

Azulen und 1,6-Methano[10]annulene als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion mit 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin

Reinhard Hoferichter, Gunther Seitz* und Hans Waßmuth

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 26. Oktober 1988

Keywords: Azulenes / 1,6-Methano[10]annulenes / 1,2,4,5-Tetrazine / [4 + 2] Cycloadditions, "inverse" / Pyridazines, annulated

LUMO-Dien-kontrollierte [4 + 2]-Cycloadditionen von Azulen (**2**) und 1,6-Methano[10]annulene (**14**) an das elektronenarme, *s-cis*-fixierte Diazadiensystem von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**1**) werden beschrieben. Wider Erwarten reagiert **1** unter ungewöhnlich milden Bedingungen mit **2** (oder dessen Valenztautomer **3**) zum Addukt **4**, das nach N₂-Eliminierung und nachfolgender Umlagerung das Benzo[*f*]phthalazin **11** liefert. Die Diels-Alder-Reaktion von **1** mit **14** (oder dessen Valenztautomer **13**) führt zu den beiden anellierten Dihydropyridazinen **15** und **16**, die mit Silber(I)-oxid zu dem Methano-überbrückten aromatischen Cyclodecapyridazin **17** bzw. dem olefinischen Phthalazino[5,6-*f*]phthalazin **18** dehydriert werden können. Daneben wird das Methano-überbrückte Cyclodeca[*d*]pyridazin **24** dargestellt.

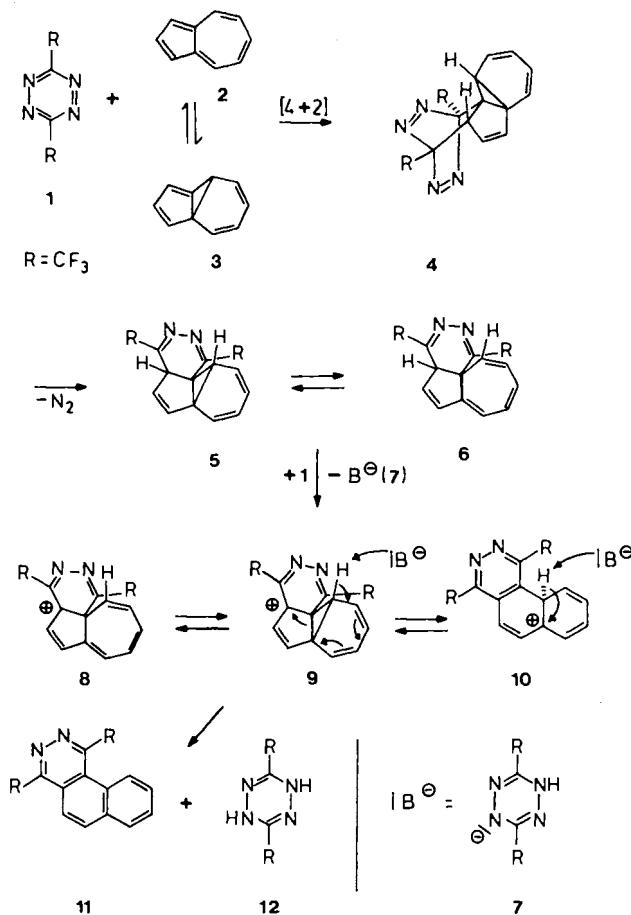
Im Rahmen von Untersuchungen über die Dienophilie von Azulen und Hetarenen gegenüber dem in 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**1**)¹ *s-cis*-fixierten Diazabutadien-System stellten wir fest, daß neben Benzo[*f*], einigen donorsubstituierten Benzolderivaten sowie einer Reihe elektronenreicher 6- π -Heterocyclen³ auch bicyclische 10- π -Systeme wie Naphthalin⁴) und dessen heterocyclische Analoga³ sehr leicht mit **1** [4 + 2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf³ eingehen und zu neuen anellierten Pyridazinen führen. Es erschien uns deswegen interessant, die dienophilen Eigenschaften der aromatischen 10- π -Systeme Azulen (**2**)⁶) und 1,6-Methano[10]annulene (**14**)⁷) gegenüber **1** kennenzulernen, mit denen u. W. bisher keine LUMO-Dien/HOMO-Dienophil-kontrollierten Diels-Alder-Reaktionen bekannt geworden sind.

