

# Azaazulene als Dienophile in der Diels-Alder-Cycloaddition mit 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin

Gerlinde Frenzen<sup>b</sup>, Werner Massa<sup>b</sup>, Uwe Reimers<sup>a</sup> und Gunther Seitz<sup>\*a</sup>

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Marbacher Weg 6, W-3550 Marburg/Lahn

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 6. Juli 1992

**Key Words:** Azaazulenes / 1,2,4,5-Tetrazine / [4 + 2] Cycloadditions, „inverse“ / Azaazulene-quinoline rearrangement

## Azaazulenes as Dienophiles in the Diels-Alder Cycloaddition with 3,6-Bis(trifluoromethyl)-1,2,4,5-tetrazine

The LUMO-diene-controlled [4 + 2] cycloaddition of the azaazulenes **6** and **17** with the tetrazine **1**, one of the most reactive diazadienes „with inverse electron demand“, are described. Like azulene (**2**) the azaazulenes **6a**, **b** react with **1** – probably by a two-step mechanism via the dipolar species **7** – to yield

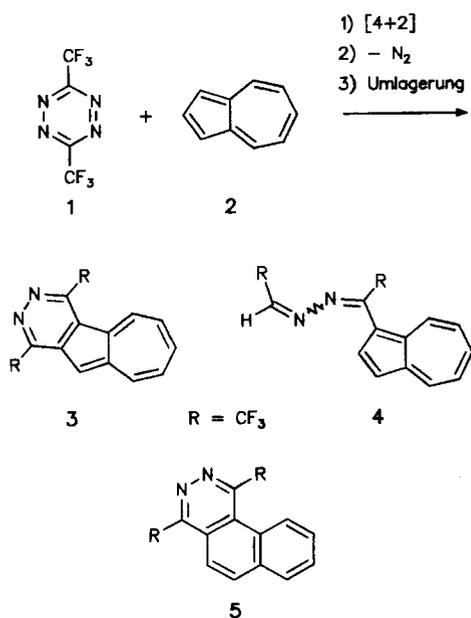
the adduct **8**; N<sub>2</sub> elimination leads to **9**, which rearranges to the pyridazo[4,5-*c*]quinoline **13** and the azine-substituted 1-azaazulene **12**. In a rather complex reaction sequence the 2-azaazulene **17** forms the salt **18**; the crystal structure of **18** has been determined by X-ray diffraction methods.

Die LUMO-Dien-kontrollierte [4 + 2]-Cycloaddition von Azulen (**2**)<sup>[1–3]</sup> an das elektronenarme, *s-cis*-fixierte Diazadien-System von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**1**)<sup>[4]</sup> führt, wie wir kürzlich fanden, unter ungewöhnlich milden Bedingungen zu einem Diels-Alder-Addukt, das sich in mehrstufiger Reaktionsfolge in das Benzo[*f*]phthalazin **5** umwandelt. Daneben lassen sich in geringer Ausbeute das Pyridazin-anellierte Azulen **3** und das Azin **4** isolieren<sup>[2]</sup>. Auch von Azaazulenen sind Cycloadditionsreaktionen bekannt<sup>[5]</sup>; diese Studien sind aber auf Fälle beschränkt, in denen die Azaazulene als *Dien*-Komponente eingesetzt werden. Es erschien uns deswegen attraktiv zu untersuchen, ob Azaazulene wie **6** und **17** ebenso wie **2** als *Dienophile* mit **1**

