie nur von der Azogruppe aufgenommen wurde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

Geräte: Schmelzpunkte (korr.): Kofler Heitzmikroskop der Fa. Reichert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 G, Beckmann Acculab 4. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Varian EM 390 (90 MHz), Bruker WM 400 (400.1 MHz). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 90 (22.6 MHz), Bruker WM 400 (100.6 MHz). — Massenspektren: Varian MAT CH 7.

Trennungen: DC-Folien mit Kieselgel; Blitzzhromatographie mit Kieselgel 32–63 μ m (Woelm) bei 1.1–1.5 bar, Säule 40 \times 2.8 cm, Füllhöhe 30 cm; Mitteldruckchromatographie mit Kieselgel Merck Si 60, 15–20 μ m bei 4–10 bar, Säule 25 \times 2, 4 cm, theor. Bodenzahl 6990.

Photoreaktionen mit Quecksilberhochdruckbrenner TQ 150 (Heräus).

Darstellung der 2,2-Dialkyl-1,3-diketone 2b–e: In einem 1-l-Dreihalskolben werden 1,3-Diketon und feingepulvertes trockenes Kaliumcarbonat in absol. Dimethylsulfoxid vorgelegt. Das Halogenalkan wird langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend läßt man die gelbe bis orange Reaktionsmischung **3 d** bei Raumtemp.

rühren. Nach Zugabe von 150 ml *tert*-Butylmethylether rührt man kurz auf und saugt ab. Der feste Rückstand wird gut mit *tert*-Butylmethylether nachgewaschen. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase und Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 150 ml Wasser wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dieses an Lit.⁹⁾ orientierte Verfahren liefert die bekannten Produkte in besseren Ausbeuten als bisher beschrieben (**2b**: Lit.^{7b,c,18,19)}, **2e**: Lit.¹⁸⁾).

3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (2b): 50 g (0.50 mol) **1b**, 169 g (1.10 mol) K₂CO₃, 150 ml DMSO, 210 g (1.48 mol) Methyljodid liefern 51.3 g (80%) **2b** vom Sdp. 65–66°C/15 Torr (Lit.¹⁸⁾ Sdp. 63–70°C/14 Torr. Die mit Aceton/K₂CO₃ erzielte Ausb. von 84% konnte nicht reproduziert werden.

1,1'-Cyclopentylidenbis(ethanon) (2c): Ansatz wie für **2b**, jedoch 108 g (0.50 mol) 1,4-Dibrombutan. 32.5 g (43%) **2c** vom Sdp. 55–56°C/0.08 Torr. — IR (CCl₄): 3000–2840 cm⁻¹ (C–H), 1710, 1690 (C=O). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.45–1.80 (m; 4H, CH₂), 2.10 (s; 6H, CH₃), 1.95–2.28 (m; 4H, CH₂). — ¹³C-NMR (22.6 MHz, CDCl₃): δ = 25.73 (t; C-3, 4), 26.51 (q; CH₃), 31.41 (t; C-2,5), 75.34 (s; C-1), 205.38 (s; C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 112 (59, M⁺ + 1 – COCH₃), 97 (35, M⁺ + 1 – COCH₃, – CH₃), 43 (100, COCH₃).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.42 H 9.54

1,1'-Cyclohexylidenbis(ethanon) (2d): Ansatz wie für **2b**, jedoch 116 g (0.50 mol) 1,5-Dibrompentan. 17.7 g (23%) **2d** vom Sdp. 50–51°C/0.05 Torr. — IR (CCl₄): 2960–2920 cm⁻¹, 2860 (C–H), 1730, 1690 (C=O). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.20–1.65 (m; 6H, CH₂), 1.72–2.40 (m; 4H, CH₂), 2.00 (s; 6H, CH₃). — ¹³C-NMR (22.6 MHz, CDCl₃): δ = 22.90 (t; C-4), 25.50 (q; CH₃), 26.12 (t; C-3,5), 30.28 (t; C-2,6), 68.48 (s; C-1), 206.78 (s; C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 126 (69, M⁺ – COCH₃), 111 (19, M⁺ – COCH₃, – CH₃), 43 (100, COCH₃).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.17 H 9.83

2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-propandion (2e): 23.0 g (0.11 mol) 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (**1e**), 100 ml DMSO + 50 ml CHCl₃, 91 g (0.66 mol) K₂CO₃ und 47.0 g (0.33 mol) Methyljodid liefern 15.3 g (55%) **2e** vom Schmp. 126–127°C (aus Methanol, Lit.¹⁸⁾ 95–98°C). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s; 6H, CH₃), 7.43–8.30 (m; 10H, C₆H₅).

3',5'-Dimethylspiro[cyclopentan-1,4'-[4H]pyrazol] (3c): In Analogie zu Lit.^{7a)} werden 24.2 g (157 mmol) **2c** in 200 ml Dichlormethan mit 7.90 ml (157 mmol) Hydrazinhydrat 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. 22.5 g (95%) **3c** vom Schmp. 117–118°C. — UV (*n*-Hexan): λ [nm (lg ϵ)] = 222 (3.20), 230 (3.24). — IR (CCl₄): 2950 cm⁻¹, 2910, 2860 (C–H), 1580 (C=N), 1460, 1435, 1395, 1300, 930, 910, 710. — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.55–2.05 (m; 8H, [CH₂]₄), 2.16 (s; 6H, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 22.6 MHz): δ = 12.67 (t; C-3,4), 27.45 (q; CH₃), 32.29 (t; C-2,5), 68.51 (s; C-1), 179.55 (s; C=N). — MS (70 eV): m/z (%) = 150 (8, M⁺), 122 (18, M⁺ – N₂), 107 (80), 93 (68), 81 (73), 67 (75), 42 (100).

C₉H₁₄N₂ (150.2) Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65
Gef. C 72.19 H 9.61 N 18.43

3',5'-Dimethylspiro[cyclohexan-1,4'-[4H]pyrazol] (3d): In Analogie zu Lit.^{7a)} werden 13.1 g (78 mmol) **2d** in 100 ml Dichlormethan mit 4.12 ml (81 mmol) Hydrazinhydrat 8 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung siehe **2c**. 9.00 g (70%) **3d** vom Sdp. 103–104°C/0.02 Torr, Schmp. 25–28°C. — UV (Ethanol): λ [nm (lg ϵ)] = 211 (3.84). — IR (CCl₄): 2995 cm⁻¹, 2950, 2860 (C–H), 1580, 1550, 1530 (C=N), 1450, 1430, 1390, 1300, 1230, 930, 920, 910, 885. — ¹H-

NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.20–1.90 (m; 10H, CH₂), 2.15 (s; 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 22.6 MHz): δ = 15.30 (t), 20.86 (t), 24.59 (t), 28.32 (q; CH₃), 62.50 (s; C-1), 179.68 (C=N). – MS (70 eV): m/z (%) = 164 (17, M⁺), 123 (16, M⁺ – N₂), 107 (24), 67 (100).