Überraschenderweise reagiert **1** mit Azulen schon bei Raumtemperatur in Dichlormethan als Lösungsmittel. Mittels DC lassen sich im Reaktionsgemisch mehrere, auch tief farbig, Reaktionsprodukte nachweisen, die aber eine chromatographische Reinigung über Kieselgel nicht überstehen⁴). Neben Dihydotetrazin **12** ist 1,4-Bis(trifluormethyl)-benzo[*f*]phthalazin (**11**) das bisher einzig isolierbare Reaktionsprodukt (41%), das mit der aus der [4 + 2]-Cycloaddition von Naphthalin und **1** erhaltenen Substanz identisch ist. Die zur Bildung von **11** aus **1** und **2** führenden milden Reaktionsbedingungen erscheinen recht ungewöhnlich, denn für die erfolgreiche Umsetzung von **1** mit dem bicyclischen 10- π -System Naphthalin zu **11** bedarf es Reaktionstemperaturen von etwa 120 °C⁴).

Wir vermuten deswegen, daß nicht das aromatische 10- π -System Azulen (**2**), sondern möglicherweise das mit **2** im valenztautomeren Gleichgewicht befindliche, spektroskopisch nicht nachweisbare

Azulene and 1,6-Methano[10]annulene as Dienophiles in the Diels-Alder Reaction with 3,6-Bis(trifluoromethyl)-1,2,4,5-tetrazine

The LUMO-diene-controlled [4 + 2] cycloadditions of azulene (**2**) and 1,6-methano[10]annulene (**14**) with the electron-deficient *s-cis*-fixed diazadiene system of 3,6-bis(trifluoromethyl)-1,2,4,5-tetrazine (**1**) are described. Contrary to expectation, **1** reacts under unusually mild conditions with **2** (or its valence tautomer **3**) to yield the adduct **4** which after N₂ elimination rearranges to the benzo[*f*]phthalazine **11**. The Diels-Alder reaction of **1** with **14** (or its valence tautomer **13**) leads to the annulated dihydropyridazines **15** and **16**, which can be dehydrogenated by silver(I) oxide to the methano-bridged aromatic cyclodecapyridazine **17** and the olefinic phthalazino[5,6-*f*]phthalazine **18**, respectively. Besides, the methano-bridged cyclodeca[*d*]pyridazine **24** is prepared.



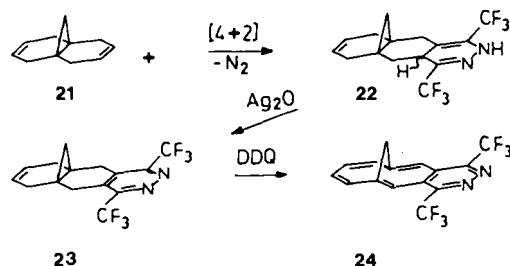
Norcaradien-Isomere **3**^{6,8)} eine [4 + 2]-Cycloaddition mit **1** eingeht. Das nicht isolierbare Addukt **4** sollte unter N₂-Eliminierung rasch zu den valenztautomeren Dihydropyridazinen **5** ⇌ **6** reagieren, denen durch überschüssiges Tetrazin ein Hydrid-Ion entzogen werden kann. Dabei dürfte aus **1** das Anion **7**, aus **5** das Kation **9** entstehen, das mit **8** bzw. **10** im Gleichgewicht steht. Abstraktion eines Protons aus **9** bzw. **10** durch **7** führt schließlich zu den isolierten Reaktionsprodukten **11** und **12**.

