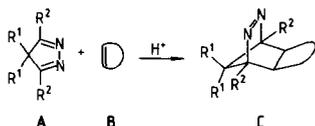


Azobrücken aus Azinen, VII<sup>1)</sup>**Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf zwischen Isopyrazolen und Cycloalkenen sowie Cycloalkadienen. — Ein Vergleich von Säure-Katalyse und Beschleunigung durch Druck**Karin Beck<sup>2)a</sup>, Siegfried Hünig<sup>\*a</sup>, Frank-Gerrit Klärner<sup>\*b</sup>, Petra Kraft<sup>3)a</sup> und Uwe Artschwager-Perl<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 WürzburgFakultät für Chemie der Universität Bochum<sup>b</sup>,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 1. Juni 1987

Die Isopyrazole **1** und **2** liefern unter Säurekatalyse mit den C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>-Cycloalkenen (**3–8**) sowie mit Norbornen (**9**), 1,4-Cyclohexadien (**18**), 1,5-Cyclooctadien (**19**), Norbornadien (**20**) und Benzonorbornadien (**21**) die erwarteten Cycloaddukte **10–17** und **22–27** mit Azobrücke. Mit **19** entstehen dabei auch die Bisaddukte **24a** und **24b**. Ohne Säurekatalyse bilden sich aus **2** und den Olefinen die entsprechenden Cycloaddukte unter 7 kbar Druck meist in höherer Ausbeute, mit **20** zusätzlich die Bisaddukte *exo,exo*-**26b** und *endo,exo*-**26b**. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Cycloalkene bei Reaktionen unter Druck korrelieren mit den Reaktionsenthalpien für die Addition von 1,3-Cyclopentadien. Das *exo/endo*-Verhältnis der Cycloaddukte **25b** aus **2b** + **20** erweist sich druck- und temperaturunabhängig.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß Isopyrazole **A** unter Protonenkatalyse mit cyclischen Alkenen **B** in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf zu Derivaten **C** des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptens reagieren, die auf anderem Wege kaum zugänglich sein dürften<sup>1,4)</sup>. Ihre Bedeutung zeigt sich u. a. in der glatten Photodenitrogenierung bzw. [2+2]-Photocycloaddition, falls **C** eine zur N=N-Gruppe parallel benachbarte C=C-Bindung besitzt<sup>1)</sup>.



Die vorliegende Untersuchung setzt sich zum Ziel, die beschriebenen Cycloadditionen mit den Isopyrazolen **1** und **2** in folgender Richtung zu erweitern: Es ist zu prüfen,

- 1) ob sich bei **2** die Säurekatalyse durch Anwendung hohen Druckes ersetzen läßt (bei **1**, das trimer vorliegt, wird die Säure zur Monomerisierung benötigt, so daß Säurekatalyse bei der Cycloaddition nicht zu vermeiden ist<sup>3)</sup>),
- 2) ob sich alle Cycloalkene C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub> sowie einige nicht konjugierte Cycloalkadiene als Dienophile eignen,
- 3) ob die Cycloaddition stereoselektiv verläuft.

**Azo Bridges from Azines, VII<sup>1)</sup>. — Diels-Alder Reactions with Inverse Electron Demand between Isopyrazoles and Cycloalkenes or Cycloalkadienes. — A Comparison of Acid Catalysis and Acceleration by Pressure**

The acid-catalysed reaction of the isopyrazoles **1** and **2** with the cycloalkenes **3–8**, norbornene (**9**), 1,4-cyclohexadiene (**18**), 1,5-cyclooctadiene (**19**), norbornadiene (**20**), and benzonorbornadiene (**21**) yields the expected azo-bridged cycloadducts **10–17** and **22–27**. From **19** are also obtained the bisadducts **24a** and **24b**. At higher pressure (7 kbar) the non-acid-catalysed reaction of **2** and the previously mentioned olefines produces the respective cycloadducts usually in higher yields. In the case of **20** the additional bisadducts *exo,exo*-**26b** and *endo,exo*-**26b** are formed. Reaction rates for the (pressure-controlled) cycloadditions correlate with the reaction enthalpies of the cycloaddition between cycloalkenes and 1,3-cyclopentadiene. The *exo/endo* ratio of cycloadducts **25b**, formed from **2** and **20** proves to be independent of temperature and pressure.

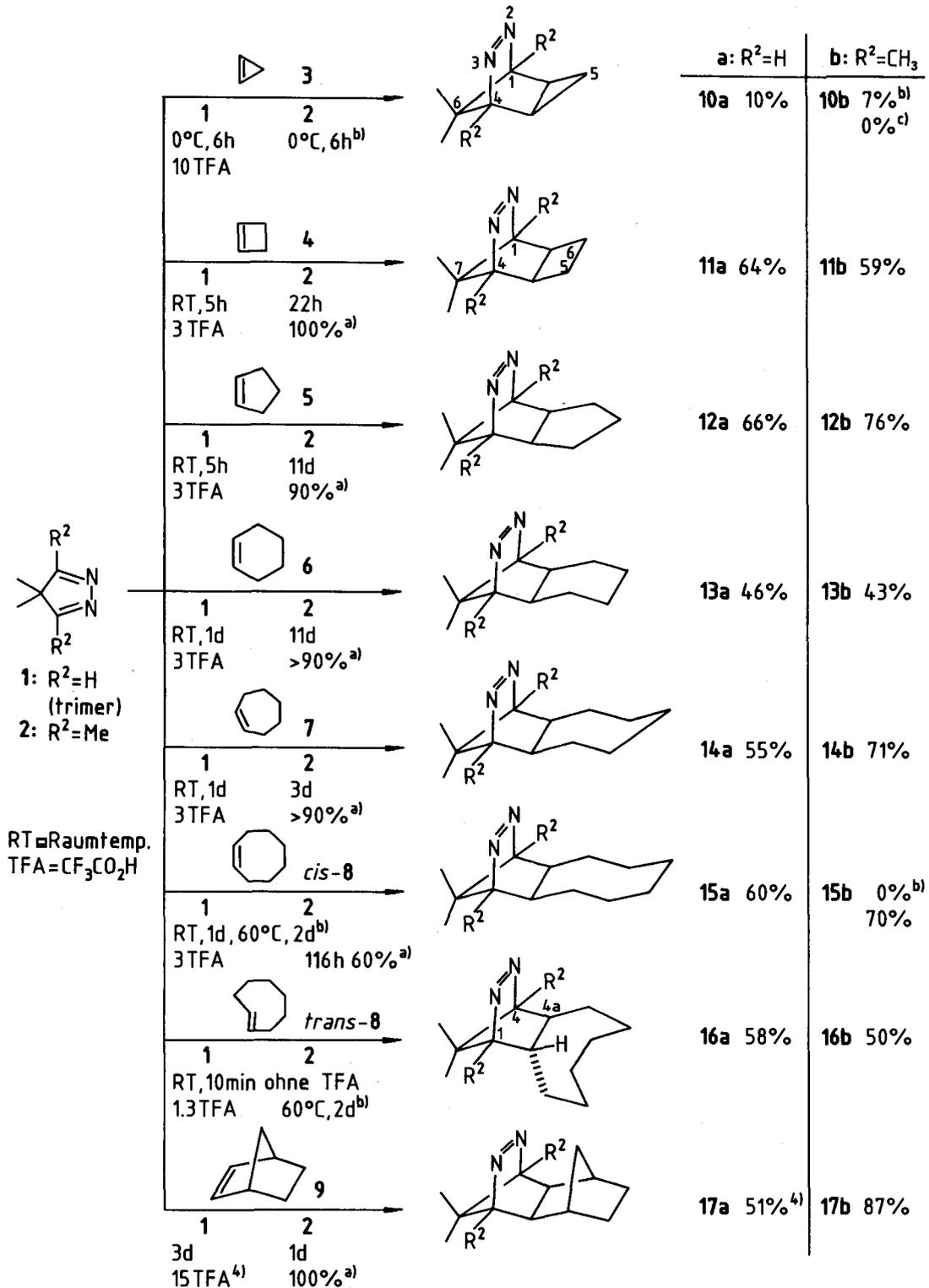
**Reaktion der Isopyrazole **1** und **2** mit Cycloalkenen**

Wie ein Blick auf Schema 1 zeigt, lassen sich die Isopyrazole **1** und **2** mit allen eingesetzten Cycloolefinen **3–9** in meist guten Ausbeuten zu den erwarteten Diels-Alder-Addukten **10a–17a** und **10b–17b** umsetzen, so daß nur einige Besonderheiten diskutiert werden müssen.

Es gelingt tatsächlich, beim Einsatz von **2** die Säurekatalyse durch Druck (7 kbar<sup>4)</sup>), höhere Temperaturen und teilweise längere Reaktionszeiten zu ersetzen. Das stark negative Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger = -25$  bis  $-45$  cm<sup>3</sup>/mol<sup>5)</sup> von Diels-Alder-Reaktionen, das bisher kaum für solche mit inversem Elektronenbedarf ausgenutzt wurde<sup>6)</sup>, schlägt also auch für das vorliegende System voll zu Buche. Die Druckvariante empfiehlt sich vor allem für säureempfindliche Dienophile (s. u.).

Cyclopropen (**3**) reagiert als Dienophil unter Säurekatalyse sowohl mit **1** als auch mit **2** zu den erwarteten Cycloaddukten **10a** und **10b** allerdings in bescheidener Ausbeute (verlustreiche Reinigung). Für die säurefreie Druckreaktion reicht die Reaktivität von **3** gegenüber **2** offenbar nicht aus: Auch bei 80°C und 100°C verschwindet **3** unter Bildung von Polymeren. Die Isopyrazole **1** und **2** sind danach wesentlich

Schema 1. Reaktion der Isopyrazole **1** und **2** mit Cycloalkanen in Chloroform/Trifluoressigsäure sowie bei 7 kbar und 130°C (z. T. in Toluol)



<sup>a)</sup> Umsatz. — <sup>b)</sup> Drucklose Bedingungen wie für **1**. — <sup>c)</sup> Polymerisation des Cyclopropens, auch bei 80°C und 100°C

weniger reaktiv als 6-Oxo-1,3,4-oxadiazine, die auch als cyclische Azine betrachtet werden können und die mit hoher Ausbeute Cyclopropen addieren<sup>7)</sup>. Das Cycloaddukt **11b** aus **2** und Cyclobuten (**4**) ist bereits bekannt. Allerdings wurde es durch Hydrierung des entsprechenden Cyclobutadien-