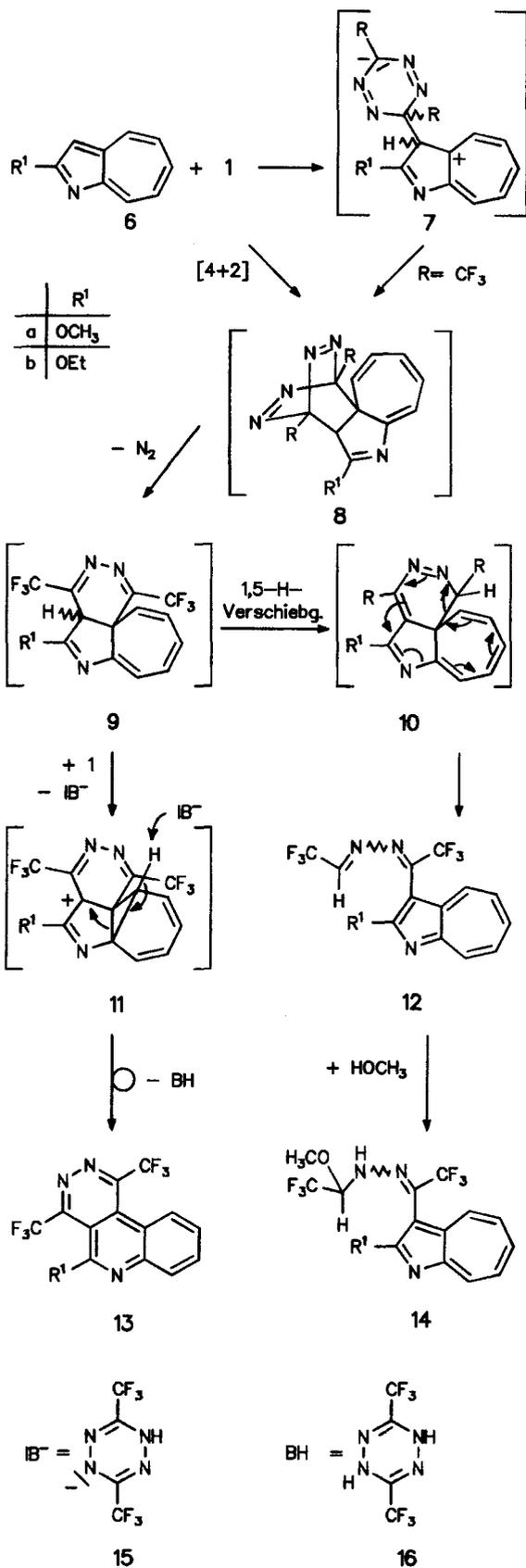
reagieren und ob dabei analog der Azulen → Naphthalin-<sup>[6]</sup> eine bisher unbekannte Azaazulen → Chinolin-Umlagerung stattfindet.

Im Vergleich zu Azulen (**2**) erfordert die Umsetzung mit den weniger elektronenreichen 1-Azaazulenen **6a** und **b**<sup>[7–8]</sup> drastischere Reaktionsbedingungen. Erst nach mehrstündigem Erhitzen in siedendem Dioxan ist die Umsetzung vollständig. Dünnschichtchromatographisch lassen sich im Reaktionsgemisch jeweils zwei Hauptreaktionsprodukte nachweisen, ein farbloses und ein gelborangefarbenes, die mittels kombinierter Säulenchromatographie/HPLC isoliert und charakterisiert werden können. Analytische und spektroskopische Daten lassen auf die Konstitutionen **12** und **13** schließen. Hauptreaktionsprodukt ist in beiden Fällen Pyridazo[4,5-*c*]chinolin **13a** bzw. **13b**, deren Bildung nach der Reaktionsfolge **7** → **8** → **9** → **11** → **13** plausibel erklärt werden kann. Im Einklang mit den Regeln der Grenzorbitaltheorie für eine thermisch erlaubte, konzertierte LUMO-Dien/HOMO-Dienophil-kontrollierte [4 + 2]-Cycloaddition<sup>[9]</sup> dürfte **1** mit der C-3=C-3a-Bindung von **6** reagieren unter Bildung des nicht isolierbaren Diels-Alder-Adduktes **8**.