C₁₀H₁₆N₂ (164.3) Ber. C 73.13 H 9.82 N 17.06
Gef. C 72.91 H 9.90 N 16.99

Synthesen der Cycloaddukte 5c–e, 8c–e, 11c–e und 12c–e

(1' α ,4' α ,4a' α ,7a' α)-4',4a',7',7a'-Tetrahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclopentan-1,8'-[1,4]methano[1H]cyclopenta[d]pyridazin] (5c): 600 mg (4.00 mmol) 3c und 0.34 ml (4.30 mmol) Trifluoressigsäure in 5 ml Chloroform werden bei 0°C mit 5.0 ml 4 versetzt und 24 h bei ca. 5°C gerührt. Nach Filtration über 2 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) und Nachwaschen wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert. Das bei 120°C/0.05 Torr übergangende verunreinigte Produkt wird in 40 ml Methanol gelöst, mit seinem zehnfachen Gewicht an Kupfer(I)-chlorid versetzt und über Nacht gerührt. Der isolierte Niederschlag wird mit konz. Ammoniak (jeweils 10–20 ml pro g CuCl) und Chloroform ausgeschüttelt, die abgetrennte organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet, das Solvens abgezogen und der Rückstand i. Vak. (ca. 0.1 Torr) sublimiert. 5.69 mg (66%) 5c vom Schmp. 56–57°C. – IR (CCl₄): 3040 cm⁻¹ (=C–H), 2940, 2850 (–C–H), 1615 (C=C), 1460, 1440 (N=N), 1380, 1350, 1300, 1275. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ϵ)] = 361 (257). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (m; 2H, 2-H), 1.36 (m; 6H, 3-, 4-, 5-H), 1.63 (s; 3H, 1'-CH₃), 1.65 (s; 3H, 4'-CH₃), 2.10 (m; 2H, 7'-H), 2.50 (mc; 1H, 7a'-H), 2.95 (m; 1H, 4a'-H), 5.45 (mc; 2H, 5', 6'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 12.54 (q; 1'-CH₃), 12.83 (q; 4'-CH₃), 25.99 (t), 26.44 (t), 26.87 (t), 27.71 (t) (C-2, -3, -4, -5), 30.83 (t; C-7'), 45.25 (d; C-7a'), 58.41 (d; C-4a'), 69.59 (s; C-8'), 89.53 (s; C-1'), 89.73 (s; C-4'), 126.73 (d; C-6'), 133.10 (d; C-5'). – MS (70 eV): m/z (%) = 216 (0.1, M⁺), 188 (12, M⁺ – N₂), 173 (100, M⁺ – N₂ – 2CH₃).

C₁₄H₂₀N₂ (216.3) Ber. C 77.74 H 9.32 N 12.95
Gef. C 78.01 H 9.47 N 12.99

(1' α ,4' α ,4a' α ,7a' α)-4',4a',7',7a'-Tetrahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclohexan-1,8'-[1,4]methano[1H]cyclopenta[d]pyridazin] (5d): 600 mg (3.66 mmol) 3d, 2.5 ml CHCl₃, 0.28 ml (3.60 mmol) CF₃CO₂H, 5.0 ml 4. Durchführung der Reaktion wie für 5c. 582 mg (69%) 5d vom Schmp. 70–71°C. – IR (CCl₄): 3060 cm⁻¹ (=C–H), 2980, 2950, 2860 (–C–H), 1460, 1440 (N=N), 1350, 1230, 1215. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ϵ)] = 364 (263). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (m; 2H), 1.32 (m; 8H) (2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.68 (s; 3H, 1'-CH₃), 1.71 (s; 3H, 4'-CH₃), 2.00 (m; 2H, 7'-H), 2.57 (ddd; 1H, 7a'-H), 3.04 (m; 1H, 4a'-H), 5.45 (mc; 2H, 5-, 6-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14.44 (q; 1'-CH₃), 14.77 (q; 4'-CH₃), 22.84 (t), 23.23 (t), 25.72 (t), 26.02 (t), 27.24 (t) (C-2, -3, -4, -5, -6), 31.15 (t; C-7'), 44.71 (d; C-7a'), 57.77 (d; C-4a'), 61.54 (s; C-8'), 90.54 (s; C-1'), 90.84 (s; C-4'), 127.04 (d; C-6'), 133.16 (d; C-5'). – MS (70 eV): m/z (%) = 202 (17, M⁺ – N₂), 187 (100, M⁺ – N₂ – CH₃).

C₁₅H₂₂N₂ (230.4) Ber. C 78.31 H 9.63 N 12.16
Gef. C 78.34 H 9.84 N 12.09

(1 α ,4 α ,4a α ,7a α)-4,4a,7,7a-Tetrahydro-8,8-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-methano-1H-cyclopenta[d]pyridazin (5e): 500 mg (2.02 mmol) 3e, 5.0 ml CH₂Cl₂, 0.16 ml (2.00 mmol) CF₃CO₂H, 10 ml 4. Reaktionsführung wie für 5c, jedoch wird das feste Rohprodukt direkt sublimiert. 285 mg (45%) 5e vom Schmp. 138–140°C. Bei Einsatz von 1.00 g (0.91 Äquiv.) Nafion H[®] als Pulver anstatt CF₃CO₂H steigt die Ausb. auf 390 mg (61%) 5e; Schmp. 138–140°C. – IR (CCl₄): 3050 cm⁻¹, 3030, 3010 (=C–H), 2990, 2980, 2920, 2900,