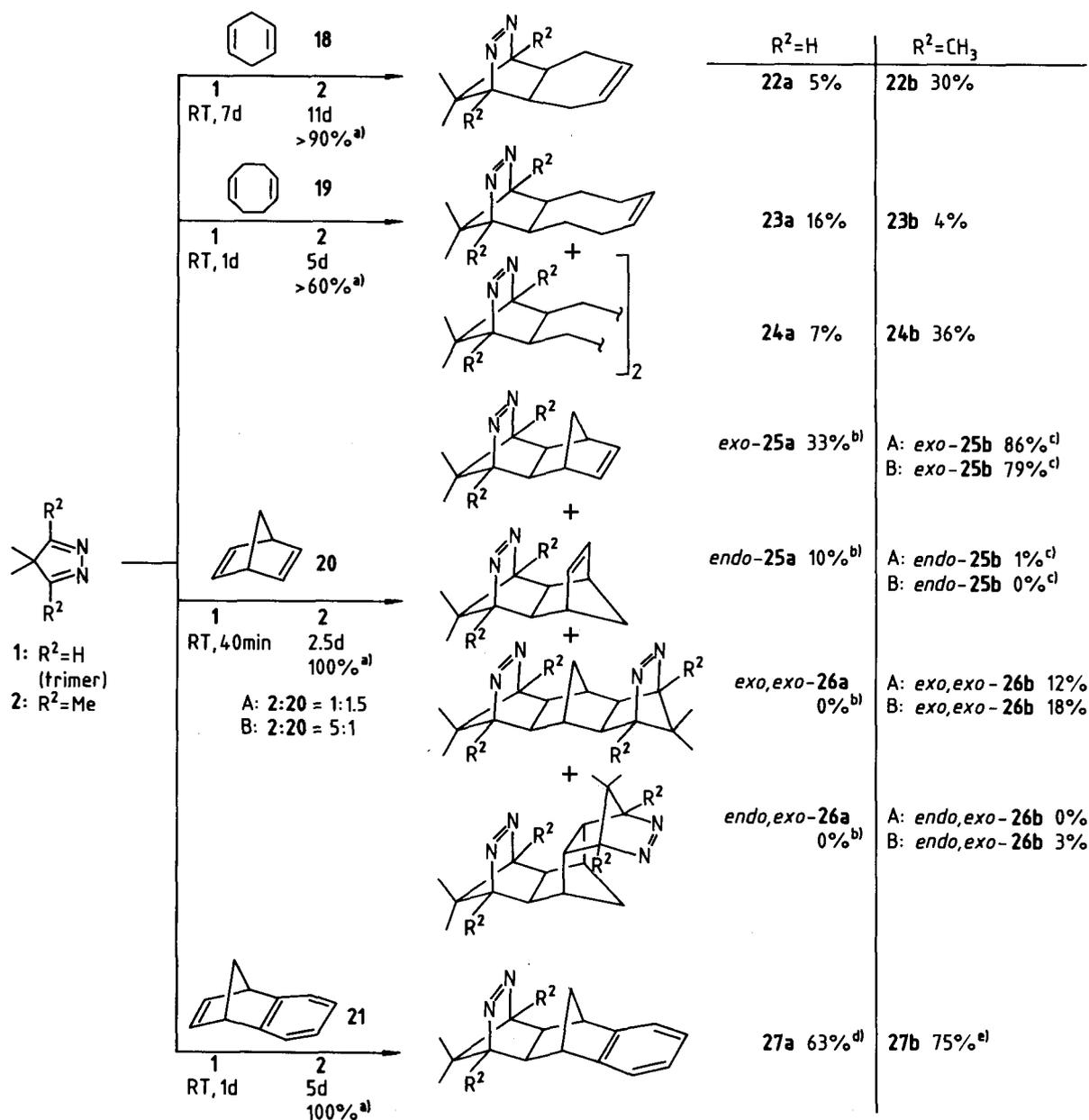
Adduktes gewonnen<sup>8)</sup>. Seine hohe Lichtempfindlichkeit wurde bisher nicht erwähnt.

Die Addition von Cyclopenten (**5**) an **1** ist ein Musterfall für den drastischen Einfluß der Reaktionsbedingungen. Das Cycloaddukt **12a** konnte bisher nur über die Hydrierung

des entsprechenden Cyclopentadien-Adduktes gewonnen werden<sup>2)</sup>. Beim Einsatz von **1** und **5** in Gegenwart von einem Äquivalent Trifluoressigsäure war **12a** nur in Spuren nachweisbar<sup>2)</sup>. Erst die Erhöhung der Säuremenge auf drei Äquivalente beschleunigt die Reaktion in der gewünschten Weise. Dabei werden in Chloroform und Benzol gleich hohe Ausbeuten erzielt. Allerdings muß man zur Produktisolierung das Reaktionsgemisch auf eiskalte, gesättigte Kaliumcarbonatlösung tropfen, um eine stark ausbeutevermindernde Erwärmung zu vermeiden, die z. B. beim Zusatz von festem Kaliumcarbonat auftritt.

Wie die Versuche mit *cis*- und *trans*-Cycloocten (*cis*-**8**, *trans*-**8**) und **1** sowie **2** zeigen, verläuft die Cycloaddition völlig stereospezifisch. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum läßt sich jeweils nur das erwartete Isomere nachweisen. Dieser Befund deutet auf eine konzertierte<sup>9)</sup> [4+2]-Cycloaddition hin. *trans*-**8** ist so reaktiv, daß es sich an **2** bereits ohne Säurekatalyse zu **16b** addiert. Beim Einsatz von *cis*-**8** tritt die schon früher festgestellte größere Enophilie von **1** im Vergleich zu **2** deutlich hervor: Während bei gleicher Konzentration an Trifluoressigsäure mit **1** bereits nach einem Tag bei Raumtemperatur 60% **15a** isolierbar sind, hat **2** selbst

Schema 2. Reaktion der Isopyrazole **1** in Chloroform in Gegenwart von 3 Äquivalenten Trifluoressigsäure und **2** bei 7 kbar und 130°C (z. T. in Toluol) mit nicht konjugierten Cycloalkadienen



Ausbeuten unter drucklosen Bedingungen wie für **1** bei 60°C nach Lit.<sup>4)</sup>. — <sup>a)</sup> Umsatz. — <sup>b)</sup> 2 d, **exo-25a** 27%, **endo-25a**, 3.6%. — <sup>c)</sup> 4 d, **exo-25b**, 22%; **endo-25b**, 2%. — <sup>d)</sup> 8 d, 9%, Nafion-H; 40 d, 54%. — <sup>e)</sup> 34 d, 15%, Nafion-H; 27 d, 66%.

nach zwei Tagen bei 60°C *cis*-**8** nicht angegriffen. Hier bietet die Hochdruckreaktion eine ideale Alternative (70% **15b**).

Norbornen (**9**), das man als Ethano-überbrücktes Cyclopenten bezeichnen kann, wurde zum Vergleich ebenfalls der Druckreaktion mit **2** unterworfen. Die bekannte, stark erhöhte Reaktivität von **9**<sup>10</sup> zeigt sich auch hier: Bereits nach 24 h bei 130°C und 7 kbar ist es quantitativ umgesetzt. Die schon beschriebene säurekatalysierte Cycloaddition zwischen **1** und **9**<sup>4</sup> zeigt im Vergleich zum Einsatz der Cycloalkene **5** und **6**, daß sowohl Reaktionstemperatur als auch die Reaktionsdauer reduziert werden können.

### Reaktion der Isopyrazole **1** und **2** mit nichtkonjugierten Cycloalkadienen

Von nicht konjugierten Alkadienen als Dienophile ist grundsätzlich zu erwarten, daß mit **1** und **2** neben dem 1:1- auch 2:1-Cycloaddukte entstehen. Mit 1,4-Cyclohexadien (**18**) war jedoch beim Einsatz äquivalenter Mengen **1** bzw. **2** und **18** nur das 1:1-Addukt **22a** und **22b** zu fassen. Das ist nicht verwunderlich, da die Reaktivität von **18** im Vergleich zu **6** erheblich reduziert ist, wie die stark verlängerten Reaktionszeiten und Ausbeuten für **22a** und **22b** zeigen.

Setzt man hingegen **1** bzw. **2** und 1,5-Cyclooctadien (**19**) im Verhältnis 1:1 ein, so isoliert man 1:1- und 1:2-Addukte **23a** und **23b** im Verhältnis 4:1, während die Druckreaktion **23b** und **24b** sogar im Verhältnis 1:5 liefert. Wegen der C<sub>2v</sub>- bzw. C<sub>2h</sub>-Symmetrie von **24** ließ sich eine Entscheidung über *cis*- oder *trans*-Position der endständigen Heterocyclen nicht aus den NMR-Spektren treffen. **24a** liegt laut Kristallstrukturanalyse als *trans*-Form vor, die auch für **24b** angenommen wird<sup>11</sup>.

Wegen dieser Befunde wurde das früher schon eingesetzte Norbornadien, bei dem bisher nur *exo*- und *endo*-**25a**<sup>12</sup> sowie *exo*- und *endo*-**25b** (glatte [2+2]-Photocycloaddition der *endo*-Isomeren<sup>13</sup>) isoliert wurden, nochmals untersucht.

Durch Optimierung der Säurekonzentration (möglichst hoch zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und möglichst niedrig wegen Verbrauchs des Olefins) konnte mit **1** + **20** (1:1) die Gesamtausbeute an **25a** auf 43% erhöht und vor allem der Anteil an *endo*-Addukt **25a** auf 10% vergrößert werden. Wichtig ist dabei die kurze Reaktionszeit von nur 40 min, da nach 24 h nicht nur die Gesamtausbeute auf die Hälfte absinkt, sondern vor allem der Anteil an *endo*-**25a**. Dieses ist offensichtlich empfindlicher als *exo*-**25a**, wie auch Zersetzungen beim Chromatographieren an Kieselgel zeigen, die sich durch Zusatz von Triethylamin zum Laufmittel unterdrücken lassen. Eine weitere Addition von **1** an das Cycloaddukt **25a**, z. B. zu **26a**, ist nicht zu beobachten. Auch wenn **1** und **20** im Verhältnis 4:1 eingesetzt werden, ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes kein Doppeladdukt vom Typ **26a** nachweisbar. Der säurekatalysierten Cycloaddition **2** + **20**<sup>1</sup> ist die Hochdruckreaktion vorzuziehen. Sie liefert in höheren Ausbeuten ein nahezu reines Rohprodukt mit *exo*-**25b**:*endo*-**25b** ≈ 35:1.

Bei einem Verhältnis von **2**:**20** = 1:20 entstehen unter den Hochdruckbedingungen bei nahezu quantitativem Umsatz von **2** nur die (1:1)-Addukte *exo*-**25b** und *endo*-**25b** im gaschromatographisch sowie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch er-

mittelten Verhältnis von (97.2 ± 0.7):(2.8 ± 0.7). Das Verhältnis der Addukte ist zwischen 2.5 und 9.5 kbar sowie 110 und 130°C weder signifikant druck- noch temperaturabhängig (Tab. 4). Es hängt jedoch vom Verhältnis der Edukte **2** und **20** ab. Bei einem Verhältnis von **2**:**20** = 5:1 beobachtet man unter den gleichen Bedingungen als (1:1)-Addukt nur noch *exo*-**25b** (*endo*-**25b** < 0.5%) sowie die (2:1)-Addukte *exo,exo*-**26b** und *endo,exo*-**26b** im Verhältnis 79:18:3. Die unterschiedlichen Konfigurationen von *exo,exo*-**26b** und *endo,exo*-**26b** gehen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der chromatographisch getrennten Verbindungen hervor.