Unter ähnlich milden Reaktionsbedingungen wie Azulen reagiert auch das Hückel-aromatische 1,6-Methano[10]annulen (**14**)⁷⁾, das mit seinem Norcaradien-Valenztautomer **13** im schnellen, reversiblen Gleichgewicht steht. Nach ab-initio-Rechnungen beträgt der Unterschied in der freien Enthalpie zwischen **13** und **14** $\Delta G^0 = 4.5$ kcal/mol, was einer Gleichgewichtskonzentration für **13** von etwa 0.05% entspricht⁹⁾. Dementsprechend ist anzunehmen, daß das Olefin **13** dem 10- π -Aromaten **14** in der [4 + 2]-Cycloaddition sehr wahrscheinlich den Rang ablauft.

Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich zwei kristalline Verbindungen, eine gelbe (5.2%) und eine farblose (22%), säulenchromatographisch abtrennen und isolieren. Analytische und spektroskopische Daten lassen auf die Konstitutionen **15** und **16** schließen. Beide Produkte können durch Oxidation mit Silber(I)-oxid in wasserfreiem Benzol¹⁰⁾ quantitativ zu den anellierten Pyridazin-Derivaten **17** und **18** dehydriert werden. Die ¹³C- und ¹H-NMR-Daten des intensiv gelben **17** mit einem längstwelligsten Maximum von λ_{\max} (lg ϵ) = 366 nm (3.86) im Elektronenspektrum stehen in Einklang mit der Struktur eines aromatischen, delokalisierten 14- π -Systems. Charakteristisch im ¹H-NMR-Spektrum von **17** ist die Hochfeldverschiebung der Signale der beiden Brückenprotonen, die als Dubletts bei $\delta = 0.94$ und 0.18

(²J = 10.4 Hz) registriert werden, während im ¹³C-NMR-Spektrum das Brücken-C-Atom als Triplet bei $\delta = 34.4$ (¹J_{CH} = 143.8 Hz) erscheint. Im Gegensatz dazu dominiert bei dem farblosen, zweifach anellierten **18** das Valenztautomere mit Norcaradien-Teilstruktur. Folgerichtig geben die Brückenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 1.77$ ein Singulett; im ¹³C-NMR-Spektrum kommen die Dreiringkohlenstoffe C-6a/12a bei $\delta = 30.2$ und C-13 bei $\delta = 9.45$ (¹J_{CH} = 172 Hz) zur Resonanz. Die jeweiligen Valenztautomeren **19** bzw. **20** sind unter normalen Meßbedingungen spektroskopisch nicht nachweisbar.

Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich auch das linear anellierte 14- π -6,11-Methanocyclodeca[*d*]pyridazin **24** synthetisiert, das nach der Reaktionsfolge **21** → **22** → **23** → **24** gut zugänglich ist¹¹⁾. Erwartungsgemäß dominiert im intensiv gelben **24** analog zu **17** das aromatische Valenztautomere, wie aus den spektroskopischen Daten eindeutig hervorgeht.