2880 (–C–H), 1610 (C=C), 1475, 1460, 1400 (N=N), 1380, 1360 [C(CH₃)₂], 1310. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ϵ)] = 360 (105). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (s; 3H, 8-*exo*-CH₃), 1.00 (s; 3H, 8-*endo*-CH₃), 2.20 (AB; 2H, 7-H, J_{AB} = 3 Hz), 3.62 (dd; 1H, 7a-H, J = 15; 7.5 Hz), 4.10 (m; 1H, 4a-H), 5.50 (s; 2H, 5-, 6-H), 7.45 (m; 6H, 7,80 (m; 4H) (C₆H₅). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 17.10 (q; 8-*exo*-CH₃), 17.47 (q; 8-*endo*-CH₃), 31.74 (t; C-7), 43.30 (d; C-7a), 56.86 (d; C-4a), 64.17 (s; C-8), 96.93 (s; C-1), 97.98 (s; C-4), 127.29 (d), 127.49 (d), 127.69 (d), 127.82 (d), 127.88 (d), 127.99 (d), 128.43 (d), 132.52 (d), 135.98 (s), 136.03 (s) (C₆H₅, C-5, -6). – MS (70 eV): m/z (%) = 286 (10, M⁺ – N₂), 271 (100, M⁺ – N₂ – CH₃). C₂₂H₂₂N₂ (314.4) Ber. C 83.97 H 7.00 N 8.91
Gef. C 84.45 H 6.93 N 8.16

(1' α ,4' α ,4a' α ,5' β ,8' β ,8a' α)-1',4',4a',5',6',7',8',8a'-Octahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclopentan-1,9'-[1,4:5,8]dimethanophthalazin] (8c): 1.00 g (6.66 mmol) 3c werden in 20 ml Chloroform mit 10 g 7 und 3.00 ml (39.0 mmol) Trifluoressigsäure unter Stickstoff 3 d zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 3 g trockenem Kaliumcarbonat wird filtriert, nachgewaschen und das Solvens sowie das Addukt von Trifluoressigsäure an 7²⁰ (Sdp. 50°C/0.05 Torr) abdestilliert. Um Spuren an 3c zu beseitigen, wird das Rohprodukt in *tert*-Butylmethylether/Petrolether (1:1) über wenig Kieselgel filtriert (DC-Kontrolle). Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand bei 0.05 Torr sublimiert. 738 mg (47%) 8c vom Schmp. 102–103°C. – IR (CCl₄): 2960 cm⁻¹, 2940, 2900, 2880 (C–H), 1490, 1460, 1440 (N=N), 1385, 1300, 1280, 1200. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ϵ)] = 362 (105). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.53 (A; 1H, 10'-H_A, J_{AB} = 10.5 Hz), 1.15 (m; 13H, 10'-H_B, 6', 7', 2-, 3-, 4-, 5-H), 1.60 (s; 6H, CH₃), 1.70 (s; 2H, 4a', 8a'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 12.97 (q; 1', 4'-CH₃), 25.62 (t), 26.28 (t), 28.32 (t), 31.59 (2t) (C-10', -2, -3, -4, -5), 38.46 (d; C-5', -8'), 55.15 (d; C-4a', -8a'), 78.04 (s; C-9'), 89.36 (s; C-1', -4'). – MS (70 eV): m/z (%) = 201 (100, M⁺ – N₂ – CH₃).

C₁₆H₂₄N₂ (244.4) Ber. C 78.67 H 9.90 N 11.47
Gef. C 78.64 H 10.08 N 11.02

(1' α ,4' α ,4a' α ,5' β ,8' β ,8a' α)-1',4',4a',5',6',7',8',8a'-Octahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclohexan-1,9'-[1,4:5,8]dimethanophthalazin] (8d): Durchführung wie für 8c, jedoch mit 1.00 g (6.56 mmol) 3d, 800 mg (47%) 8d vom Schmp. 84–85°C. – IR (CCl₄): 2980 cm⁻¹, 2940, 2865 (–C–H), 1490, 1460, 1440 (N=N), 1390, 1305, 1285. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ϵ)] = 364 (182). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.50 (A; 1H, 10-H_A, J_{AB} = 10.5 Hz), 0.90 (m; 4H), 1.35 (m; 11H) (10-H_B, 6', 7', 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.73 (s; 6H, CH₃), 1.78 (s; 1H, 4a', 8a'-H), 2.20 (mc; 2H, 5', 8'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14.87 (q; 1', 4'-CH₃), 22.66 (t), 22.87 (t), 24.58 (t), 25.87 (t), 27.63 (t) (C-2, -3, -4, -5, -6), 31.68 (t; C-10'), 35.12 (d; C-5', -8'), 36.03 (2t; C-6', -7'), 52.43 (d; C-4a', -8a'), 63.05 (s; C-9'), 91.17 (s; C-1', -4'). – MS (70 eV): m/z (%) = 230 (4, M⁺ – N₂), 215 (100, M⁺ – N₂ – CH₃).

C₁₇H₂₆N₂ (258.4) Ber. C 79.02 H 10.14 N 10.84
Gef. C 79.19 H 10.33 N 10.63

(1 α ,4 α ,4a α ,5 β ,8 β ,8a α)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,4-diphenyl-9,9-dimethyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (8e): 1.00 g (4.04 mmol) 3e, 10 ml CHCl₃, 5.0 g 7, 1.50 ml (2.22 mmol) CF₃CO₂H. Durchführung wie für 8c. 168 mg (12%) 8e vom Schmp. 200–201°C. – IR (CCl₄): 3040 cm⁻¹, 3030, 3010, 3000 (=C–H), 2940, 2860 (–C–H), 1610 (C=C), 1500, 1470, 1455 (N=N), 1400, 1380 [C(CH₃)₂], 1310. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ϵ)] = 361 (126). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.15 (s; 3H, 9-*exo*-CH₃), 0.63 (A; 1H, 10-H_A, J_{AB} = 10.5 Hz), 1.00 (s; 3H, 9-*endo*-CH₃), 1.05 (m; 2H, 6-, 7-H), 1.40 (m; 2H, 6-, 7-H), 1.80 (B; 1H, 10-H_B), 2.18 (mc; 2H,

5-, 8-H), 2.80 (s; 2H, 4a-, 8a-H), 7.45 (m; 4H), 7.75 (m; 6H) (C₆H₅). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 16.83 (q; 9-*exo*-CH₃), 18.55 (q; 9-*endo*-CH₃), 32.49 (d; C-5, -8), 36.33 (d; C-4a, -8a), 36.91 (t; C-10), 51.66 (t; C-6, -7), 66.83 (s; C-9), 98.70 (s; C-1, -4), 127.94 (d), 128.23 (d), 128.88 (d), 136.77 (s) (C₆H₅). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 299 (100, M⁺ – N₂, – CH₃).