In Übereinstimmung mit den Symmetrieeigenschaften von *exo,exo*-**26b** beobachtet man in diesem Fall nur zwei Signale (δ = 0.35 und 0.78) für die paarweise äquivalenten vier Methylgruppen der substituierten Methylenbrücken, dagegen vier Signale (δ = 0.22, 0.26, 0.30 und 0.61) für die entsprechenden vier nicht äquivalenten Methylgruppen von *endo,exo*-**26b**. In Analogie zur Reaktion mit **20** sollte die Addition von **2** an die (1:1)-Addukte *exo*-**25** und *endo*-**25b** ebenfalls bevorzugt jeweils *exo*- in bezug auf die Norbornendoppelbindung stattfinden. *endo,exo*-**26b** stammt somit sicherlich aus *endo*-**25b**. Da das Verhältnis der (1:1)-Addukte aus **2** und **20** temperatur- und druckunabhängig ist, wird der tatsächlich auftretende Anteil an *exo*-**25** und *endo*-**25** durch deren unterschiedliche Geschwindigkeit der Folgereaktionen zu den (2:1)-Addukten bestimmt. Aus den angegebenen Produktverhältnissen läßt sich extrapolieren, daß die Addition von **2** an *endo*-**25b** rund fünfmal (3:3/18:97) schneller verläuft als die an *exo*-**25b**.

Auch mit dem zum Vergleich eingesetzten Benzonorbornadien (**21**) ließen sich die bisher mit **1** und **2** erzielten Ausbeuten<sup>4</sup> an **27a** und **27b** erheblich steigern, ohne daß jedoch in den Rohprodukten Anteile des *endo*-Isomeren nachweisbar waren (<sup>1</sup>H-NMR). Für die Cycloaddition **1** + **21** ist wiederum die erhöhte Säuremenge entscheidend, für **2** + **21** die Anwendung hohen Druckes.

### Spektroskopische Eigenschaften der Cycloaddukte

Die spektroskopischen Daten der Cycloaddukte entsprechen weitgehend denen der bereits beschriebenen Cycloaddukte aus **1** und **2**<sup>1,4</sup>. Im Bereich von 351 nm (**16a**) bis 364 nm (**13b**) mit ε = 107–263 zeigen sie in *n*-Hexan den typischen n-π\*-Übergang einer Azogruppe als Teil eines Fünfringes.

In Bezug auf die Diazadiene **1** und **2** entstehen ausschließlich die abgebildeten *endo*-Addukte. Das folgt aus den schon veröffentlichten Kristallstrukturen<sup>14</sup> und NOE-Experimenten<sup>8b</sup>) und ihrem Vergleich mit den übrigen Cycloaddukten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **15a** (*cis*-Addukt) und **16a** (*trans*-Addukt) stützen diese Interpretation. In **15a** erscheinen die Signale der Protonen an der Azobrücke als Singulett bei δ = 4.66 ppm, die der Protonen an der C-C-Brücke als bei δ = 2.20 ppm zentriertes Multiplett. Für **16a** finden sich dagegen für die Azobrückenkopf-Protonen zwei Singulettis bei δ = 4.35 und 4.61 ppm. Das ist eine Folge der *trans*-Verknüpfung, die sich auch an den zwei Signalen bei δ = 1.85 und 2.26 ppm für die C-C-Brückenkopfpro-

tonen zeigt, von denen das hochfeldverschobene dem Proton zuzuordnen ist, das *syn* zur Azogruppe steht. Schließlich spricht bereits die Stabilität der Cycloaddukte **10a** und **10b** für die *syn*-Stellung des Dreiringes. Das entsprechende Derivat des Diaza-bicyclohexans mit zur Azofunktion *anti*-anelliertem Cyclopropanring spaltet mit  $\Delta G = 21$  kcal/mol (25°C) rasch Stickstoff ab infolge der Wechselwirkung der Walsh-Orbitale des Cyclopropanringes mit den beiden CN-Bindungen<sup>15</sup>. Auffällig ist der starke Einfluß der Größe der anellierten Ringe auf den Abstand der Signale für die *exo*- und *endo*-geminalen Methylgruppen. Während dieser für  $C_5-C_8 \approx \delta = 0.30$  ppm beträgt, sinkt er für  $C_4$  auf 0.08 ppm und steigt für  $C_3$  auf 0.43 ppm an.

### Druckabhängigkeit der Diels-Alder-Reaktion von **2** mit Cycloalkenen

Die unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion von **2** mit den in Schema 1 und 2 angegebenen Cycloalkenen läuft mit Ausnahme von *trans*-Cycloocten (*trans*-**8**) nur bei hohem Druck (7 kbar) mit einer auch präparativ verwertbaren Geschwindigkeit ab. Bei Versuchen, die Reaktion durch Temperaturerhöhung bei Normaldruck zu beschleunigen, fanden offensichtlich schon Folgereaktionen (z. B.  $N_2$ -Eliminierung) statt, sodaß damit die Ausbeute der gewünschten Primäraddukte nicht verbessert werden konnte.

Um einerseits die Reaktionsbedingungen optimieren zu können, andererseits weiteren Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, haben wir die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **2** mit Norbornadien (**20**) bei 130.1°C ermittelt (Abb. 1, Tab. 3). Au-

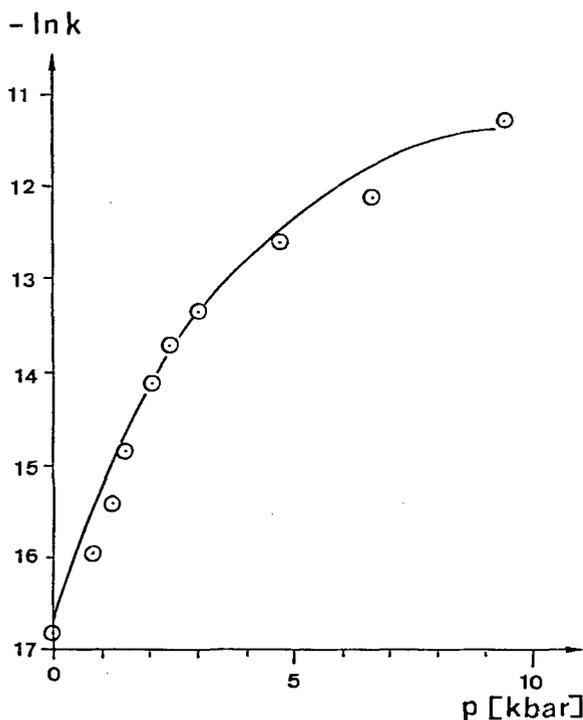


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit ( $\ln k$ ) der Reaktion von Isopyrazol **2** mit Norbornadien (**20**).

ßerdem wurde die Reaktivität ausgewählter Cycloalkene gegenüber **2** bei 130.1°C und 9.5 bzw. 3.0 kbar untersucht (Tab. 1 und 2).

Der Anstieg von  $\ln k$  mit dem Druck ist, wie Abb. 1 zeigt, nur bis ca. 2.5 kbar linear und flacht dann deutlich ab. Aus dem Kurvenverlauf kann man extrapolieren, daß die Geschwindigkeitszunahme oberhalb von 10 kbar nur noch gering ist. Aus der Druckabhängigkeit der  $k$ -Werte läßt sich mit den üblichen im Exp. Teil angegebenen Methoden das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_0^\ddagger$  (130.1°C) der Reaktion von **2** und **20** zu  $-(41 \pm 1)$  cm<sup>3</sup>/mol (Auswertung eines quadratischen Polynoms über den gesamten Druckbereich) bzw.  $-(43 \pm 2)$  cm<sup>3</sup>/mol (lineare Auswertung bis 2.5 kbar) berechnen. Mit Hilfe der El'yanov-Beziehung<sup>16</sup> kann man daraus das Aktivierungsvolumen bei 20°C zu  $\Delta V_0^\ddagger = -28$  cm<sup>3</sup>/mol extrapolieren.

Der Quotient aus dem Aktivierungsvolumen  $\Delta V_0^\ddagger$  mit dem aus den partiellen molaren Volumina von Edukten und Produkten berechneten Reaktionsvolumen ( $\Delta \tilde{V} = -28.8$  cm<sup>3</sup>/mol bei 20°C) ist mit  $(\Delta V_0^\ddagger / \Delta \tilde{V})_{20} = 0.97$  nicht wesentlich von 1 verschieden. Der Übergangszustand ist damit wie bei vielen anderen Diels-Alder-Reaktionen vom Volumen her produktähnlich, was häufig als ein Indiz für den konzentrierten Charakter solcher Prozesse gewertet wird<sup>10</sup>.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Additionen der in Tab. 1 und 2 aufgeführten Cycloalkene an das Isopyrazol **2** geht hervor, daß Cyclohexen (**6**) eine deutlich geringere Reaktivität gegenüber **2** als die übrigen Cycloalkene besitzt. Der Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten bei 9.5 und 3.0 kbar zeigt, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten nicht signifikant druckabhängig ist. Gegenüber Hexachlorcyclopentadien haben Jenner et al.<sup>17</sup> einen ähnlichen Trend der Reaktivität der Cycloalkene beobachtet. Bei der Reaktion mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester fanden Huisgen et al.<sup>18</sup>, daß Norbornen (**9**) bei Raumtemperatur sogar um den Faktor von rund 9200 schneller als **6** reagiert.

Die unterschiedliche Reaktivität der Cycloalkene versuchte man mit dem Abbau der Cycloalken-Spannungsenergie im Übergangszustand zu erklären. Hierzu wurden wiederholt die Differenzen in den Spannungsenergien der Cycloalkene und der entsprechenden Cycloalkane herangezogen, die wir hier in Tab. 1 mit Hilfe der experimentell zugänglichen Hydrierwärmern berechnet und auf das System Cyclohexen-Cyclohexan bezogen haben. Danach hätte man entgegen den experimentellen Befunden erwartet, daß Cyclohexen (**6**) reaktiver als Cyclopenten (**5**), Cyclohepten (**7**) oder Cycloocten (**8**) ist.

Eine gute Korrelation der Reaktivität findet man dagegen mit den Reaktionsenthalpien der Addition der Cycloalkene an 1,3-Cyclopentadien, die wir mit Hilfe eines erweiterten MM2-Kraftfeldes<sup>19</sup> berechnet haben (Tab. 1).

Anders als bei dem Vergleich mit den Hydrierwärmern werden bei dieser Rechnung die konformativen Effekte in den Cycloaddukten mit berücksichtigt. So liegt z. B. der Cyclohexanring im entsprechenden Addukt infolge der bicyclischen Klammer, die eine nahezu ekliptische Anordnung an den Brückenkopf-C-Atomen erzwingt, nicht in der sonst

Tab. 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  der Reaktion von Isopyrazol **2** mit Cycloalkenen (bezogen auf **6**). Experimentelle Hydrierwärmern  $\Delta H_{\text{H}}$  der Cycloalkene; Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{\text{R}}$  der Addition der Cycloalkene an 1,3-Cyclopentadien, berechnet mit Hilfe eines erweiterten MM2-Kraftfeldes<sup>20)</sup>

						
	20	9	cis-8	5	7	6
$k_{\text{rel}}^{\text{a)}$	7.7	5.2	4.4	4.3	4.0	$\equiv 1.0$
$-\Delta\Delta G^{+\text{c)}$	1.6	1.3	1.2	1.2	1.1	$\equiv 0.0$
$k_{\text{rel}}^{\text{b)}$		6.3		5.1		$\equiv 1.0$
$-\Delta\Delta G^{+\text{c)}$		1.5		1.3		$\equiv 0.0$
$-\Delta H_{\text{H}}^{\text{c)}$	38.3 <sup>d)</sup>	33.2 <sup>d)</sup>	24.5 <sup>e)</sup>	26.8 <sup>e)</sup>	26.4 <sup>e)</sup>	28.4 <sup>e)</sup>
$-\Delta\Delta H_{\text{H}}^{\text{c)}$	9.9	4.8	-3.9	-1.6	-2.0	$\equiv 0.0$
$-\Delta H_{\text{R}}^{\text{c)}$	31.1	27.4		27.2		24.4
$-\Delta\Delta H_{\text{R}}^{\text{c)}$	6.7	3.0		2.8		$\equiv 0.0$

<sup>a)</sup> Bei 130°C, 9.5 kbar. — <sup>b)</sup> Bei 130.1°C, 3.0 kbar. — <sup>c)</sup> In kcal/mol. — <sup>d)</sup> W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, H.-J. Figge, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner u. H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung; weitere Hydrierwärmemessungen bei D. W. Rogers, L. S. Chol. R. S. Girellini, T. J. Holmes u. N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 1810; R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr. u. M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4315; Übersicht: J. L. Jensen, *Progr. Phys. Org. Chem.* **12** (1976) 189. — <sup>e)</sup> H.-W. Lennartz, *Dissertation*, Univ. Bochum 1979.