Nicht auszuschließen ist, daß die [4 + 2]-Cycloaddition zu **8** zweistufig über die zwitterionische Zwischenstufe **7**<sup>[3]</sup> verläuft, die sich in einer anschließenden *intramolekularen* Reaktion zum polycyclischen Addukt **8** stabilisiert. N<sub>2</sub>-Eliminierung im Sinne einer [4 + 2]-Cycloreversion führt zu **9**, das in zwei Richtungen weiterreagieren kann; Hydrid-Abstraktion durch überschüssiges **1** und Valenztautomerisierung des anellierten Cycloheptatrien-Systems von **9** führt zum Kation **11** und dem Tetrazinid-Ion ( $\beta^-$ ) **15**. Letzteres wirkt als Base und könnte mit der Deprotonierung von **11** die Gerüstumlagerung zu **13** im Sinne der angeführten Pfeile einleiten. Die Entstehung von **12** läßt sich aus der gleichen

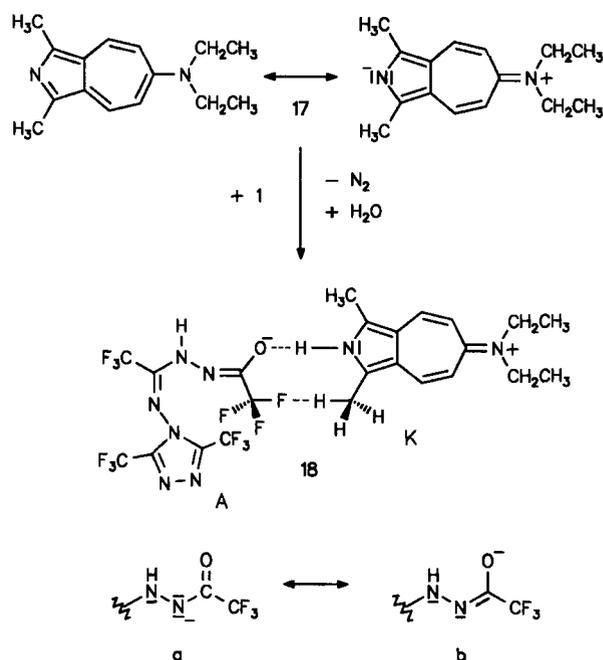


Zwischenstufe **9** deuten, wenn man neben der Hydrid-Abspaltung zu **11** eine thermisch erlaubte 1,5-Wasserstoff-Verschiebung zu **10** postuliert. Die sich anschließende Ringöff-



nung führt unter Rearomatisierung zum Azin-substituierten 1-Azaazulen **12**, bei dem die Stereochemie des Azin-Systems nicht geklärt wurde. Verbindung **12a** addiert bei der chromatographischen Aufarbeitung Methanol unter Bildung des N,O-Acetals **14**.

Im Gegensatz zu den 1-Azaazulenen **6** reagiert das 2-Azulen-Derivat **17**<sup>[10]</sup> in unübersichtlicher Weise mit **1**. Nach zwölfstündigem Erhitzen in siedendem *n*-Hexan erfolgt vollständige Umsetzung, und nach Erkalten der Reaktionsmischung kristallisiert mit fast 70prozentiger Ausbeute ein orange-farbenes Reaktionsprodukt **18**, dessen Konstitution anhand der spektroskopischen Daten nicht aufgeklärt werden konnte. Aus der Elementaranalyse konnte man schließen, daß mindestens zwei Moleküle von **1** an der Umsetzung mit **17** beteiligt sind, doch selbst anhand eines Felddesorptionsmassenspektrums ließ sich die Summenformel des Reaktionsproduktes nicht zweifelsfrei belegen.



Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt, daß **18** eine salzartige Verbindung darstellt mit einem Triazol-substituierten Triazabutenid-Anion **18A** und einem Cyclohepta[*c*]pyrrolium-Kation **18K**. Im Kristallverbund sind Kationen **18K** über O···H–N-Wasserstoff-Brückenbindungen und F···H–C-Wechselwirkungen mit Anionen **18A** zu Paaren (siehe Formelbild) und diese weiter zu Ketten verknüpft. Die N–H···O–H-Brückenbindung ist mit einem Winkel N2–H2···O von 176(5)° fast linear, der Abstand N···O liegt mit 2.807(6) Å im üblichen Bereich. Die beiden C–H···F-Kontakte zwischen Methyl-Gruppen des Kations und CF<sub>3</sub>-Gruppen des Anions (Abb. 2) sind mit C1···F2 3.407(7) Å und C10···F12 3.402(7) Å recht kurz. Bei C–H···F-Winkeln von 161 bzw. 164° kann hier ebenfalls H-Brückenbindungscharakter diskutiert werden (vgl. Lit.<sup>[11]</sup>).