C₂₄H₂₆N₂ (342.5) Ber. C 84.17 H 7.65 N 8.18
Gef. C 84.44 H 7.86 N 7.90

(1'α,4'α,4a'α,5'β,8'β,8a'α)-1',4',4a',5',8',8a'-Hexahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclopentan-1,9'-[1.4:5.8]dimethanophthalazin] (11e) und (1'α,4'α,4a'α,5'α,8'α,8a'α)-1',4',4a',5',8',8a'-Hexahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclopentan-1,9'-[1.4:5.8]dimethanophthalazin] (12c): 2.00 g (13.3 mmol) 3c, 10 ml CHCl₃, 25 ml 10 und 7.40 g (64.9 mmol) CF₃CO₂H werden unter Stickstoff 4 d unter Rückfluß erhitzt und wie für 8c aufgearbeitet. Das bei 120°C/0.1 Torr (Kugelrohr-Ofen) übergehende Produkt wird durch Mitteldruckchromatographie (Laufmittel Diethylketon) getrennt. 880 mg (27%) 11e vom Schmp. 72–73°C und 104 mg (3%) 12c vom Schmp. 47–48°C.

11e: IR (CCl₄): 3070 cm⁻¹ (=C–H), 2990, 2940, 2880 (–C–H), 1480, 1465 (N=N), 1385, 1320, 1275. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ε)] = 366 (148). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (A; 1H, 10'-H_A, J_{AB} = 10.5 Hz), 1.14 (t; 2H), 1.40 (m; 6H) (2-, 3-, 4-, 5-H), 1.68 (s; 6H, CH₃), 1.84 (B; 1H, 10'-H_B), 1.92 (s; 2H, 4a', 8a'-H), 2.73 (mc; 2H, 5', 8'-H), 6.13 (mc; 2H, 6', 7'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 12.97 (q; 1', 4'-CH₃), 25.65 (t), 26.34 (t), 27.10 (t), 28.41 (t) (C-2, -3, -4, -5), 40.40 (d; C-5', -8'), 42.69 (t; C-10'), 52.17 (d; C-4a', -8a'), 74.08 (s; C-9'), 87.68 (s; C-1', -4'), 140.43 (d; C-6', -7'). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 148 (100, M⁺ – N₂, – Cp), 133 (M⁺ – N₂, – Cp, – CH₃).

C₁₆H₂₂N₂ (242.4) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56
Gef. C 79.34 H 9.37 N 11.43

12c: IR (CCl₄): 3080 cm⁻¹ (=C–H), 2980, 2940, 2880 (–C–H), 1470 (N=N), 1390, 1300, 1240. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ε)] = 368 (257), 264 (234). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 1.10 (t; 2H, J = 7.3 Hz), 1.36 (m; 3H), 1.52 (m; 7H) (10', 2-, 3-, 4-, 5-H), 1.68 (s; 6H, CH₃), 2.51 (dd; 2H, 4a', 8a'-H, J = 2.3; 1.5 Hz), 2.72 (mc; 2H, 5', 8'-H), 5.30 (mc; 2H, 6', 7'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.15 (q; 1', 4'-CH₃), 25.65 (t), 26.42 (t), 27.01 (t), 28.25 (t) (C-2, -3, -4, -5), 43.02 (d; C-5', -8'), 46.83 (d; C-4a', -8a'), 54.51 (t; C-10'), 75.31 (s; C-9'), 88.41 (s; C-1', -4'), 129.52 (d; C-6', -7'). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 242 (2, M⁺), 148 (100, M⁺ – Cp), 133 (77, M⁺ – N₂, – Cp, – CH₃).

C₁₆H₂₂N₂ (242.4) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56
Gef. C 79.01 H 9.35 N 11.22

(1'α,4'α,4a'α,5'β,8'β,8a'α)-1',4',4a',5',8',8a'-Hexahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclohexan-1,9'-[1.4:5.8]dimethanophthalazin] (11d) und (1'α,4'α,4a'α,5'α,8'α,8a'α)-1',4',4a',5',8',8a'-Hexahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclohexan-1,9'-[1.4:5.8]dimethanophthalazin] (12d): Durchführung wie für 11c/12c, jedoch mit 2.10 g (12.8 mmol) 3d. 640 mg (22%) 11d vom Schmp. 74–75°C und 87 mg (3%) 12d vom Schmp. 80–82°C.

11d: IR (CCl₄): 3060 cm⁻¹ (=C–H), 2980, 2950, 2880, 2860 (–C–H), 1460, 1455 (N=N), 1380, 1315, 1270. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ε)] = 367 (174). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (m; 3H), 1.23 (bs; 8H) (10'-H_A, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.68 (s; 6H, CH₃), 1.89 (1H, 10'-H_B, J_{AB} = 10.5 Hz), 1.94 (bs; 2H, 4a', 8a'-H), 2.69 (mc; 2H, 5', 8'-H), 6.10 (mc; 2H, 6', 7'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.00 (q; 1', 4'-CH₃), 22.89 (t), 23.05 (t), 25.33 (t), 26.02 (t), 27.90 (t) (C-2, -3, -4, -5, -6), 40.61 (d; C-5', -8'), 43.56 (t; C-10'), 51.59 (d; C-4a', -8a'), 66.03 (s; C-9'), 88.69 (s; C-1', -4'),

140.50 (d; C-6', -7'). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 162 (100, M⁺ – N₂, – Cp), 147 (57, M⁺ – N₂, – Cp, – CH₃).

C₁₇H₂₄N₂ (256.4) Ber. C 79.64 H 9.43 N 10.93
Gef. C 79.59 H 9.63 N 10.80

12d: IR (CCl₄): 3085 cm⁻¹ (=C–H), 2980, 2950, 2880 (–C–H), 1455 (N=N), 1380, 1345, 1300, 1290, 1230. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ε)] = 368 (302), 237 (251). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (mc; 3H), 1.35 (m; 9H, 10', 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.52 (s; 6H, CH₃), 2.44 (mc; 2H, 4a', 8a'-H), 2.62 (mc; 2H, 5', 8'-H), 5.33 (mc; 2H, 6', 7'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.09 (q; 1', 4'-CH₃), 22.90 (t), 23.20 (t), 25.17 (t), 26.17 (t), 27.73 (t) (C-2, -3, -4, -5, -6), 43.21 (d; C-5', -8'), 46.04 (d; C-4a', -8a'), 54.57 (t; C-10'), 67.27 (s; C-9'), 89.26 (s; C-1', -4'), 129.56 (d; C-6', -7'). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 256 (2, M⁺), 241 (2, M⁺ – CH₃), 162 (100, M⁺ – N₂, – Cp), 147 (60, M⁺ – N₂, – Cp, – CH₃).