üblichen Sessel-Konformation vor, sondern als Wanne, die nach der Rechnung hier um 2.3 kcal/mol stabiler ist. Damit kommt es bei der Reaktion im Sechsring nicht zu dem erwarteten Abbau sondern zu einem Aufbau von Spannung, der sich offenbar in der beobachteten geringeren Reaktivität von Cyclohexen ausdrückt.

Wir haben uns mit Hilfe einer weiteren Rechnung davon überzeugt, daß die vier Methylgruppen des von uns untersuchten Tetramethylisopyrazols **2** jeweils einen gleichsinnigen Effekt auf die Stabilität der Addukte ausüben. Die uns interessierenden Differenzen der Reaktionsenthalpien ändern sich bei den tetramethylsubstituierten Systemen somit nicht nennenswert gegenüber den unsubstituierten Systemen [z. B.  $-\Delta\Delta H_{\text{R}} = 6.5$  oder 2.9 kcal/mol für Norbornadien (**20**) bzw. Norbornen (**9**) als Dienophil und Cyclohexen (**6**) wieder als Referenzsystem].

Auch der Befund, daß bei der Reaktion von **2** mit Norbornadien (**20**) außer *exo*-**25b** auch *endo*-**25b** und mit Norbornen nur das *exo*-Addukt **17b** entsteht, läßt sich auf unterschiedliche Stabilitäten der Addukte zurückführen. Nach Kraftfeld-Berechnungen ist das *exo*-Addukt aus Norbornen (**9**) und Cyclopentadien um 4.2 kcal/mol stabiler als das entsprechende *endo*-Addukt. Im Fall von Norbornadien (**20**) wird das *endo*-Addukt sogar als das um 0.4 kcal/mol stabilere Addukt berechnet. In der Kraftfeld-Rechnung wird allerdings die elektronische Wechselwirkung der benachbarten Doppelbindungen im *endo*-Norbornadien-Addukt nicht berücksichtigt<sup>20)</sup>. Um diesen Einfluß auf die relative Stabilität der beiden Addukte kennenzulernen, haben wir zu den berechneten Bildungsenthalpien der entsprechenden gesättigten Verbindungen die von Turner et al.<sup>21)</sup> experimentell bestimmten Hydrierwärmern der Doppelbindungen addiert.

Im Fall von Norbornen ist der so ermittelte Stabilitätsunterschied des *exo*- und *endo*-Adduktes mit  $\Delta\Delta H_{\text{H}}^{\circ} = 4.0$  kcal/mol nicht nennenswert verschieden von dem direkt berechneten Wert. Dagegen findet man beim Norbornadien, daß das *exo*-Addukt nun — wenn auch nur geringfügig um 0.8 kcal/mol — stabiler ist als das *endo*-Addukt. Demnach üben die benachbarten Doppelbindungen im *endo*-Norbornadien-Addukt nur einen geringen Effekt auf die Energie des Systems aus.

Die Bildung beider Addukte bei der Reaktion mit Norbornadien (**20**) läßt sich als Ausdruck der vergleichbaren Stabilität des *exo*- und *endo*-Adduktes verstehen. Im Fall von Norbornen (**9**) beobachtet man entsprechend der unterschiedlichen Stabilität der beiden Addukte nur das *exo*-Addukt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Untersuchung.

## Experimenteller Teil

Geräte, Solventien usw. siehe Lit.<sup>1)</sup>

Reaktion von trimerem **1** (= **1<sub>tri</sub>**) und **2** mit Cyclopropen (**3**): Nach der Methode von Gloss und Kantz<sup>22)</sup> erhitzt man in einem Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr 23.0 g (0.30 mmol, 50proz. Suspension in Toluol) Natriumamid und 12.0 ml Ligroin (Sdp. 90–100°C) in einem schwachen N<sub>2</sub>-Strom. Diesen leitet man über den Kühler durch eine Waschflasche mit 4N Schwefelsäure und durch ein mit Diphosphorpentoxid auf Bimsstein gefülltes Trockenrohr. Dann tropft man während 4 h 23.0 g (0.30 mol) Allylchlorid zu und leitet das Gasgemisch in eine auf 0°C gekühlte Lösung von

A) 600 mg (2.08 mmol) **1<sub>tri</sub>** (= 6.24 mmol **1**) und 0.50 ml (64.0 mmol) TFA in 5 ml CHCl<sub>3</sub>. Nach 6 h bei ca. 20% Umsatz an **1<sub>tri</sub>** durch Zugabe von 1 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgebrochen.

B) 2.00 g (16.1 mmol) **2** und 0.125 ml (16.1 mmol) TFA in 5 ml CHCl<sub>3</sub>. Nach 6 h bei ca. 40% Umsatz an **2** wie oben abgebrochen.

Nach Abfiltrieren des Niederschlages, Waschen mit CHCl<sub>3</sub> und Abziehen des Solvens wird der verbleibende Rückstand mehrmals durch Mitteldruckchromatographie (siehe Lit.<sup>1)</sup>) mit Petrolether/Essigester, 9:1, getrennt.

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,5 $\alpha\alpha$ )-4,4 $\alpha$ ,5,5 $\alpha$ -Tetrahydro-6,6-dimethyl-1,4-methano-1H-cyclopropa[d]pyridazin (**10a**): Nach Kugelrohrdestillation (30°C/0.01 Torr) 87 mg (10%) **10a** vom Schmp. 26.5–27°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3000 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2940, 2920, 2900, 2880 (C–H), 1480, 1465 (N=N), 1385, 1370 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1270, 1240, 1210. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 350 nm (219), 342 (121), 336 (sh; 71), 316 (sh; 30). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.14 (dt;  $J_{4\alpha,5'} = J_{5',5\alpha} = 2.9$  Hz,  $J_{5',5''} = 5.8$  Hz; 1H, 5'-H), 0.75 (dt;  $J_{4\alpha,5''} = J_{5'',5\alpha} = 7.6$  Hz; 1H, 5''-H), 0.76 (s; 3H, 6-*exo*-CH<sub>3</sub>), 1.19 (s; 3H, 6-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.53 (dddd; 2H, 4 $\alpha$ -, 5 $\alpha$ -H), 4.59 (dd; 1-, 4-H,  $J_{1,5\alpha} = J_{1,4\alpha} = 2$  Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.48 (d; C-4 $\alpha$ -, 5 $\alpha$ ), 16.58 (t; C-5), 18.16 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-6), 19.93 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-6), 72.06 (s; C-6), 83.65 (d; C-1, -4). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 108 (7) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 93 (100) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – CH<sub>3</sub>], 78 (7) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – 2CH<sub>3</sub>].

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57

Gef. C 70.65 H 9.04 N 20.84

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,5 $\alpha\alpha$ )-4,4 $\alpha$ ,5,5 $\alpha$ -Tetrahydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-methano-1H-cyclopropa[d]pyridazin (**10b**): 76 mg (7%) **10b** vom

Schmp. 47–48°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3000 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2940, 2880 (C–H), 1495, 1470, 1460, 1440 (N=N), 1390, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1370, 1330, 1290, 1230, 1200. — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 358 nm (192), 346 (sh; 108), 337 (sh; 88). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.28 (dt; J<sub>4a,5'</sub> = J<sub>5',5a</sub> = 2.9 Hz, J<sub>5',5''</sub> = 6.1 Hz; 1H, 5'-H), 0.46 (s; 3H, 6-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.72 (dt; J<sub>4a,5''</sub> = J<sub>5'',5a</sub> = 7.5 Hz; 1H, 5''-H), 0.96 (s; 3H, 6-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.26 (dd; 2H, 4a-, 5a-H), 1.60 (s; 6H, 1-, 4-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.64 (q; 2 CH<sub>3</sub>), 15.60 (d; C-4a, -5a), 16.55 (t; C-5), 17.39 (q; 2 CH<sub>3</sub>), 72.76 (s; C-6), 88.31 (s; C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (3) [M<sup>+</sup>], 149 (3) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 134 (10) [M<sup>+</sup> - 2CH<sub>3</sub>], 136 (5) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 121 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (164.3) Ber. C 73.13 H 9.82 N 17.06  
Gef. C 73.38 H 9.65 N 17.12

(1*α,4α,4α,6α*)-1,4,4a,5,6,6a-Hexahydro-7,7-dimethyl-1,4-methanocyclobuta[d]pyridazin (**11a**): Zur Erzeugung des Cyclobutens<sup>23</sup> werden unter N<sub>2</sub>-Schutzgas und Rühren 3.40 g (15.0 mmol) Cyclobutyltosylat in 10 ml DMSO innerhalb von 10 min zu 4.2 g (37 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 60 ml DMSO bei 70°C getropft. Das entweichende Gas (am Schluß auf 90°C erhitzen) wird in einen Kleinautoklaveneinsatz eingeleitet, der 500 mg **1**<sub>tri</sub> (= 5.22 mmol **1**), 3 ml Benzol und 1.20 ml (16 mmol) TFA enthält und mit Trockeneis/Ethanol gekühlt ist. Man verschließt den Autoklaven mit Einsatz bei tiefer Temperatur und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Dann tropft man die Mischung auf eiskalte K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, trennt die org. Phase ab, trocknet mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und sublimiert nach Abziehen des Solvens den Rückstand bei 25°C/0.01 Torr; Ausb. 500 mg (64%) **11a** vom Schmp. 56–57°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2900, 2870, 2840 (C–H), 1490, 1470, 1450, 1440, 1430 (N=N), 1390, 1375 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1295, 1280, 1255, 1250, 1230, 1200. — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 358 nm (251), 348 (123), 338 (sh; 56), 325 (25), 316 (sh; 10). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.59 (s; 3H, 7-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.67 (s; 3H, 7-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.35 (m; 2H), 1.64 (m; 2H) (5-, 6-H), 2.76 (m; 2H, 4a-, 6a-H), 4.62 (dd; 2H, 1-, 4-H, J<sub>1,6a</sub> = J<sub>1,4a</sub> = 2 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.82 (t; C-5, -6), 17.53 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-7), 19.16 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-7), 36.87 (d; C-4a, -6a), 57.38 (s; C-7), 86.55 (d; C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 107 (16) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>], 94 (36), 93 (10), 91 (18), 79 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65  
Gef. C 71.63 H 9.39 N 19.12

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion von **1**<sub>tri</sub> mit Dienophilen:** 500 mg (1.74 mmol) **1**<sub>tri</sub> (= 5.22 mmol **1**) werden in 4.00 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 1.20 ml (1.78 g; 15.6 mmol) TFA entstehen zwei Phasen. Nun wird auf 0°C abgekühlt und unter Rühren das frisch destillierte Dienophil (≥ 1 Äquivalent, bezogen auf **1**) zugegeben. Es wird so lange bei 0°C bzw. Raumtemperatur gerührt, bis das Reaktionsgemisch einphasig ist und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt, daß **1**<sub>tri</sub> vollständig reagiert hat. Das Reaktionsgemisch wird zur Aufarbeitung auf eiskalte, gesättigte K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (4 ml) getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird nochmals mit wenig Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, das Lösungsmittel sowie überschüssiges Dienophil im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wird gereinigt.