Die Azaazulen-Einheit des Kations **18K** ist annähernd planar [max. Abweichung von einer „besten Ebene“ 0.10(3) Å]. Durch die zum Teil stark schwingenden oder

möglicherweise leicht fehlgeordneten  $\text{CF}_3$ -Reste im Anion **18A** (Abb. 1 unten) ist die Genauigkeit der Strukturbestimmung etwas reduziert. Der relativ kurze Abstand  $\text{N}8-\text{C}27$  [1.303(6) Å] bei langem  $\text{C}27=\text{O}$ -Abstand von 1.246(7) Å

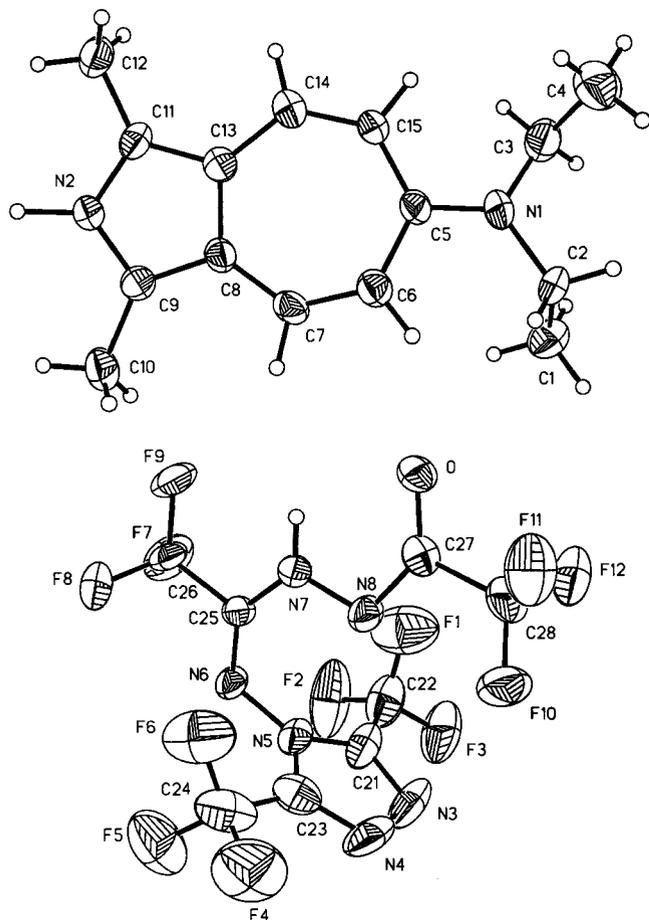


Abb. 1. XP-Zeichnungen des Kations **18K** (oben) und des Anions **18A** (unten) im Kristall; die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Bindungslänge [Å]:  $\text{N}(1)-\text{C}(5)$  1.327(6),  $\text{O}-\text{C}(27)$  1.246(7),  $\text{N}(8)-\text{C}(27)$  1.303(6),  $\text{N}(7)-\text{N}(8)$  1.410(7); Bindungswinkel [°]:  $\text{C}(9)-\text{N}(2)-\text{C}(11)$  110.9(4),  $\text{C}(11)-\text{N}(2)-\text{H}(2)$  121.6(26),  $\text{N}(1)-\text{C}(5)-\text{C}(15)$  119.4(5),  $\text{C}(6)-\text{C}(5)-\text{C}(15)$  124.5(4),  $\text{O}-\text{C}(27)-\text{N}(8)$  131.0(6),  $\text{N}(8)-\text{C}(27)-\text{C}(28)$  111.1(5),  $\text{N}(7)-\text{N}(8)-\text{C}(27)$  108.4(4)

spricht für die Beteiligung einer mesomeren Grenzstruktur **b** des Anions.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir vielmals für großzügige Förderung, der Solvay, Fluor und Derivate GmbH, der Hoechst AG und der Bayer AG für wertvolle Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

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

**Umsetzung von 2-Methoxycyclohepta[b]pyrrol **6a** mit **1**:** Eine Lösung von 339 mg (1.60 mmol) **1** und 127 mg (0.80 mmol) **6** in 20 ml Dioxan wird unter Argon 7 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigem **1** (i. Vak. bei 50°C) erhaltene ölige, braunorange Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (25 cm × 3 cm;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vorgetrennt. Fraktion **1** liefert **13a** als blaßgelbes Öl, das beim Verreiben mit *n*-Hexan durchkristallisiert und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt werden kann. Fraktion 2 liefert ein gelboranges Öl, das zwei Komponenten, **12a** und **14a**, enthält, die mittels präparativer HPLC an Kieselgel getrennt werden können.