C₁₇H₂₄N₂ (256.4) Ber. C 79.64 H 9.43 N 10.93
Gef. C 79.81 H 9.69 N 10.67

(1α,4α,4aα,5β,8β,8aα)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-9,9-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (11e) und (1α,4α,4aα,5α,8α,8aα)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-9,9-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (12e): Reaktionsführung wie für 11c/12c, jedoch mit 2.00 g (8.08 mmol) 3e. Der nach Abdestillation von Solvens und Nebenprodukten verbleibende Rückstand wird durch Blitzchromatographie (*tert*-Butylmethylether) vorgereinigt. Die isomeren Produkte werden durch Mitteldruckchromatographie (Cyclohexan/Essigester 1:1) getrennt und dann bei 0.01 Torr sublimiert. 250 mg (20%) 11e vom Schmp. 178–180°C und 20 mg (2%) 12e, Schmp. nicht bestimmt.

11e: IR (CCl₄): 3090 cm⁻¹, 3060, 3040 (=C–H), 2980, 2920, 2880 (–C–H), 1600 (C=C), 1495, 1475, 1440 (N=N), 1390, 1370 [C(CH₃)₂], 1315, 1285, 1250, 1230. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ε)] = 364 (302). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (s; 3H, 9-*exo*-CH₃), 1.04 (s; 3H, 9-*endo*-CH₃), 1.08 (A; 1H, 10-H_A, J_{AB} = 11.0 Hz), 2.18 (B; 1H, 10-H_B), 2.75 (mc; 2H, 5-, 8-H), 3.05 (bs; 2H, 4a-, 8a-H), 6.27 (mc; 2H, 6-, 7-H), 7.50 (m; 4H), 7.80 (m; 6H) (C₆H₅). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 16.95 (q; 9-*exo*-CH₃), 18.22 (q; 9-*endo*-CH₃), 41.16 (d; C-5, -8), 43.90 (t; C-10), 50.19 (d; C-4a, -8a), 68.84 (s; C-9), 95.13 (s; C-1, -4), 127.29 (d), 127.72 (d), 128.36 (d), 136.16 (s) (C₆H₅), 140.88 (d; C-6, -7). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 246 (100, M⁺ – N₂, – Cp), 231 (19, M⁺ – N₂, – Cp, – CH₃), 216 (11, M⁺ – N₂, – Cp, – 2CH₃).

C₂₄H₂₄N₂ (340.5) Ber. C 84.66 H 7.11 N 8.23
Gef. C 84.89 H 7.22 N 8.05

12e: IR (CCl₄): 3090 cm⁻¹, 3060, 3040 (=C–H), 3000–2900 (–C–H), 1600 (C=C), 1460, 1440 (N=N), 1370, 1350 [C(CH₃)₂], 1300. – UV (*n*-Hexan): λ [nm (ε)] = 368 (204). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 3H, 9-*exo*-CH₃), 1.10 (s; 3H, 9-*endo*-CH₃), 1.25 (s; 2H, 10-H), 2.77 (mc; 2H, 5-, 8-H), 3.62 (mc; 2H, 4a-, 8a-H), 5.37 (mc; 2H, 6-, 7-H), 7.40 (m; 4H), 7.70 (m; 6H) (C₆H₅). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 16.79 (q; 9-*exo*-CH₃), 17.88 (q; 9-*endo*-CH₃), 43.64 (d; C-5, -8), 44.85 (d; C-4a, -8a), 54.82 (t; C-10), 77.33 (s; C-9), 95.74 (s; C-1, -4), 127.23 (d), 127.71 (d), 128.38 (d), 129.93 (d; C-6, -7), 136.39 (s) (C₆H₅).

C₂₄H₂₄N₂ (340.5) Ber. C 84.66 H 7.11 N 8.23
Gef. C 84.49 H 7.18 N 8.36

Hydrierungen von 5c–e zu 6c–e und von 12c, d zu 9c, d: Ca. 0.1–0.9 mmol 5 oder 12 werden in 5–15 ml Methanol mit 30–50 mg 10proz. Pd-Kohle bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert.

(1'α,4'α,4a'α,7a'α)-4',4a',5',6',7',7a'-Hexahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclopentan-1,8'-[1.4]methano[1H]cyclopenta[d]pyridazin]

(6c): 200 mg (0.92 mmol) 5c liefern nach Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.04 Torr 180 mg (90%) 6c. — IR (CCl₄): 2940 cm⁻¹, 2870 (—C—H), 1460, 1455 (N=N), 1385, 1300, 1280. — UV (n-Hexan): λ [nm (ε)] = 364 (321). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (m; 4H), 1.38 (m; 10H) (5', 6', 7', 2-, 3-, 4-, 5-H), 1.60 (s; 6H, CH₃), 2.35 (m; 2H, 4a', 7a'-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 12.78 (q; 1', 4'-CH₃), 24.96 (t), 25.93 (t), 26.48 (t), 26.94 (t), 28.28 (t), 28.32 (t) (C-5', -6', -7', -2-, -3-, -4-, -5-H), 51.07 (d; C-4a', -7a'), 71.21 (s; C-8'), 90.33 (s; C-1', -4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (3, M⁺ - N₂), 175 (100, M⁺ - N₂, - CH₃).