(1*α,4α,4α,7α*)-4,4a,5,6,7,7a-Hexahydro-8,8-dimethyl-1,4-methano-1H-cyclopenta[d]pyridazin (**12a**): Mit 400 mg (5.87 mmol) Cyclopenten (**5**) 5 h bei Raumtemperatur. Nach Sublimation (50°C/0.05 Torr) 570 mg (66%) **12a** vom Schmp. 44–45°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2950 cm<sup>-1</sup>, 2880 (C–H), 1470, 1455 (N=N), 1390, 1375 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 357 nm (215). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.60 (s; 3H, 8-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.98 (s; 3H, 8-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.26 (dt; 1H, J = 7.5 Hz, J = 12 Hz), 1.38 (dt, 1H),

1.45 (dt; 4H) (5-, 6-, 7-H), 2.78 (m; 2H, 4a, 7a-H), 4.70 (br. s; 2H, 1-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.02 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-8), 19.53 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-8), 25.71 (t; C-6), 28.54 (t; C-5, -7), 44.21 (d; C-4a, -7a), 58.32 (s; C-8), 87.95 (d; C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 149 (2) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 107 (100), 93 (58).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (164.3) Ber. C 73.13 H 9.82 N 17.06  
Gef. C 72.89 H 9.86 N 17.03

(1*α,4α,4α,8α*)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-9,9-dimethyl-1,4-methanophthalazin (**13a**): Mit 500 mg (6.08 mmol) Cyclohexen (**6**), 1 d bei Raumtemperatur. Nach Kugelrohrdestillation (70°C/0.01 Torr) 425 mg (46%) **13a** vom Schmp. 67–68°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850 (C–H), 1480, 1470–1430 (N=N), 1390, 1370 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1360, 1340, 1320, 1300, 1285, 1270, 1210. — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 358 nm (229), 347 (120), 342 (sh; 102), 326 (sh; 35). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.69 (s; 3H, 9-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.92 (m; 2H), 1.01 (s; 3H, 9-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.19 (m; 2H), 1.52 (m; 4H) (5-, 6-, 7-, 8-H), 2.22 (m; 2H, 4a-, 8a-H), 4.70 (d; 2H, 1-, 4-H, J = 0.7 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.74 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-9), 19.64 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-9), 19.94 (t; C-6, -7), 20.03 (t; C-5, -8), 36.51 (d; C-4a, -8a), 53.31 (s; C-9), 88.28 (d; C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 178 (0.3) [M<sup>+</sup>], 150 (3) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 135 (100) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>].

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (178.3) Ber. C 74.11 H 10.18 N 15.71  
Gef. C 74.06 H 10.20 N 15.77

(1*α,4α,4α,9α*)-4,4a,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-10,10-dimethyl-1,4-methano-1H-cyclohepta[d]pyridazin (**14a**): Mit 530 mg (5.50 mmol) Cyclohepten (**7**) 1 d bei Raumtemperatur. Nach Sublimation (80°C/0.01 Torr) 550 mg (55%) **14a** vom Schmp. 98–99°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2990 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2940, 2920, 2860 (C–H), 1490, 1465, 1450 (N=N), 1395, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1360, 1300, 1230. — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 355 nm (201), 344 (110), 340 (sh; 96), 322 (sh; 32). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.66 (s; 3H, 10-*exo*-CH<sub>3</sub>), 1.00 (m; 6H), 1.06 (s; 3H, 10-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.84 (m; 4H) (5-, 6-, 7-, 8-, 9-H), 2.39 (m; 2H, 4a-, 9a-H), 4.65 (br. s; 2H, 1-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.99 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-10), 19.53 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-10), 26.12 (t; C-6, -8), 27.75 (t; C-5, -9), 30.30 (t; C-7), 30.93 (d; C-4a, -9a), 42.89 (s; C-10), 91.06 (d; C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (4) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 149 (80) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>], 135 (5) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub> - 2CH<sub>3</sub>], 107 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (192.3) Ber. C 74.95 H 10.48 N 14.57  
Gef. C 75.51 H 10.30 N 14.53

(1*α,4α,4α,10α*)-1,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-Decahydro-11,11-dimethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazin (**15a**): Mit 610 mg (5.50 mmol) *cis*-Cycloocten (*cis*-**8**) bei Raumtemperatur. Nach Sublimation (90°C/0.01 Torr) 645 mg (60%) **15a** vom Schmp. 120–121°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3000 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2970, 2940, 2860 (C–H), 1490, 1470, 1450 (N=N), 1390, 1375 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1365, 1350, 1290, 1250, 1200. — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 356 nm (209), 351 (144), 344 (118), 322 (sh; 37). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.63 (s; 3H, 11-*exo*-CH<sub>3</sub>), 1.06 (s; 3H, 11-*endo*-CH<sub>3</sub>), 0.90–1.40 (m; 8H), 1.56 (m; 2H), 1.79 (m; 2H) (5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-H), 2.20 (m; 2H, 4a-, 10a-H), 4.66 (br. s; 2H, 1-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.04 (q; 2C, CH<sub>3</sub>-11), 25.03 (t; C-7, -8), 26.02 (t; C-6, -9), 31.18 (t; C-5, -10), 41.46 (d; C-4a, -10a), 52.51 (s; C-11), 93.30 (d; C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 178 (4) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 163 (34) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>], 107 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (206.3) Ber. C 75.67 H 10.75 N 13.58  
Gef. C 75.72 H 11.02 N 14.03

(1*α,4α,4α,10αβ*)-1,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-Decahydro-11,11-dimethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazin (**16a**): Allgemeine Arbeitsweise, jedoch 300 mg **1**<sub>tri</sub> (= 3.12 mmol **1**), 2.50 ml CHCl<sub>3</sub>, 0.33 ml (4.30 mmol) TFA, 1.36 g (12.9 mmol) *trans*-Cycloocten, gaschrom.

rein. Laut DC (SiO<sub>2</sub>; Petrolether/*tert*-Butylmethyl ether, 1:1) ist die Reaktion nach 10 min bei Raumtemperatur beendet. 1.91 g Rohprodukt liefern nach Kugelrohrdestillation (150°C/0.05 Torr) 331 mg (73%) weitgehend reines **16a**. Dieses fällt nach Mitteldruckchromatographie (Petrolether/Essigester, 8:2) und Kugelrohrdestillation (150°C/0.05 Torr) als farbloses Öl an; Ausb. 260 mg (58%) **16a**. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850 (C—H), 1480, 1470–1430 (N=N), 1390, 1370 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1360, 1340, 1320, 1300, 1285, 1270, 1210. — UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 351 nm (107), 348 (sh; 77), 340 (73), 320 (sh; 28). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.70 (s; 3H, 11-*exo*-CH<sub>3</sub>), 1.09 (s; 3H, 11-*endo*-CH<sub>3</sub>), 0.75 (m; 1H), 0.94 (m; 1H), 1.10–1.75 (m; 12H) (5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-H), 1.85 (m; 1H, 10a-H), 2.26 (m; 1H, 4a-H), 4.35 (br. s; 1H, 4-H), 4.61 (dd; 1H, 1-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.68 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-11), 20.66 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-11), 25.14 (t), 26.11 (t), 26.91 (t), 28.32 (t), 30.63 (t), 32–38 (t) (C-5, -6, -7, -8, -9, -10), 39.91 (d), 40.00 (d) (C-4a, -10a), 52.98 (s; C-11), 89.54 (d), 91.05 (d) (C-1, -4). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 178 (3) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 163 (34) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – CH<sub>3</sub>], 107 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (206.3) Ber. C 75.67 H 10.75 N 13.58  
Gef. C 75.82 H 10.92 N 13.90

(1α,4α,4αα,8αα)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-9,9-dimethyl-1,4-methanophthalazin (**22a**): Mit 434 mg (5.42 mmol) 1,4-Cyclohexadien (**18**). Nach 7 d bei Raumtemp. wird die noch immer zweiphasige Mischung aufgearbeitet. Kugelrohrdestillation (25°C/0.01 Torr) liefert 48 mg (5%) **22a** als farbloses Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3030 cm<sup>-1</sup> (=C—H), 2970, 2920, 2900, 2850, 2840 (C—H), 1490, 1460, 1450 (N=N), 1390, 1370 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1280, 1240. — UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 362 nm (200), 351 (sh, 93), 346 (73), 328 (13). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.68 (s; 3H, 9-*exo*-CH<sub>3</sub>), 1.06 (s; 3H, 9-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.87 (m; 2H, 5', 8'-H), 2.20 (m; 2H, 5'', 8''-H), 2.60 (m; 2H, 4a-, 8a-H), 4.72 (m; 2H, 1-, 4-H), 5.67 (m; 2H, 6-, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.98 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-9), 19.73 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-9), 23.25 (t; C-5, -8), 36.96 (d; C-4a, -8a), 53.53 (s; C-9), 87.31 (d; C-1, -4), 127.62 (d; C-6, -7).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (180.3) Ber. C 74.96 H 9.15 N 15.89  
Gef. C 74.91 H 9.22 N 16.13

(1α,4α,4αα,10αα)-1,4,4a,5,6,9,10,10a-Octahydro-11,11-dimethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazin (**23a**) und (1α,4α,4αα,6αα,7α,10α,10αα,12αα)-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-Dodecahydro-13,13,14,14-tetramethyl-1,4:7,10-dimethanocycloocta[1,2-d':5,6-d']dipyridazin (**24a**): Mit 584 mg (5.40 mmol) 1,5-Cyclooctadien (**19**) 1 d bei Raumtemp. Das Rohprodukt wird in Petrolether/Essigester (8:2) aufgenommen und das unlösliche **24a** abgetrennt, das rohe **24a** in Chloroform gelöst, über eine 1-cm-Schicht Kieselgel filtriert und das Solvens abgezogen. Es verbleiben 78 mg (7%) **24a** vom Schmp. 279–280°C (Zers.). Das Filtrat liefert nach Abziehen des Solvens festes **23a**. Sublimation (30°C/0.01 Torr) liefert 176 mg (16%) **23a** vom Schmp. 43–44°C.