**Analytische HPLC-Trennung:** Säule: CGC-Kartusche LiChrosorb 150-3, Si60 5 µm (Fa. Merck); Fließmittel: Dichlormethan/Methanol (99:1); Flußrate: 0.3 ml/min; Detektion: UV ( $\lambda = 254$  nm).

**Präparative HPLC-Trennung:** Säule: Hibar Säule LiChrosorb RT 250-25, Si 60, 7 µm (Fa. Merck); Fließmittelgradient: Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol (99:1) (innerhalb von 3 h); Detektion: siehe analytische Trennung; Flußrate: 1–5 ml/min.

**5-Methoxy-1,4-bis(trifluormethyl)pyridazo[4,5-*c*]chinolin (**13a**):** Ausb. 86 mg (31%) farblose, kubische Kristalle, Schmp. 161°C (*n*-Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060$   $\text{cm}^{-1}$ , 3040, 1610, 1590, 1450, 1125–1225 (br.). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 206 nm (3.900), 233 (4.300), 286 (4.300), 360 (3.600). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.30$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.60 (dd, 1H, Aromaten-H,  $^3J = 8$  Hz,  $^4J = 8$  Hz), 7.90 (dd, 1H, Aromaten-H,  $^3J = 8$  Hz,  $^4J = 8$  Hz), 8.00 (br. d, 1H, 10-H,  $^3J = 8$  Hz, Verbreiterung des Signals aufgrund nicht aufgelöster  $^6J_{\text{HF}}$ -Kopplung), 8.60 (d, 1H, 7-H,  $^3J = 8$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.8, 113.6, 115.4, 121.1$  (q,  $^1J_{\text{CF}} =$

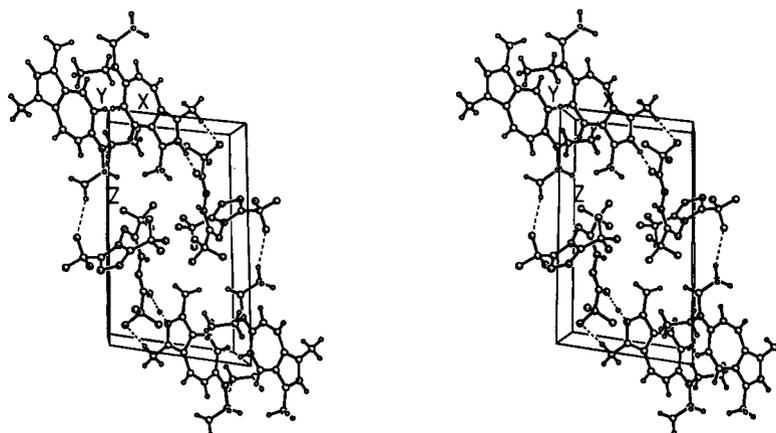


Abb. 2. Stereozeichnung einer Elementarzelle von **18**

276 Hz), 121.8 ( $^1J_{CF} = 276$  Hz), 126.2, 127.3 (q,  $^5J_{CF} = 8$  Hz), 128.2, 131.2, 133.8, 146.9, 147.1 (q,  $^2J_{CF} = 35$  Hz, C-1 und C-4), 155.3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 347 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O (347.2) Ber. C 48.43 H 2.03 N 12.10  
Gef. C 48.52 H 2.36 N 12.11