C₁₄H₂₂N₂ (218.3) Ber. C 77.01 H 10.16 N 12.83
Gef. C 77.01 H 10.43 N 12.70

(1'α,4'α,4a'α,7a'α)-4',4a',5',6',7',7a'-Hexahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclohexan-1,8'-[1,4]methano[1H]cyclopenta[d]pyridazin] (6d): 50 mg (0.22 mmol) 5d liefern nach Sublimation bei 80°C/0.01 Torr 45 mg (89%) 6d vom Schmp. 46–47°C. — IR (CCl₄): 2940 cm⁻¹, 2860 (—C—H), 1465, 1455 (N=N), 1350, 1230, 1215. — UV (n-Hexan): λ [nm (ε)] = 364 (209). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (m; 2H), 1.25–2.00 (m; 14H) (5', 6', 7', 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.63 (s; 6H, CH₃), 2.27 (mc; 2H, 4a', 7a'-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14.65 (q; 1', 4'-CH₃), 22.71 (t), 23.09 (t), 24.99 (2t), 25.51 (t), 25.99 (t), 27.72 (t), 28.48 (t) (C-5', -6', -7', -2-, -3-, -4-, -5-, -6), 50.26 (d; C-4a', -7a'), 62.97 (s; C-8'), 91.33 (s; C-1', -4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 (6, M⁺ - N₂), 189 (100, M⁺ - N₂, - CH₃).

C₁₅H₂₄N₂ (232.4) Ber. C 77.53 H 10.41 N 12.06
Gef. C 77.20 H 10.65 N 11.65

(1α,4α,4aa,7aa)-4,4a,5,6,7,7a-Hexahydro-8,8-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-methano-1H-cyclopenta[d]pyridazin (6e): 50 mg (0.16 mmol) 5e, in 10 ml Essigester hydriert, liefern 44 mg (88%) 6e vom Schmp. 104–106°C (Zers.) aus Hexan. — IR (CCl₄): 3080 cm⁻¹, 3050, 3020 (=C—H), 2940, 2820 (—C—H), 1600 (C=C), 1500, 1475, 1450 (N=N), 1395, 1380 [C(CH₃)₂], 1300. — UV (n-Hexan): λ [nm (ε)] = 364 (105). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s; 3H, 8-exo-CH₃), 0.96 (s; 3H, 8-endo-CH₃), 1.55 (m; 6H, 5-, 6-, 7-H), 3.52 (mc; 2H, 4a-, 7a-H), 7.50 (m; 4H), 7.75 (m; 6H) (C₆H₅). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 16.98 (q; 8-exo-CH₃), 17.82 (q; 8-endo-CH₃), 25.47 (t; C-6), 28.53 (2t; C-5, -7), 48.94 (d; C-4a, -7a), 66.08 (s; C-8), 98.32 (s; C-1, -4), 127.48 (d), 127.62 (d), 128.26 (d), 136.27 (s) (C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 288 (1, M⁺ - N₂), 273 (100, M⁺ - N₂, - CH₃).

C₂₂H₂₄N₂ (316.2) Ber. C 83.49 H 7.65 N 8.86
Gef. C 83.34 H 7.67 N 8.37

(1'α,4'α,4a'α,5'α,8'α,8a'α)-1',4',4a',5',6',7',8',8a'-Octahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclopentan-1,9'-[1,4:5,8]dimethanophthalazin] (9c): 20 mg (0.08 mmol) 12c liefern nach Kugelrohrdestillation bei 90°C/0.01 Torr 18 mg (94%) 9c vom Schmp. 56–57°C. — IR (CCl₄): 2950 cm⁻¹, 2875 (—C—H), 1480, 1465 (N=N), 1390, 1300. — UV (n-Hexan): λ [nm (ε)] = 360 (347). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (m; 14H, 6', 7', 10', 2-, 3-, 4-, 5-H), 1.50 (s; 6H, CH₃), 2.10 (m; 4H, 4a', 8a', 5', 8'-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.50 (q; 1', 4'-CH₃), 25.72 (t), 26.39 (t), 27.29 (t), 27.76 (t), 28.36 (t) (C-10', -2-, -3-, -4-, -5), 38.46 (d; C-5', -8'), 55.15 (d; C-4a', -8a'), 78.04 (s; C-9'), 89.36 (s; C-1', -4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 216 (20, M⁺ - N₂), 201 (79, M⁺ - N₂, - CH₃), 150 (100).

C₁₆H₂₄N₂ (244.4) Ber. C 78.67 H 9.90 N 11.47
Gef. C 78.44 H 10.14 N 11.23

(1'α,4'α,4a'α,5'α,8'α,8a'α)-1',4',4a',5',6',7',8',8a'-Octahydro-1',4'-dimethylspiro[cyclohexan-1,9'-[1,4:5,8]dimethanophthalazin] (9d): 30 mg (0.12 mmol) 12d liefern nach Kugelrohrdestillation bei 90°C/0.01 Torr 28 mg (93%) 9d vom Schmp. 48–49°C. — IR (CCl₄):

2950 cm⁻¹, 2875 (—C—H), 1470, 1455, 1445 (N=N), 1380, 1290. — UV (n-Hexan): λ [nm (ε)] = 359 (380). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (m; 16H, 6', 7', 10', 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.70 (s; 6H, CH₃), 2.10 (m; 2H, 4a', 8a'-H), 2.40 (m; 2H, 5', 8'-H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.48 (q; 1', 4'-CH₃), 22.96 (t), 23.17 (t), 25.63 (t), 26.11 (t), 27.69 (t) (C-2, -3, -4, -5, -6), 28.06 (t; C-10'), 38.49 (d; C-5', -8'), 45.35 (t; C-6', -7'), 54.01 (d; C-1', -4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (M⁺ - N₂), 215 (M⁺ - N₂, - CH₃), 108 (100).

C₁₇N₂N₂ (258.4) Ber. C 79.02 H 10.14 N 10.84
Gef. C 79.09 H 10.32 N 10.79

Photoreaktionen der Cycloaddukte 5e, 8e, 11e und 12c–e: Die in 0.60 ml Deuteriochloroform (5e, 8e, 11e) oder 0.50 ml Deuterioacetonitril (12c–e) gelösten Proben werden in einem NMR-Rohr an dem auf –20°C gekühlten Pyrextauchschacht befestigt und mit einem 150-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150; Heraeus, Hanau) bestrahlt. Die Photoreaktionen waren dabei innerhalb 30 min beendet (¹H-NMR-Kontrolle). Die Produkte 13, 15 und 17 fallen nach Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.05 Torr als zähe, farblose Öle an. 14 und 16 werden durch Sublimation (50°C/0.01 Torr) gereinigt, 18 durch Umkristallisation aus Cyclohexan.