**23a**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3020 cm<sup>-1</sup> (=C—H), 2970, 2935, 2915, 2880 (C—H), 1495, 1470, 1455 (N=N), 1400, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1300, 1235. — UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 356 nm (162), 344 (98), 322 (sh, 31). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.62 (s; 3H, 11-*exo*-CH<sub>3</sub>), 1.02 (s; 3H, 11-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.47 (m; 2H), 1.95 (m; 4H), 2.23 (m; 2H) (5-, 6-, 9-, 10-H), 2.45 (m; 2H, 4a-, 10a-H), 4.65 (br. s; 2H, 1-, 4-H), 5.66 (m; 2H, 7-, 8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.01 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-11), 19.32 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-11), 25.98 (t; C-5, -10), 27.71 (t; C-6, -9), 41.27 (d; C-4a, -10a), 53.71 (s; C-11), 91.68 (d; C-1, -4), 131.69 (d; C-7, -8). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 161 (32) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – CH<sub>3</sub>], 107 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (204.3) Ber. C 76.42 H 9.87 N 13.71  
Gef. C 75.86 H 9.96 N 14.09

**24a**: IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2920, 2880 (C—H), 1490, 1470, 1450, 1440 (N=N), 1395, 1375 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1300, 1230, 1150. — UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 354 nm (214), 345 (sh, 197). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.59 (s; 6H, 13-, 14-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.69 (m; 4H), 0.97 (s; 6H, 13-, 14-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.94 (d; 4H), 2.31 (d; 4H, 4a-, 6a-, 10a-, 12a-H), 4.58 (br. s; 4H, 1-, 4-, 7-, 10-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.07 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-13, -14), 19.18 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-13, -14), 26.11 (t; C-5, -6, -11, -12), 42.12 (d; C-4a, -6a, -10a, -12a), 52.61 (s; C-13, -14), 91.72 (d; C-1, -4, -7, -10).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub> (300.4) Ber. C 71.96 H 9.38 N 18.65  
Gef. C 72.22 H 9.28 N 17.98

(1α,4α,4αα,5β,8β,8αα)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-10,10-dimethyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (**25a**) und (1α,4α,4αα,5α,8α,8αα)-1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-10,10-dimethyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (**endo-25a**): Mit 479 mg (5.20 mmol) Norbornadien (**20**) 40 min bei Raumtemp. Nach Sublimation (60°C/0.05 Torr) 422 mg (43%) **endo-25a**<sup>2</sup> und **exo-25a**<sup>2</sup> im Verhältnis 1:3.3. Zur Trennung durch Mitteldruckchromatographie eignet sich Petrolether/Essigester (95:5). Die analytischen Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>4)</sup> beschriebenen überein.

(1α,4α,4αα,5β,10β,10αα)-1,4,4a,5,10,10a-Hexahydro-12,12-dimethyl-1,4:5,10-dimethanobenzof[g]phthalazin (**27a**): Mit 780 mg (5.49 mmol) Benzonorbornadien (**21**), 1 d bei Raumtemp. Nach Mitteldruckchromatographie (Petrolether/Essigester, 8:2) und Sublimation (130°C/0.01 Torr) verbleiben 785 mg (63%) **27a** vom Schmp. 122–123°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3080 cm<sup>-1</sup>, 3060, 3020 (C—H), 2980, 2940, 2880 (C—H), 1465, 1455 (N=N), 1400, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 358 nm (263), 272 (1047), 265 (933), 258 (603), 252 (398). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.70 (s; 3H, 12-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.93 (s; 3H, 12-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.21 (m; 1H), 2.18 (m; 1H) (11-H), 2.40 (s; 2H, 4a-, 10a-H), 3.30 (s; 2H, 5-, 10-H), 4.82 (s; 2H, 1-, 4-H), 7.05 (AA'BB', 4H, 6-, 7-, 8-, 9-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.47 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-12), 19.66 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-12), 44.23 (d; C-4a, -10a), 46.44 (d; C-5, -10), 60.51 (s; C-12), 86.37 (d; C-1, -4), 120.09 (d; C-7, -8), 125.63 (d; C-6, -9), 150.75 (s; C-5a, -9a). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 195 (2) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – CH<sub>3</sub>], 180 (2) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – 2CH<sub>3</sub>], 116 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (238.3) Ber. C 80.65 H 7.61 N 11.76  
Gef. C 80.98 H 7.75 N 11.38

Umsetzung von **2** mit *cis*-**8**: 500 mg (4.03 mmol) **2**, 2.70 g (16.3 mmol) *cis*-**8** und 0.50 ml (6.33 mmol) TFA in 5.0 ml CHCl<sub>3</sub> werden bei Raumtemp. gerührt. Nach 3 d bei Raumtemp. ist noch keine Reaktion festzustellen (<sup>1</sup>H-NMR).

Umsetzung von **2** mit *trans*-**8**. — (1α,4α,4αα,10αβ)-1,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-Decahydro-1,4,11,11-tetramethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazin (**16b**): 500 mg (4.03 mmol) **2** und 436 mg (4.03 mmol) *trans*-**8** werden in 5.0 ml CHCl<sub>3</sub> nach Zugabe von wenig K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird das Solvens abgezogen und der feste Rückstand sublimiert (40°C/0.05 Torr). Man erhält 470 mg (50%) **16b** vom Schmp. 50–51°C.

Die gleiche Reaktion ist in Gegenwart von 0.50 ml (6.33 mmol) TFA in 2 d bei Raumtemp. beendet; 450 mg (48%) **16b** vom Schmp. 50–51°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3000 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2880 (C—H), 1500, 1465, 1450 (N=N), 1395, 1385 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1295, 1215. — UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 357 nm (107). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.35 (s; 3H, *exo*-CH<sub>3</sub>-11), 0.77 (s; 3H, *endo*-CH<sub>3</sub>-11), 0.77–2.08 (m; 14H, C[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>, 4a-, 10a-H), 1.40 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (s; 3H, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.52 (q; CH<sub>3</sub>), 10.89 (q; CH<sub>3</sub>), 17.62 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-11), 17.88 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-11), 24.14 (t), 25.14 (t), 26.87 (t), 27.72 (t), 28.02 (t), 29.73 (t) (C-5, -6, -7, -8, -9, -10), 43.31 (d), 43.91 (d) (C-4a, -10a), 55.38 (s; C-11), 90.42 (s), 91.45

(s) (C-1, -4). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (2) [ $M^+$  -  $N_2$ ], 191 (100) [ $M^+$  -  $N_2$ , -  $CH_3$ ].

$C_{15}H_{26}N_2$  (234.4) Ber. C 76.87 H 11.18 N 11.95  
Gef. C 76.65 H 11.41 N 11.86

**Cycloadditionen unter hohem Druck:** 124 mg (1.00 mmol) 4H-Pyrazol **2** werden in 1–10 mmol Dienophil gelöst, notfalls unter Zusatz von wenig Toluol, und in einem Teflongefäß bei 6.9–7.0 kbar 17–256 h auf 100–140°C erhitzt. Überschüssiges Dienophil und das Solvens werden i. Vak. abgezogen. Das in wenig Chloroform gelöste Rohprodukt wird über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend durch Mitteldruckchromatographie<sup>24)</sup> gereinigt (Säule 25 × 2.4 cm, Kieselgel Merck Si 60, 15–20 µm, ca. 7000 theor. Böden, Laufmittel Petrolether (30–75)/Essigsäureethylester, 9:1, Detektion bei 350–360 nm). Die fraktionierten Produkte werden durch Sublimation oder Kugelrohrdestillation bei 0.01 Torr rein erhalten.

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,6 $\alpha$ -Hexahydro-1,4,7,7-tetramethyl-1,4-methanocyclobuta[d]pyridazin (**11b**): 70 µl (ca. 1 mmol) Cyclobutan (**4**) und 280 mg (2.3 mmol) **2** in 500 µl Toluol, 130°C, 18 h; 105 mg (59%) **11b**, Reinigung durch Vakuum-Destillation (0.01 Torr, Badtemp. 60°C) und Gaschromatographie (3 m Apiezon, 130°C, Trägergas: He). Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>8)</sup> überein.

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,4 $\alpha$ ,5,6,7,7 $\alpha$ -Hexahydro-1,4,8,8-tetramethyl-1,4-methano-1H-cyclopenta[d]pyridazin (**12b**): 410 mg (6.02 mmol) Cyclopenten (**5**), 129°C, 256 h; Umsatz 90%; 146 mg (76%) **12b**, farblose Kristalle vom Schmp. 33–34°C. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>4)</sup> überein.

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,8 $\alpha$ -Octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-1,4-methanophthalazin (**13b**): 410 mg (4.99 mmol) Cyclohexen (**6**), 129°C, 256 h; Umsatz > 90%; 88 mg (43%) **13b**, farblose Kristalle vom Schmp. 44–45°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2930, 2900, 2860 (C–H), 1470, 1460, 1450 (N=N), 1395, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1290. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (ε) = 364 nm (200), 350 (sh; 93), 332 (sh; 26). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.44 (s; 3H, 9-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.74 (s; 3H, 9-*endo*-CH<sub>3</sub>), 0.86 (m; 2H), 1.15 (m<sub>c</sub>; 2H), 1.47 (m<sub>c</sub>; 2H), 1.60 (s, m; 8H, 1-, 4-CH<sub>3</sub>) (5-, 6-, 7-, 8-H), 1.82 (m<sub>c</sub>; 2H, 4 $\alpha$ -, 8 $\alpha$ -H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.22 (q; CH<sub>3</sub>-1, -4), 16.43 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-9), 16.98 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-9), 17.97 (t; C-6, -7), 19.41 (t; C-5, -8), 42.11 (d; C-4 $\alpha$ , -8 $\alpha$ ), 56.18 (s; C-9), 90.36 (s; C-1, -4). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 163 (100) [ $M^+$  -  $N_2$ , -  $CH_3$ ].

$C_{13}H_{22}N_2$  (206.3) Ber. C 75.69 H 10.75 N 13.58  
Gef. C 75.80 H 11.03 N 13.45

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,9,9 $\alpha$ -Octahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1,4-methano-1H-cyclohepta[d]pyridazin (**14b**): 460 mg (4.78 mmol) Cyclohepten (**7**), 129°C, 71 h; Umsatz > 90%; 156 mg (71%) **14b**, farblose Kristalle vom Schmp. 45–46°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2920, 2860, 2840 (C–H), 1500, 1470, 1450 (N=N), 1400, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (ε) = 361 nm (178), 346 (sh; 89), 328 (sh; 25). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.40 (s; 3H, 10-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.74 (s; 3H, 10-*endo*-CH<sub>3</sub>), 0.90 (m; 6H), 1.85 (m; 4H) (5-, 6-, 7-, 8-, 9-H), 1.57 (s; 6H, 1-, 4-CH<sub>3</sub>), 2.03 (m<sub>c</sub>; 2H, 4 $\alpha$ -, 9 $\alpha$ -H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.12 (q; CH<sub>3</sub>-1, -4), 16.38 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-10), 17.09 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-10), 24.82 (t; C-7), 30.11 (t; C-6, -8), 30.96 (t; C-5, -9), 48.37 (d; C-4 $\alpha$ , -9 $\alpha$ ), 56.02 (s; C-10), 91.56 (s; C-1, -4). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (100) [ $M^+$  -  $N_2$ , -  $CH_3$ ], 163 (2) [ $M^+$  -  $N_2$ , - 2CH<sub>3</sub>].