2-Methoxy-3-[2,2,2-trifluor-1-(2,2,2-trifluorethylidenhydrazono)-ethyl]cyclohepta[b]pyrrol (**12a**): Ausb. 45 mg (15%), Schmp. 69°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 1600, 1500, 1460, 1400, 1200–1100 (br.), 1050, 970, 740. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 273 nm (4.601), 431 (3.452). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.30$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.44 (q, 1H, Imin-H,  $^3J_{HF} = 4$  Hz), 7.75 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H,  $^3J_{HH} = 9$  Hz), 8.07 (d, 1H, 8-H,  $^3J = 9$  Hz), 8.41 (d, 1H, 4-H,  $^3J = 10$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 56.8$  (OCH<sub>3</sub>), 98.0, 120.0 (q, CF<sub>3</sub>,  $^1J_{CF} = 274$  Hz), 121.6 (q, CF<sub>3</sub>,  $^1J_{CF} = 277$  Hz), 131.4, 131.9, 132.5, 133.1, 135.2, 142.0 (q,  $^2J_{CF} = 39$  Hz), 145.3, 146.8 (q,  $^2J_{CF} = 37$  Hz), 156.8, 172.7. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 349 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O (349.27)  
Ber. C 48.15 H 2.60 Gef. C 47.95 H 2.62  
Ber. 349.0700 Gef. 349.0650 (MS)

2-Methoxy-3-[2,2,2-trifluor-1-(2,2,2-trifluor-1-methoxyethylhydrazono)ethyl]cyclohepta[b]pyrrol (**14a**): Ausb. 55 mg (20%) gelborange Kristalle, Schmp. 89°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3040$  cm<sup>-1</sup>, 2940, 2920, 1600, 1410, 1180–1120 (br.). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (4.203), 277 (4.306), 329 (3.700), 365 (3.501), 444 (3.201). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.60$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.10 (dq, 1H,  $^3J = 9$  Hz,  $^3J_{HF} = 5$  Hz), 6.50 (d, 1H, NH,  $^3J = 9$  Hz), 7.70 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 7.90 (dd, 1H, 4-H,  $^3J = 9$  Hz,  $^4J < 1$  Hz), 8.30 (dd, 1H, 8-H,  $^3J = 9$  Hz,  $^4J < 1$  Hz). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 381 (100) [M<sup>+</sup>]. – Wegen zu geringer Substanzmenge wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Ber. 381.09036 Gef. 381.08956 (MS)

Umsetzung von 2-Ethoxycyclohepta[b]pyrrol (**6b**) mit **1**: Vorschrift analog der Umsetzung mit **6a** mit 436 mg (2.00 mmol) **1** und 173 mg (1.00 mmol) **6b**, 12 h bei 50°C, Aufarbeitung des öligen Rückstands an einer Kieselsäule (25 cm × 3 cm; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) liefert 4 Fraktionen: Aus Fraktion 1 isoliert man **13b** als gelbbraunes Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan durchkristallisiert und aus *n*-Hexan umkristallisiert werden kann. Fraktion 2 enthält **12b**, das als gelboranges Öl anfällt und spontan kristallisiert. Fraktion 3 liefert ein rotorangefarbenes Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan erstarrt und aus *n*-Hexan/Aceton (9:1) umkristallisiert werden kann. Die Konstitution der Verbindung [Ausb. 143 mg (24%), Molekularformel C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>F<sub>12</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, ber. 599.0952, gef. 599.0986 (MS)] konnte nicht geklärt werden. Fraktion 4 enthält ein gelbbraunes Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan kristallisiert. Man isoliert 36 mg von blaßgelbem Cyclohepta[b]pyrrol-2-on, einem Artefakt, das durch Hydrolyse von **6b** entstanden sein dürfte.

5-Ethoxy-1,4-bis(trifluormethyl)pyridazino[4,5-*c*]chinolin (**13b**): Ausb. 112 mg (31%) farblose, kubische Kristalle, Schmp. 163°C (*n*-Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060$  cm<sup>-1</sup>, 2990, 1590, 1560, 1440, 1200–1080 (br.). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 nm (4.103), 229 (4.212), 274 (4.47). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.60$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>,  $^3J = 7$  Hz), 4.76 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J_{HH} = 7$  Hz), 7.60 (dd, 1H, 8-H,  $^3J = 9$  Hz,  $^3J = 9$  Hz), 7.90 (dd, 1H, OH,  $^3J = 9$  Hz,  $^3J = 9$  Hz), 8.00 (d, 1H, 10-H,  $^3J = 9$  Hz), 8.60 (d, 1H, 7-H,  $^3J = 9$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.9$ , 64.2, 113.7, 115.3, 121.3 (q,  $^1J_{CF} = 276$  Hz), 121.8 (q,  $^1J_{CF} = 277$  Hz), 127.3 (q,  $^5J_{CF} = 8$  Hz), 128.1,