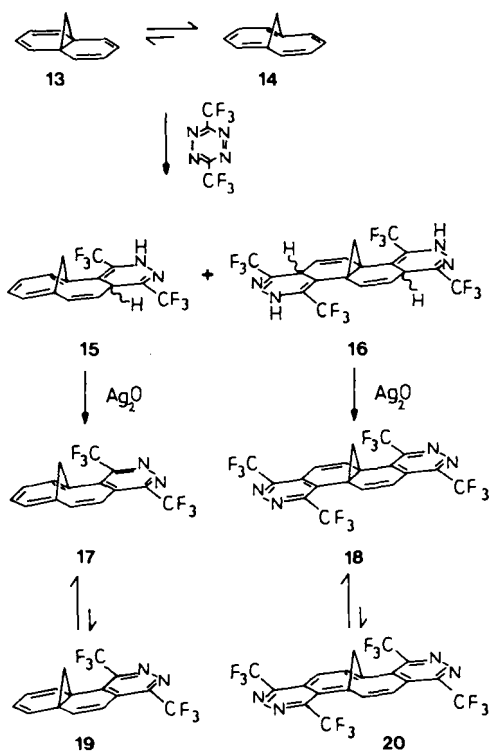


Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir vielmals für großzügige Förderung, der Kali-Chemie AG, der Hoechst AG und der Bayer AG für wertvolle Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Geräte T 60 und XL 100 der Fa. Varian sowie INM-FX 100 und GX 400 der Fa. Jeol. – Massenspektren: Geräte Vacuum Generators 7070 (70 eV). – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Heitzschmikroskop Hm-Lux.

1,4-Bis(trifluormethyl)benzo[*f*]phthalazin (11**):** Eine Lösung von 260 mg (2.0 mmol) **2** in 50 ml getrocknetem Dichlormethan versetzt man bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von 872 mg (4.0 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan. Nach 2 h werden das Lösungsmittel und nicht umgesetztes **1** i. Vak. entfernt, der schwarze Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung durch eine Kieselgelsäule (5 cm × 2 cm) filtriert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (50 × 2 cm) aufgetrennt. Mit Hexan eluiert man geringe Mengen **12**, mit Hexan/Dichlormethan (8:2) **11**. Mit Dichlormethan lassen sich weitere, dunkelrote bis schwarze Produkte eluieren, die wegen zu geringer Substanzmengen oder wegen rascher Zersetzung nicht eingehend charakterisiert wurden. **11** wird aus Hexan/Essigsäure-ethylester umkristallisiert. Ausb. 260 mg (41%) farblose Kristalle; Schmp. 170°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3160$ cm⁻¹, 1600, 1500, 1170, 1120. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 250 nm (4.59), 276 (4.48), 286 (4.48), 307 (4.43), 319 (4.55), 393 (3.79). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.89$ (d; 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.37 (d; 1H, ³J = 9 Hz), 8.16 (dq;



1H, $^3J = 9.2$, $^5J_{FH} = 2$ Hz), 8.11 (dd; 1H, $^3J = 9.5$, $^4J = 1.7$ Hz), 7.95–7.87 (m; 2H). – MS (70 eV): m/z (%) = 316 (100, M^+).

$C_{14}H_6F_6N_2$ (316.2) Ber. C 52.04 H 2.33 N 8.09
Gef. C 52.21 H 2.38 N 8.04

Umsetzung von 1,6-Methano[10]annulen (13 \rightleftharpoons 14) mit 1: Eine Lösung von 0.50 g (3.5 mmol) **14** und 0.77 g (3.5 mmol) **1** in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (40 cm \times 2 cm) aufgetrennt. Mit Hexan eluiert man nicht umgesetztes **14**, mit Hexan/ $CHCl_3$ (65:35) zunächst **15**, dann **16**.

2,4a-Dihydro-1,4-bis(trifluormethyl)-7,12-methanocyclodeca[2,3-d]pyridazin (15): Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene kristalline Produkt wird zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 60 mg (5.2%), gelbe Täfelchen, Schmp. 109°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3380$ cm^{-1} (NH), 1625, 1595, 1185, 1165, 1140, 1125. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 241 nm (4.29), 266 (4.17), 365 (3.82). – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.70$ (d; 1H, 13- H_{anti} , $J = 9.2$ Hz), 3.38 (d; 1H, 13- H_{syn} ; $J = 9.2$ Hz), 3.45 (mc, 1H, 4a-H), 6.07 (dq; 1H, 5-H, $^3J_{H,H} = 11.5$, $^5J_{H,F} = 2.2$ Hz), 6.23 (d, 1H, 8-H*, $J = 6.0$ Hz), 6.35 (d; 1H, 11-H*, $J = 6.2$ Hz), 6.41 (d; 1H, 6-H, $^3J = 11.5$ Hz), 6.74 (dd; 1H, 10-H*, $J = 9.7$; 6.0 Hz), 6.84 (dd; 1H, $J = 9.7$; 6.2 Hz), 8.28 (bs; 1H, NH); * Zuordnung nicht gesichert. – MS (70 eV): m/z (%) = 332 (100, M^+).