$C_{14}H_{24}N_2$  (220.4) Ber. C 76.30 H 10.98 N 12.71  
Gef. C 76.58 H 11.22 N 13.08

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,10 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,9,10,10 $\alpha$ -Decahydro-1,4,11,11-tetramethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazin (**15b**): 110 mg (1.00

mmol) Cycloocten (**8**), 131°C, 119 h; Umsatz > 60%; 80 mg (70%, bezogen auf Umsatz) **15b**, farblose Kristalle vom Schmp. 65 bis 66°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2990 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2920, 2840 (C–H), 1500, 1470, 1450 (N=N), 1395, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1290. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (ε) = 360 nm (151), 345 (sh; 82), 327 (sh, 27). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.41 (s; 3H, 11-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.77 (s; 3H, 11-*endo*-CH<sub>3</sub>), 0.98 (m; 3H), 1.09 (m; 3H), 1.32 (m; 6H), 1.71 (m; 2H), 1.61 (s; 6H, 1-, 4-CH<sub>3</sub>), 1.71 (m; 4H, 4 $\alpha$ -, 10 $\alpha$ -H) (5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.27 (q; CH<sub>3</sub>-1, -4), 16.33 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-11), 17.24 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-11), 21.85 (t; C-7, -8), 26.14 (t; C-6, -9), 31.59 (t; C-5, -10), 47.64 (d; C-4 $\alpha$ , -10 $\alpha$ ), 55.20 (s; C-11), 92.93 (s; C-1, -4). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (5) [ $M^+$  -  $N_2$ ], 191 (100) [ $M^+$  -  $N_2$ , -  $CH_3$ ].

$C_{15}H_{26}N_2$  (234.4) Ber. C 76.87 H 11.18 N 11.95  
Gef. C 76.32 H 11.38 N 11.71

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,8 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,8 $\alpha$ -Octahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1,4,5,8-dimethanophthalazin (**17b**): 470 mg (5 mmol) Norbornen (**9**) in 1 ml Toluol, 130°C, 24 h; Umsatz 100%; 190 mg (87%) **17b**, farblose Kristalle nach Sublimation (0.1 Torr, Badtemp. 80°C). Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>25)</sup> überein.

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,8,8 $\alpha$ -Hexahydro-1,4,9,9-tetramethyl-1,4-methanophthalazin (**22b**): 300 mg (3.75 mmol) 1,4-Cyclohexadien (**18**), 129°C, 256 h; Umsatz > 90% (z. T. Zersetzung); 65 mg (30%) **22b** als farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.45 (s; 3H, 9-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.80 (s; 3H, 9-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.63 (s; 6H, 1-, 4-CH<sub>3</sub>), 1.95 (m; 2H), 2.20 (m; 2H) (5-, 8-H), 2.30 (m; 4 $\alpha$ -, 8 $\alpha$ -H), 5.72 (m<sub>c</sub>; 2H, 6-, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.12 (q; CH<sub>3</sub>-1, -4), 16.06 (q; [CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-9), 21.58 (t; C-5, -8), 42.54 (d; C-4 $\alpha$ , -8 $\alpha$ ), 56.18 (s; C-9), 89.20 (s; C-1, -4), 127.62 (d; C-6, -7).

$C_{13}H_{20}N_2$  (204.3) Ber. C 76.42 H 9.87 N 13.71  
Gef. C 75.68 H 11.21 N 13.70

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,10 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,9,10,10 $\alpha$ -Octahydro-1,4,11,11-tetramethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazin (**23b**) und (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,12 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,6 $\alpha$ ,7,10,10 $\alpha$ ,11,12,12 $\alpha$ -Dodecahydro-1,4,7,10,13,13,14,14-octamethyl-1,4:7,10-dimethanocycloocta-[1,2-d:5,6-d']dipyridazin (**24b**): 108 mg (1.00 mmol) 1,5-Cyclooctadien (**19**), 129°C, 119 h; Umsatz > 60%. — Das in Toluol schwerlösliche **24b** wird abgetrennt. 130 mg (36%) **24b**, farblose Kristalle vom Schmp. 258–259°C. Das Filtrat wird über eine kurze Kieselgelsäule (1 cm) gepreßt und mit Chloroform nachgewaschen. Das eingeeengte Filtrat liefert nach Mitteldruckchromatographie und Sublimation 10 mg (4%) **23b** vom Schmp. 79–80°C.

**23b:** IR (CCl<sub>4</sub>): 3020 cm<sup>-1</sup> (=C–H), 2960, 2940, 2900, 2860 (–C–H), 1480–1450 (N=N), 1390, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1280. — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (ε) = 355 nm (122), 350 (sh; 69). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.41 (s; 11-*exo*-CH<sub>3</sub>), 0.75 (s; 3H, 11-*endo*-CH<sub>3</sub>), 1.47 (m; 2H), 1.61 (s; 6H, 1-, 4-CH<sub>3</sub>), 2.00 (m; 4H), 2.11 (m; 2H) (5-, 6-, 9-, 10-H), 2.28 (m; 2H, 4 $\alpha$ -, 10 $\alpha$ -H), 5.67 (m<sub>c</sub>; 2H, 7-, 8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.12 (q; CH<sub>3</sub>-1, -4), 16.40 (q; *exo*-CH<sub>3</sub>-11), 17.27 (q; *endo*-CH<sub>3</sub>-11), 25.00 (t; C-5, -10), 26.21 (t; C-6, -9), 46.85 (d; C-4 $\alpha$ , -10 $\alpha$ ), 56.15 (s; C-11), 92.23 (s; C-1, -4), 131.80 (d; C-7, -8).

$C_{15}H_{24}N_2$  (232.4) Ber. C 77.53 H 10.41 N 12.06  
Gef. C 77.16 H 10.86 N 11.84

**24b:** IR (CCl<sub>4</sub>): 2990 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2930, 2900, 2870 (–C–H), 1500, 1470, 1450 (N=N), 1395, 1380 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1280. — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.37 (s; 6H, *exo*-CH<sub>3</sub>), 0.54 (m<sub>c</sub>; 4H), 0.69 (s; 6H, *endo*-CH<sub>3</sub>), 1.56 (s; 12H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (m<sub>c</sub>; 8H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.13 (q; 4 CH<sub>3</sub>), 16.16 (q; 2C, *exo*-CH<sub>3</sub>),

16.40 (q; 2C, *endo*-CH<sub>3</sub>), 23.09 (t; 4C, CH<sub>2</sub>), 49.13 (d; 4C, CH), 55.32 (s; 2C, CMe<sub>2</sub>), 92.11 (s; 4C, C-Me).

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub> (356.6) Ber. C 74.11 H 10.19 N 15.71

Gef. C 73.82 H 9.96 N 15.33

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,8 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,8,8 $\alpha$ -Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (*exo*-**25b**) und (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,8,8 $\alpha$ -Hexahydro-1,4,10,10-tetramethyl-1,4:5,8-dimethanophthalazin (*endo*-**25b**) sowie (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,9 $\alpha$ ,9 $\alpha$ ,10 $\beta$ ,10 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,5 $\alpha$ ,6,9,9 $\alpha$ ,10,10 $\alpha$ -Decahydro-1,4,6,9,12,12,13,13-octamethyl-1,4:5,10:6,9-trimethanopyridazino[4,5-g]phthalazin (*exo*,*exo*-**26b**) und (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,9 $\alpha$ ,9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,10 $\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,5 $\alpha$ ,6,9,9 $\alpha$ ,10,10 $\alpha$ -Decahydro-1,4,6,9,12,12,13,13-octamethyl-1,4:5,10:6,9-trimethanopyridazino[4,5-g]phthalazin (*endo*,*exo*-**26b**): a) 8.10 g (65.3 mmol) 4H-Pyrazol **2** in 8.90 g (96.7 mmol) Norbornadien (**20**) werden in einem Teflongefäß bei 6.9–7.0 kbar 56 h auf 130°C erhitzt. Überschüssiges Norbornadien (**20**) wird i. Vak. entfernt. Das in wenig Dichlormethan gelöste Rohprodukt wird durch Blitzchromatographie (Säule 40 × 3 cm, Alumina B, Akt. I, ICN, Laufmittel Petrolether (Sdp. 30–75°C)/Essigsäure-ethylester, 5:1) getrennt. Man erhält als 1. Fraktion 11.4 (81%) *exo*-**25b** und als 2. Fraktion 151 mg (1%) *endo*-**25b**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>4)</sup> überein. Als 3. Fraktion werden 1.63 g (7%) *exo*,*exo*-**26b** isoliert, das durch Sublimation bei 150°C/0.01 Torr gereinigt wird. Ab 235°C Zers. unter Gasentwicklung. — IR (KBr): 2995 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2870 (C–H), 1465, 1440, 1375, 1285. — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 364 nm (324). — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30 (br. s, 5-H, 10-H), 1.64 (br. s, 4a-H, 5a-H, 9a-H, 10a-H), 1.62 (s, 12H), 1.08 (br. s, 11-H, 11'-H), 0.78 (s, 6H), 0.35 (s, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 90.29 (s, C-1, -4, -6, -9), 61.04 (s, C-13, -12), 55.38 (d, C-5, -10), 34.83 (d, C-4a, -5a, -9a, -10a), 31.54 (t, C-11), 17.46 (q, 2C), 15.43 (q, 2C), 12.45 (q, 4C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 270.4 (19.78), 269.4 (89.83) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>], 161.2 (100.00) 147.3 (38.52), 123.1 (32.27), 107.2 (42.75), 91.1 (35.39).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub> (340.2) Ber. C 74.06 H 9.40 N 16.44

Gef. C 74.42 H 9.68 N 16.08

b) 250 mg (2.0 mmol) **2** und 40 mg (0.4 mmol) **20** in 0.5 ml Toluol 130°C, 7 kbar 24 h; Umsatz an **20** > 95%. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. (0.1 Torr) bei Raumtemp. abdestilliert, und der Rückstand wird in CDCl<sub>3</sub> gelöst. GC-Analyse (Bedingungen nachstehend) ergibt für die Monoaddukte ein Verhältnis *exo*-**25b**:*endo*-**25b** > 166. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) zeigt ein Verhältnis *exo*-**25b**:*exo*,*exo*-**26b**:*endo*,*exo*-**26b** = 79:18:3. *endo*,*exo*-**26b** ließ sich mit Hilfe von HPLC (20-cm-Kieselgel-Säule, 7 $\mu$ ,

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Reaktion von **2** mit Cycloalkenen in Toluol bei (130.0 ± 0.2)°C und (9500 ± 40) bar

Ausgangskonzentrationen [mol/l]		$k \cdot 10^6$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Korrelationskoeff.
Dien [2] <sub>0</sub>	Cyclopenten		
0.198	Cyclopenten [5] <sub>0</sub> = 1.79	(6.80 ± 0.11)	0.9996
0.198	Cyclohexen [6] <sub>0</sub> = 2.04	(1.60 ± 0.02)	0.9998
0.197	Cyclohepten [7] <sub>0</sub> = 1.99	(6.46 ± 0.11)	0.9997
0.199	<i>cis</i> -Cycloocten [ <i>cis</i> -8] <sub>0</sub> = 2.00	(7.10 ± 0.15)	0.9996
0.200	Norbornen [9] <sub>0</sub> = 2.02	(8.24 ± 0.16)	0.9996
0.114	Norbornadien [20] <sub>0</sub> = 2.31	(12.34 ± 0.72)	0.9967
0.198	Cyclopenten [5] <sub>0</sub> = 1.79	1.04 <sup>a)</sup>	
0.198	Cyclohexen [6] <sub>0</sub> = 2.04	0.202 <sup>a)</sup>	
0.200	Norbornen [9] <sub>0</sub> = 2.02	1.27 <sup>a)</sup>	

a) bei (3000 ± 50) bar und (130.1 ± 0.2)°C. Die Geschwindigkeitskonstante *k* wurde jeweils nur aus dem Umsatz bei einer Reaktionszeit berechnet.