3,3-Dimethyl-2,4-diphenyl-endo-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]oct-6-en (13): 30 mg (0.096 mmol) 5e liefern 25 mg (91%) 13 (vgl. Lit.¹⁹). — IR (CCl₄): 3080 cm⁻¹, 3055, 3020 (=C—H), 2980, 2960, 2850 (—C—H), 1600 (C=C), 1390, 1370 [C(CH₃)₂]. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.73 (s; 3H, CH₃), 1.57 (s; 3H, CH₃), 2.35 (AB; 2H, 8-H₂, J_{AB} = 17.6 Hz), 2.85 (brm; 1H, 1-H), 3.30 (brm; 1H, 5-H), 5.55 (m; 1H, 7-H), 5.80 (m; 1H, 6-H), 7.20 (m; 10H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.34 (q; CH₃), 22.61 (q; CH₃), 31.38 (t; C-8), 40.17 (d; C-1), 46.81 (s; C-3), 51.17 (d; C-5), 125.66 (d), 125.75 (d), 127.17 (d), 127.42 (d), 129.94 (d), 130.70 (d), 131.24 (d), 138.88 (s), 138.33 (s) (C-6, -7, C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 286 (19, M⁺), 271 (100, M⁺ - CH₃), 241 (9.3), 193 (13.6), 178 (15.7).

4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-endo-tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en (15): Aus 31 mg (0.091 mmol) 8e werden 25 mg (88%) 15 isoliert. — IR (CCl₄): 3095 cm⁻¹, 3060, 3030 (=C—H), 3000, 2960, 2920, 2880 (—C—H), 1600 (C=C), 1390, 1380 [C(CH₃)₂]. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.60 (s; 3H, CH₃), 0.91–1.69 (m; 5H, 10-H_A, 8-H₂), 1.45 (s; 3H, CH₃), 1.88–2.03 (mc; 2H, 1-, 7-H), 2.12 (bs; 2H, 2-, 6-H), 2.34 (d; 1H, 10-H_B, J_{AB} = 10 Hz), 7.11–7.36 (m; 10H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.01 (q; CH₃), 22.22 (q; CH₃), 28.44 (t; C-10), 33.38 (t; C-8, C-9; s; C-3, -5), 36.47 (d; C-1, -7), 45.23 (s; C-4), 47.03 (d; C-2, -6), 125.54 (d), 127.63 (d), 129.54 (d), 139.03 (s) (C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 314 (2.4, M⁺), 299 (100, M⁺ - CH₃), 233 (12), 215 (8).

C₂₄H₂₆ (314.5) Ber. C 91.67 H 8.33 Gef. C 91.58 H 8.39

4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-endo-tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en (17): 49 mg (0.144 mmol) 11e liefern 44 mg (98%) 17. — IR (CCl₄): 3080 cm⁻¹, 3050, 3020 (=C—H), 2980, 2960, 2940, 2920, 2870 (—C—H), 1600 (C=C), 1385, 1370 [C(CH₃)₂]. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.69 (s; 3H, CH₃), 1.14 [A; 1H, 10-H_A, J_{AB} = 10 Hz), 1.43 (s; 3H, CH₃), 2.04 (bs; 2H, 2-, 6-H), 2.30 (B; 1H, 10-H_B), 2.60 (m; 2H, 1-, 7-H), 6.13 (m; 2H, 8-, 9-H), 7.20–7.46 (m; 10H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.29 (q; CH₃), 22.34 (q; CH₃), 32.47 (s; C-3, -5), 41.53 (t; C-10), 41.81 (d; C-1, -7), 44.17 (d; C-2, -6), 46.74 (s; C-4), 125.72 (d), 127.75 (d), 129.45 (d), 136.48 (d), 138.71 (s) (C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 312 (0.2, M⁺), 247 (45, M⁺ - C₆H₅), 246 (100, M⁺ - Cp), 231 (51), 215 (51).

C₂₄H₂₄ (312.5) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.03 H 8.16

1',7'-Dimethylspiro[cyclopentan-1,12'-[8,11]diazahexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan] (14): Aus 20 mg (0.083 mmol) **12c** werden 19 mg (95%) **14** vom Schmp. 97–98°C isoliert. – IR (CCl₄): 2940 cm⁻¹, 2860 (–C–H), 1460, 1440, 1385, 1310, 1295, 1280. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (s; 6H, CH₃), 1.50 (bs; 9H, 4'-H_A, 2-, 3-, 4-, 5-H), 1.88 (B; 1H, 4'-H_B, J_{AB} = 7 Hz), 2.55 (mc; 2H, 2', 6'-H), 2.80 (mc; 2H, 3', 5'-H), 4.18 (mc; 2H, 9', 10'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.50 (q; 1', 7'-CH₃), 26.96 (t), 27.24 (t), 27.94 (t), 31.33 (t) (C-2, -3, -4, -5), 36.62 (t; C-4'), 45.68 (d; C-3', -5'), 65.37 (s; C-12'), 68.77 (d; C-9', -10'), 78.41 (s; C-1', -7'). – MS (70 eV): m/z (%) = 242 (100, M⁺), 227 (19, M⁺ – CH₃).

C₁₆H₂₂N₂ (242.4) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56
Gef. C 79.40 H 9.28 N 11.25

1',7'-Dimethylspiro[cyclohexan-1,12'-[8,11]diazahexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan] (16): 51 mg (0.199 mmol) **12** liefern 43 mg (84%) **16** vom Schmp. 73–74°C. – IR (CCl₄): 2950 cm⁻¹, 2920, 2860, 2840 (–C–H), 1455, 1440, 1380, 1310, 1295, 1280, 1200. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s; 6H, CH₃), 1.40 (m; 11H, 4'-H_A, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H), 1.88 (B; 1H, 4'-H_B, J_{AB} = 7 Hz), 2.53 (mc; 2H, 2', 6'-H), 2.78 (mc; 2H, 3', 5'-H), 4.10 (mc; 2H, 9', 10'-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.29 (q; 1', 7'-CH₃), 23.06 (t), 25.81 (t), 25.95 (t), 27.10 (t), 30.71 (t) (C-2, -3, -4, -5, -6), 36.49 (t; C-4'), 45.10 (d; C-3', -5'), 55.87 (d; C-2', -6'), 68.00 (d; C-9', -10'), 77.21 (s; C-1', -7'). – MS (70 eV): m/z (%) = 256 (100, M⁺), 241 (22, M⁺ – CH₃).