$C_{15}H_{10}F_6N_2$ (332.3) Ber. C 54.23 H 3.03 N 8.43
Gef. C 54.13 H 2.93 N 8.33

2,4a,8,10a-Tetrahydro-1,4,7,10-tetrakis(trifluormethyl)-6a,12a-methanophthalazino[5,6-f]phthalazin (16): Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen farblosen Kristalle werden aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 200 mg (22%), Schmp. 231°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3330$ cm^{-1} (NH), 3060 (CH), 1635, 1605, 1180, 1170, 1130. – 1H -NMR (100 MHz, $[D_6]Aceton$): $\delta = 1.72$ (bs; 2H, 13-H), 3.33 (q; 2H, 4a,10a-H, $^4J_{HF} = 3.1$ Hz), 6.46 (mc; 4H, 5,6,11,12-H), 10.57 (bs; 2H, NH). – ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 27.31$ (s; C-6a/12a), 32.2 (t; C-13, $^1J_{CH} = 169$ Hz), 34.3 (d; C-4a/10a, $^1J_{CH} = 137$ Hz), 103.1 (s; C-6b/12b), 114.8 (d; Vinyl-CH, $^1J_{CH} = 165$ Hz), 121.0 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 275$ Hz), 121.6 (q; CF_3 , $^1J_{CH} = 274$ Hz), 122.7 (q; CCF_3 , $^2J_{CF} = 32.8$ Hz), 127.7 (q; CCF_3 , $^2J_{CF} = 33.6$ Hz), 134.0 (d; Vinyl-CH, $^1J_{CH} = 166$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 522 (95, M^+), 358 (100).

$C_{19}H_{10}F_{12}N_4$ (522.3) Ber. C 43.69 H 1.93 N 10.73
Gef. C 43.47 H 1.83 N 10.72

1,4-Bis(trifluormethyl)-7,12-methanocyclodeca[d]pyridazin (17): Eine Lösung von 33 mg (0.10 mmol) **15** in 30 ml wasserfreiem Benzol versetzt man mit 70 mg (0.30 mmol) Silber(I)-oxid und erhitzt unter Rückfluß, bis **15** dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Man filtriert, wäscht den Rückstand dreimal mit je 3 ml Benzol, engt das Filtrat ein und filtriert durch eine Kieselgelsäule (10 cm \times 1 cm). Mit Hexan/Diethylether (1:1) wird eluiert und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene kristalline Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 30 mg (91%) gelbe Kristalle, Schmp. 152°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ cm^{-1} , 2940 (CH), 1575, 1550, 1170, 1130, 1105. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 255 nm (4.29), 285 (4.26), 366 (3.86). – 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.18$ (dd; 1H, 13- H_{anti} , $^2J = 10.4$, $^4J = 1.3$ Hz), 0.94 (d; 1H, 13- H_{syn} , $^2J = 10.4$ Hz), 7.25–7.29 (m; 2H, 5,8-H*, $^5J_{HF} = 1.7$ Hz), 7.42 (dd; 1H, 10-H*, $^3J = 10.2$, $^3J = 7.4$ Hz), 7.50 (d; 1H, 11-H*, 3J nicht ablesbar), 7.53 (dd; 1H, 9-H*, $^3J = 10.2$, $^3J = 6.9$ Hz), 7.85 (d; 1H, 6-H, $^3J = 11.0$ Hz); * Zuordnung nicht gesichert. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 149.8$ (q; CCF_3 , $^2J_{CF} = 32$ Hz), 148.3 (q; CCF_3 , $^2J_{CF} = 33$ Hz), 140.6 (d; $^1J_{CH} = 161$ Hz), 133.3 (s), 131.0 (dd), 129.4