Druck: 325 psi, Laufmittel: Pentan/Methyl-*tert*-Butylether, 9:1) zu ca. 60% neben 40% *exo*-**25b** anreichern. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.22 (s), 0.26 (s), 0.30 (s), 0.61 (s) (12-, 12-, 13-, 13-CH<sub>3</sub>), 0.46 (dt, 11 $\beta$ -H,  $J_{11\alpha,11\beta}$  = 11 Hz,  $J$  = 1 Hz); 1.35 (s), 1.62 (s) (1-, 4-, 6-, 9-CH<sub>3</sub>); 1.48 (s, 5a-, 9a-H), 1.78 (dd,  $J$  = 3 Hz;  $J$  = 2 Hz), 2.19 (m) (4a-, 10a, 5-, 10-H); 2.32 (dt, 11 $\alpha$ -H,  $J_{11\alpha,11\beta}$  = 11 Hz,  $J$  = 2 Hz).

Kinetische Messungen. — a) Vergleich der Reaktivität von Cycloalkenen gegenüber **2**: Lösungen von **2** mit den in Tab. 2 angegebenen Cycloalkenen in Toluol wurden jeweils für mindestens vier verschiedene Zeiten bei (9500 ± 40) bar und (130.0 ± 0.2)°C erhitzt. Der Umsatz von **2** (zwischen 4 und 75%;  $t_R$  = 351 s) wurde jeweils gaschromatographisch (40-m-Glaskapillarsäule: Siliconöl OV101, 135°C, Trägergas: N<sub>2</sub>) gegen *n*-Dodecan als inneren Standard ( $t_R$  = 399s) ermittelt. Durch eine Thermolyse von **2** ohne Cycloalken wurde sichergestellt, daß **2** unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Außerdem wurde für mehrere Thermolysemischungen überprüft, daß der gaschromatographisch ermittelte Umsatz von **2** mit dem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von **2** und dem jeweiligen Addukt übereinstimmt.

b) Druckabhängigkeit der Diels-Alder-Reaktion von **2** und Norbornadien (**20**): Aliquote Teile einer Lösung von **2** ([2]<sub>0</sub> = 0.115 mol/l) und Norbornadien ([20]<sub>0</sub> = 2.31 mol/l) werden bei (130.1 ± 0.2)°C und den in Tab. 3 angegebenen Drücken thermolysiert. Aus dem, wie in Versuch a), gaschromatographisch bestimmten Umsatz von **2** unter Berücksichtigung der jeweiligen Thermolysezeit und der Anfangskonzentrationen von **2** und **20**, werden die in Tab. 3 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Das Aktivierungsvolumen wird mit Hilfe einer „least-square“-Analyse aller Werte mit der Funktion  $\ln kp = a + bp + cp^2$ ;  $\Delta V^\ddagger = -bRT$  bzw. der Werte im linearen Bereich von 1–2500 bar (Abb. 1) mit der Funktion  $\ln kp = a_1 + a_2 p$ ;  $\Delta V^* = -a_2 RT$  berechnet<sup>26)</sup>.

Tab. 3. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **2** mit Norbornadien **20** in Toluol bei (130.1 ± 0.2)°C

Druck [bar]	1	850	1230	1600	2090	2500	3100	4810	6690	9500
$k \cdot 10^7$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	0.514	1.17	2.05	3.54	7.29	11.0	15.9	33.9	54.9	123

$\Delta V^\ddagger = -(41 \pm 1)$  cm<sup>3</sup>/mol. —  $\Delta V^* = -(43 \pm 2)$  cm<sup>3</sup>/mol.

Tab. 4. Druck- und Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses *endo*-**25b**:*exo*-**25b** bei der Reaktion von **2** ([2]<sub>0</sub> = 0.115 mol/l) mit **20** ([20]<sub>0</sub> = 2.31 mol/l) in [D<sub>8</sub>]Toluol

Temp. [°C]	Druck [bar]	<sup>1</sup> H-NMR <i>exo</i> - <b>25b</b> : <i>endo</i> - <b>25b</b>	GC <i>exo</i> - <b>25b</b> : <i>endo</i> - <b>25b</b>
130	2500	97:3	98:2
	4810	96:4	97:3
	9500	98:2	97:3
110	9500	97:3	98:2

Mittelwert: *exo*-**25b**:*endo*-**25b** = (97.2 ± 0.7):(2.8 ± 0.7).

c) Druck und Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses *exo*-**25b**:*endo*-**25b** bei der Reaktion von **2** mit **20**: Das Verhältnis der Produkte *exo*- und *endo*-**25b** bei den in Tab. 4 angegebenen Reaktionsbedingungen wurde einerseits gaschromatographisch (20-m-Quarz-Kapillarsäule, Siliconöl OV 17, 145°C, Trägergas: N<sub>2</sub>;

*exo-25b*:  $t_R = 1360$ s; *endo-25b*:  $t_R = 1378$ s) sowie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der Signale der vinylischen Wasserstoffe von *exo-25b* ( $\delta = 6.12$ ) und *endo-25b* ( $\delta = 5.28$ ) bestimmt.

d) *Reaktionsvolumen*  $\Delta\bar{V}$  der Addition von **20** an **2**: Die partiellen molaren Volumina der Edukte **2** und **20** sowie des Produktes *exo-25b* werden über die Dichte ihrer in verschiedenen Konzentrationen bereiteten Lösungen mit Hilfe eines geeichten 5-ml-Pyknometers bei 20.0°C ermittelt.  $\bar{V}$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] von **2**:  $(121.8 \pm 1.0)$ ; **20**:  $(99.6 \pm 0.5)$ ; *exo-25b*:  $(192.6 \pm 0.7)$ ;  $\Delta\bar{V} = 192.6 - (121.8 + 99.6) = -28.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

## CAS-Registry-Nummern

1: 99922-52-8 / **1**<sub>tri</sub>: 109746-24-9 / **2**: 19078-32-1 / **3**: 2781-85-3 / **4**: 822-35-5 / **5**: 142-29-0 / **6**: 110-83-8 / **7**: 628-92-2 / *cis-8*: 931-87-3 / *trans-8*: 931-89-5 / **9**: 498-66-8 / **10a**: 109746-10-3 / **10b**: 109746-11-4 / **11a**: 109746-12-5 / **11b**: 33995-54-9 / **12a**: 89703-46-8 / **12b**: 89703-47-9 / **13a**: 109746-13-6 / **13b**: 109746-14-7 / **14a**: 109764-56-9 / **14b**: 109764-57-0 / **15a**: 109746-15-8 / **15b**: 109746-16-9 / **16a**: 109836-09-1 / **16b**: 109836-10-4 / **17a**: 89703-40-2 / **17b**: 89703-44-6 / **18**: 628-41-1 / **19**: 111-78-4 / **20**: 121-46-0 / **21**: 4486-29-7 / **22a**: 109746-17-0 / **22b**: 109746-18-1 / **23a**: 109746-19-2 / **23b**: 109746-20-5 / **24a**: 109746-21-6 / **24b**: 109746-22-7 / *exo-25a*: 89703-41-3 / *endo-25a*: 89771-80-2 / *exo-25b*: 89703-45-7 / *endo-25b*: 89771-81-3 / *endo,exo-26b*: 109836-11-5 / *exo,exo-26b*: 109746-23-8 / **27a**: 89703-42-4 / **27b**: 89703-48-0 /  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ : 76-05-1 /  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ : 107-05-1

<sup>1)</sup> VI. Mitteilung: K. Beck, S. Hünig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 477.

<sup>2)</sup> Aus der *Dissertation* K. Beck, Univ. Würzburg 1986.

<sup>3)</sup> Experimente zur Dissertationsarbeit.

<sup>4)</sup> K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 517.

<sup>5)</sup> D. Vor der Brück, R. Bühler, C.-Ch. Heuk, H. Plieninger, K. E. Weale, J. Westphal, D. Wild, *Chem. Ztg.* **94** (1970) 183; J. R. McCabe, C. A. Eckert, *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 251.

<sup>6)</sup> Vergleiche M. L. Maddox, J. C. Martin, J. M. Muchowski, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 7.

<sup>7)</sup> M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2940. Vergleiche auch die Reaktion von **3** mit Tetrazinen: W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1623.

<sup>8)</sup> L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5128; *J. Org. Chem.* **39** (1974) 461; R. Gree, H. Park, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4397; L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1765; L. A. Paquette, L. M. Leichter, *Org. Photochem. Synth.* **2** (1976) 52.

<sup>9)</sup> Zur mechanistischen Problematik der Diels-Alder-Reaktion und Begriffen wie „synchronous“, „concerted“, „two-step“, „two-stage“, „biradical“, „biradicaloid“, vergleiche M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5771.

<sup>10)</sup> Übersicht: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779; G. Jenner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81** (1985) 2437.

<sup>11)</sup> K. Peters, H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. Wir danken den Autoren für die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse.

<sup>12)</sup> Die Bezeichnung *exo/endo* bezieht sich auf die Lage des am Norbornen oder Norbornadien addierten Heterocyclus.

<sup>13)</sup> B. Albert, W. Berning, Ch. Burschka, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1465. Vergleiche auch Lit.<sup>1)</sup>

<sup>14)</sup> K. Beck, S. Hünig, G. Kleefeld, H.-D. Martin, K. Peters, F. Prokschy, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **119** (1986) 543.

<sup>15)</sup> J. P. Snyder, D. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7821.

<sup>16)</sup> B. S. El'yanov, E. M. Goniberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75** (1979) 172; B. S. El'yanov, E. M. Vasylytskaya, *Res. Phys. Chem. Jpn.* **50** (1980) 169.

<sup>17)</sup> G. Jenner, M. Papadopoulos, W. J. le Noble, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 687.

<sup>18)</sup> R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3951. Vergleiche auch Lit.<sup>10)</sup>

<sup>19)</sup> U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, Washington 1982; W. R. Roth, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 964.

<sup>20)</sup> O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Bauer Verlag, München 1981.

<sup>21)</sup> R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 790.

<sup>22)</sup> G. L. Gloss, K. D. Kantz, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 638; Übersicht der Reaktionen von Cyclopropen: M. L. Deem, *Synthesis* **1982**, 701.

<sup>23)</sup> A. Fadel, J. Salaün, J. M. Conia, *Tetrahedron* **39** (1983) 1567.

<sup>24)</sup> 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.

<sup>25)</sup> K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117** (1984) 517.

<sup>26)</sup> Übersicht: T. Asano, T. Okada, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 238.

[170/87]