C₁₇H₂₄N₂ (256.4) Ber. C 79.64 H 9.43 N 10.93
Gef. C 79.60 H 9.60 N 11.05

12,12-Dimethyl-1,7-diphenyl-8,11-diazahexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]dodecan (18): Aus 7 mg (0.02 mmol) **12e** werden 6 mg (86%) **18** vom Schmp. 226–227°C isoliert. – IR (CCl₄): 3080 cm⁻¹, 3060, 3040 (=C–H), 2980, 2960, 2880 (–C–H), 1610 (C=C), 1500, 1450, 1430, 1370, 1320, 1300, 1250. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.70 (s; 3H, CH₃), 1.05 (s; 3H, CH₃), 1.60 (A; 1H, 4-H_A, J_{AB} = 10 Hz), 2.10 (B; 1H, 4-H_B), 2.70 (mc; 2H, 2-, 6-H), 3.58 (mc; 2H, 3-, 5-H), 4.30 (mc; 2H, 9-, 10-H), 7.30 (m; 6H), 7.60 (m; 4H) (C₆H₅). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 18.52 (q; CH₃), 21.73 (q; CH₃), 36.67 (t; C-4), 45.62 (d; C-3, -5), 55.71 (d; C-2, -6), 60.23 (s; C-12), 68.71 (d; C-9, -10), 86.27 (s; C-1, -7), 127.04 (d), 127.44 (d), 127.89 (d), 137.27 (s) (C₆H₅). – MS (70 eV): m/z (%) = 340 (100, M⁺), 325 (8, M⁺ – CH₃), 246 (58).

C₂₄H₂₄N₂ (340.5) Ber. C 84.66 H 7.11 N 8.23
Gef. C 84.61 H 7.61 N 7.44

CAS-Registry-Nummern

1b: 123-54-6 / **2b**: 3142-58-3 / **2c**: 69994-30-5 / **2d**: 69994-29-2 / **2e**: 41169-42-0 / **3c**: 87268-49-3 / **3d**: 105786-97-8 / **3e**: 30169-45-0 / **4**: 542-92-7 / **5c**: 105786-98-9 / **5d**: 105786-99-0 / **5e**: 105787-00-6 / **6c**: 105787-07-3 / **6d**: 105787-08-4 / **6e**: 105787-09-5 / **7**: 498-66-8 / **8c**: 105787-01-7 / **8d**: 105787-02-8 / **8e**: 105787-03-9 / **9c**: 105879-80-9 / **9d**: 105879-81-0 / **10**: 121-46-0 / **11c**: 105787-04-0 / **11d**: 105787-05-1 / **11e**: 105787-06-2 / **12c**: 105879-77-4 / **12d**: 105879-78-5 / **12e**: 105879-79-6 / **13**: 39781-96-9 / **14**: 105817-86-5 / **15**: 105787-10-8 / **16**: 105787-11-9 / **17**: 105817-85-4 / **18**:

105834-60-4 / 1,4-Dibrombutan: 110-52-1 / 1,5-Dibrompentan: 111-24-0 / 1,3-Diphenyl-1,3-propanol: 120-46-7

- ¹⁾ V. Mitteilung: S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2009.
- ²⁾ Aus der *Dissertation* K. Beck, Univ. Würzburg 1986.
- ³⁾ K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 517.
- ⁴⁾ Photoextrusionen von Stickstoff aus 1,2-Diazabicycloalkenen: P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99; vgl. auch P. S. Engel, D. W. Horsey, D. E. Keys, C. J. Nalepa, L. R. Soltero, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7108.
- ⁵⁾ ^{5a)} [2 + 2]-Photocycloadditionen mit benachbarten C=C-Bindungen: B. Albert, W. Berning, Ch. Burschka, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1465. – ^{5b)} Homokonjugative Wechselwirkungen zwischen parallelen N=N- und C=C-Bindungen; K. Beck, S. Hünig, G. Kleefeld, H.-D. Martin, K. Peters, F. Prokschy, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **119** (1986) 543.
- ⁶⁾ G. Gubelt, J. Warkentin, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2481.
- ⁷⁾ ^{7a)} L. Knorr, B. Oettinger, *Liebigs Ann. Chem.* **279** (1894) 247. – ^{7b)} J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4112. – ^{7c)} R. G. Pearson, E. A. Mayerle, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 926.
- ⁸⁾ A. B. Evnin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky, E. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6218.
- ⁹⁾ Fußnote ^{23b)} in N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, *Tetrahedron* **38** (1982) 1693; Während die Autoren in diesem Hinweis die Verwendung von DMSO/K₂CO₃ angeben, benutzen sie in der zugehörigen Publikation DMSO/KOH: N. S. Zefirov, T. S. Kuznetsova, S. I. Kozhushkov, L. S. Surmina, Z. A. Rashchopkina, *Zh. Org. Khim.* **19** (1983) 541 [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 38075k].
- ¹⁰⁾ G. Alder, J. Mönch, H. Wirtz, *Liebigs Ann. Chem.* **627** (1959) 47.
- ¹¹⁾ Plausible Erklärung: ^{11a)} S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4054. – ^{11b)} R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Ningin, N. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3951. – ^{11c)} U. Burkert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 572. – ^{11d)} N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2436. – ^{11e)} P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2438. – ^{11f)} J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2435. – ^{11g)} N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P. H. Mueller, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4974.
- ¹²⁾ Technik in Anlehnung an W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923; G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruckchromatographie*, Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart 1978.
- ¹³⁾ Vgl. hierzu die Versuche in Lit.³⁾
- ¹⁴⁾ S. G. Cohen, R. Zand, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 586.
- ¹⁵⁾ L. A. Paquette, K. H. Fuhr, S. Porter, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 467.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5128. – ^{16b)} R. Gree, H. Park, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4397. – ^{16c)} L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1765. – ^{16d)} L. A. Paquette, L. M. Leichter, *Org. Photochem. Synth.* **2** (1976) 52.
- ¹⁷⁾ L. A. Paquette, R. V. C. Carr, P. Charumilind, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 492.
- ¹⁸⁾ R. K. Bramley, R. Grigg, G. Guilford, P. Milner, *Tetrahedron* **29** (1973) 4159.
- ¹⁹⁾ K. von Auwers, F. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **472** (1929) 287.
- ²⁰⁾ Vgl. F. Freeman, *Chem. Rev.* **75** (1975) 482; P. E. Peterson, G. Allen, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 1505.

[262/86]