(dd), 129.1 (s), 127.1 (dq; C-5, $^4J_{CF} = 6.1$ Hz), 126.2 (dm), 122.3 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 277$ Hz), 122.1 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 278$ Hz), 118.4 (s), 115.4 (dq; C-6, $^5J_{CF} = 3.8$, $^1J_{CH} = 161.7$ Hz), 107.5 (s), 34.4 (tq; C-13, $^1J_{CH} = 144$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 330 (65, M^+), 58 (100).

$C_{15}H_8F_6N_2$ (330.2) Ber. C 54.56 H 2.44 N 8.48
Gef. C 54.67 H 2.38 N 8.49

1,4,7,10-Tetrakis(trifluormethyl)-6a,12a-methanophthalazino[5,6-f]phthalazin (18): Man löst 78 mg (0.15 mmol) **16** in 20 ml wasserfreiem Benzol, fügt 0.21 g (0.90 mmol) Silber(I)-oxid hinzu und rührt bei Raumtemp. solange, bis **16** nicht mehr nachweisbar ist (DC). Man filtriert, wäscht den Rückstand dreimal mit je 3 ml Benzol, engt ein und filtriert anschließend durch eine Kieselgelsäule (10 cm \times 1 cm, Hexan/Diethylether 8:2). Nach Umkristallisieren aus Diethylether erhält man farblose Kristalle. Ausb. 70 mg (90%), Schmp. 216°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3100$ cm^{-1} , 3010, 1630, 1520, 1190–1110. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 262 nm (4.02), 279 (4.02), 292 (4.02). – 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.77$ (s; 2H, 13-H), 6.78 (dq; 2H, 5,11-H, $^3J = 10.6$, $^5J_{H,F} = 1.7$ Hz), 7.15 (d; 2H, 6,12-H, $^3J = 10.6$ Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.5$ (t; C-13, $^1J_{CH} = 172$ Hz), 30.2 (s; C-6a/12a), 115.4 (dq; C-5/11, $^1J_{CH} = 172$, $^4J_{CF} = 3.1$ Hz), 121.1 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 277$ Hz), 121.8 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 277$ Hz), 126.3 (dd; C-4a/10a, $^2J_{CH} = 9.5$, $^3J_{CH} = 3.1$ Hz), 133.6 (s; C-6b/12b), 139.4 (d; C-6/12, $^1J_{CH} = 167.1$ Hz), 147.2 (q; C-1,4*, $^2J_{CF} = 33.6$ Hz), 150.6 (2 q; C-7/10*, $^2J_{CF} = 33.6$ Hz); * Zuordnung nicht gesichert. – MS (70 eV): m/z (%) = 518 (100, M^+).

$C_{19}H_6F_{12}N_4$ (518.3) Ber. C 44.03 H 1.17 N 10.81
Gef. C 43.72 H 0.89 N 10.95

2,4a,5,6,9,10-Hexahydro-1,4-bis(trifluormethyl)-5a,9a-methanobenzo[g]phthalazin (22): Zu einer Lösung von 0.76 g (3.5 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man unter N_2 -Schutz eine Lösung von 0.51 g (3.5 mmol) **21** in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan. Dabei beobachtet man lebhaftes N_2 -Entwicklung. Nach 3 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Säule 40 cm \times 2 cm, Hexan/Diethylether 95:5). Das nach Entfernen des Elutionsmittels erhaltene Rohprodukt kristallisiert man aus Hexan um. Ausb. 810 mg (69%), Schmp. 80–81°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3330$ cm^{-1} , 3020, 1650, 1630, 1180–1100. – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.42$ (d; 1H, 11- H_{anti} , $^2J = 5.2$ Hz), 0.71 (d; 1H, 11- H_{syn} , $^2J = 5.2$ Hz), 2.01 (m; 1H), 2.13 (d; 2H), 2.22–2.39 (m; 3H), 2.61 (mc; 2H), 2.79 (mc; 1H), 5.53 (mc; 2H, 7,8-H), 7.57 (bs; 1H, NH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.9$ (t; C-11, $^1J_{CH} = 158$ Hz), 19.6 (s; C-9a*), 19.7 (s; C-5a*), 30.6, 31.2, 31.25, 31.3, 31.34 (C-4a,5,6,9,10), 113.4 (s; C-10a), 120.8 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 275$ Hz), 121.2 (q; CF_3 , $^1J_{CF} = 273$ Hz), 122.9 (q; C-4, $^2J_{CF} = 32.8$ Hz), 124.1, 124.3 (2 d; C-7,8), 131.2 (q; C-1, $^2J_{CF} = 33.6$ Hz); * Zuordnung nicht gesichert. – MS (70 eV): m/z (%) = 336 (13, M^+), 230 (100).

$C_{15}H_{14}F_6N_2$ (336.3) Ber. C 53.58 H 4.20 N 8.33
Gef. C 53.40 H 4.13 N 8.32

5,6,9,10-Tetrahydro-1,4-bis(trifluormethyl)-5a,9a-methanobenzo[g]phthalazin (23): 0.80 g (2.38 mmol) **22** und 1.65 g (7.12 mmol) Silber(I)-oxid werden in 20 ml wasserfreiem Benzol 2 d unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten, trennt den Niederschlag ab, engt ein und filtriert durch eine Kieselgelsäule (20 cm \times 2 cm, Hexan/Diethylether 9:1). Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man farblose Nadelchen. Ausb. 725 mg (91%), Schmp. 148–149°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ cm^{-1} , 2900, 1650, 1545, 1150, 1130. – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.21$ (d; 1H, 11- H_{anti} , $J = 5.4$ Hz), 0.73 (d; 1H, 11- H_{syn} , $J = 5.4$ Hz), 2.30 (d; 2H, $J = 15.4$ Hz), 2.49–2.53 (m; 2H), 2.96 (d; 2H, $J = 17.8$ Hz), 3.37 (d; 2H, $J = 18.3$ Hz), 5.61 (mc; 2H, 7/8-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.9$ (t; C-11, $^1J_{CH} = 159$ Hz), 19.0 (s; C-5a,9a), 30.2 (t; C-6,9*), 30.8 (t, C-

5,10*), 121.5 (q; CF₃, ¹J_{CF} = 277 Hz), 123.8 (d; C-7,8, ¹J_{CH} = 159 Hz), 138.2 (s; C-4a,10a), 151.1 (q; C-1,4, ²J_{CF} = 32.8 Hz); * Zuordnung nicht gesichert. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 336 (13, M⁺), 267 (13, M⁺ – CF₃), 230 (100).

C₁₅H₁₂F₆N₂ (334.3) Ber. C 53.90 H 3.62 N 8.38
Gef. C 53.88 H 3.40 N 8.35

1,4-Bis(trifluormethyl)-6,11-methanocyclodeca[d]pyridazin (24): Eine Lösung von 0.50 g (1.5 mmol) **23** und 1.36 g (6.0 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon in 40 ml getrocknetem Dioxan wird unter Feuchtigkeitsausschluß ca. 6 d unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten, gibt 150 ml Dichlormethan zu, filtriert und wäscht den Rückstand zweimal mit je 15 ml Dichlormethan nach. Das Filtrat wird zweimal mit 4proz. Kalilauge, die organische Phase mehrfach mit H₂O solange gewaschen, bis die wäßrige Phase nicht mehr trüb ist. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mittels SC getrennt (Kieselgel, Säule 40 cm × 2 cm, Hexan/Ether 85:15). Umkristallisieren aus Diethylether/Hexan (1:1) ergibt gelbe Kristalle. Ausb. 120 mg (24%), Schmp. 173–174°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 2920, 1610, 1545, 1170, 1150, 1130. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (3.99), 263 (4.33), 286 (4.29), 389 (3.38). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = –0.54 (d; 1H, 13-H_{anti}, *J* = 9.9 Hz), 1.34 (d; 1H, 13-H_{syn}, *J* = 9.9 Hz), 6.91 (m; 2H, 8/9-H), 7.66 (d; 2H, 7/10-H, *J* = 9.9 Hz), 7.78 (s; 2H, 5/12-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.2 (t; C-13, ¹J_{CH} = 143 Hz), 119.7 (d; C-8,9), 121.9 (q; CF₃, ¹J_{CF} = 278 Hz), 125.5 (s; C-6,11), 128.1 (d; C-7,10), 132.0 (s; C-4a,12a), 133.0 (d; C-5,12), 151.4 (q; C-1,4, ²J_{CF} = 32.0 Hz). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 330 (100, M⁺).

C₁₅H₈F₆N₂ (330.2) Ber. C 54.56 H 2.44 N 8.48
Gef. C 54.24 H 2.55 N 8.47

CAS-Registry-Nummern

1: 16453-18-2 / 2: 275-51-4 / 11: 107175-62-2 / 12: 67096-88-2 / 14: 2443-46-1 / 15: 118832-06-7 / 16: 118832-07-8 / 17: 118832-08-9 /

18: 118832-09-0 / 21: 27714-83-6 / 22: 118832-10-3 / 23: 118832-11-4 / 24: 118832-12-5

- ¹⁾ M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, J. A. Picket, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 378.
- ²⁾ G. Seitz, R. Hoferichter, R. Mohr, *Angew. Chem.* **99** (1987) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 332.
- ³⁾ G. Seitz, R. Mohr, *Chemiker-Ztg.* **11** (1987) 81; vgl. auch G. Seitz, T. Kämpchen, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **309** (1976) 679 und **311** (1978) 728.
- ⁴⁾ R. Hoferichter, *Dissertation*, Univ. Marburg 1988; G. Seitz, R. Hoferichter, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **321** (1988) 889.
- ⁵⁾ Zusammenfassungen: J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 16; D. L. Boger, *Tetrahedron* **39** (1983) 2869; E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, G. L. Rustinov, I. L. Shegal, *Khim. Geterosikl. Soedin* **1981**, 1462; J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779; S. M. Weinreb, J. I. Levin, *Heterocycles* **12** (1979) 949; S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **38** (1982) 3087; D. L. Boger, *Chem. Rev.* **86** (1986) 781, sowie D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, S. 335, Academic Press, Inc., New York 1987.
- ⁶⁾ Übersicht: K. P. Zeller in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 5. Aufl., Bd. 5/2c, S. 127 ff., Thieme Verlag Stuttgart 1985, sowie K. Hafner, *Angew. Chem.* **70** (1958) 419.
- ⁷⁾ E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 228; E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, *Org. Synth.* **54** (1974) 11.
- ⁸⁾ Zur bekannten Azulen-Naphthalin-Umlagerung s. E. Heilbronner, P. A. Plattner, K. Wieland, *Experientia* **3** (1947) 70; vgl. auch Lit.⁶⁾ und dort zitierte Literatur sowie L. T. Scott, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 52.
- ⁹⁾ D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* **94** (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 877.
- ¹⁰⁾ Anwendung des Reaktionsprinzips: R. Dhar, W. Hühnermann, T. Kämpchen, W. Overheu, G. Seitz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 97.
- ¹¹⁾ Anwendung des Reaktionsprinzips: H. Schuster, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4087, sowie R. Neidlein, L. Tadesse, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3862 und **121** (1988) 685.

[292/88]