131.3, 133.6, 147.0, 147.3 (q,  $^2J_{CF} = 36$  Hz), 147.6 (q,  $^2J_{CF} = 37$  Hz), 155.0.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O (361.3)  
Ber. C 49.87 H 2.51 N 11.63 Gef. C 49.84 H 2.63 N 11.43  
Ber. 361.0650 Gef. 361.0650 (MS)

2-Ethoxy-3-[2,2,2-trifluor-1-(2,2,2-trifluorethylidenhydrazono)-ethyl]cyclohepta[b]pyrrol (**12b**): Ausb. 43 mg (12%) gelborange Kristalle, Schmp. 71°C [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (1:3)]. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3020$  cm<sup>-1</sup>, 1780, 1690, 1540, 1530, 1435, 1410, 1380, 1330, 1250–1180 (br.). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.450), 217 (4.450), 229 (4.572), 273 (4.831), 302 (4.471), 432 (3.693). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.49$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>,  $^3J = 10$  Hz), 4.70 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J = 10$  Hz), 7.50 (q, 1H, CH=N,  $^3J_{HF} = 4$  Hz), 7.75 (m, 4H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H,  $^3J = 9$  Hz,  $^3J = 10$  Hz), 8.4 (d, 1H, 8-H,  $^3J = 10$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.6$ , 66.3, 98.0, 118.9 (q,  $^1J_{CF} = 272$  Hz), 120.5 (q,  $^1J_{CF} = 277$  Hz), 131.1, 132.0, 132.7, 132.8, 135.2, 142.1 (q,  $^2J_{CF} = 39$  Hz), 145.0, 147.1 (q,  $^2J_{CF} = 38$  Hz), 156.4, 171.9. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 363 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O (363.26)  
Ber. C 48.60 H 3.05 N 11.57 Gef. C 48.86 H 3.00 N 11.74  
Ber. 363.0810 Gef. 363.0806 (MS)

[(1,3-Dimethyl-2H-cyclohepta[*c*]pyrrol-6-yliden)diethylammonium]-{5-[2,5-bis(trifluormethyl)-1,3,4-triazol-1-yl]-2,3,5-triazapenta-1,4-dien-1-olat} (**18**): Eine Lösung von 456 mg (2.00 mmol) **17** und 872 mg (4.00 mmol) **1** werden in wasserfreiem *n*-Hexan unter Argon 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten der Lösung ausgefallene orangebraune Niederschlag wird abgesaugt, in 15 ml Methanol gelöst und durch Zugabe von *n*-Hexan wieder ausgefällt [aus der Mutterlauge erhält man ca. 30 mg (7%) eines roten Öles, das nicht weiter charakterisiert wurde]; Ausb. 435 mg (67%), Schmp. 145°C [*n*-Hexan/Aceton (9:1)]. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3300$  cm<sup>-1</sup>, 1600, 1240–1140 (br.). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 nm (4.101), 315 (4.702), 377 (4.400), 468 (3.600; br. Bande bei  $\lambda = 400$ –550 nm). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.30$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J = 7$  Hz), 2.53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.1–3.6 (br., 2H, NH), 3.82 (q, 4H, CH<sub>2</sub>,  $^3J = 7$  Hz), 6.75 (d, 2H, Siebenring-H,  $^3J = 10$  Hz), 7.95 (d, 2H, Siebenring-H,  $^3J = 10$  Hz).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O (654.47) Ber. C 42.21 H 3.39 N 17.12  
Gef. C 42.12 H 3.34 N 16.77

Röntgenstrukturanalyse von **18**<sup>[12]</sup>: Ein roter Einkristall (ca. 0.1 × 0.35 × 0.12 mm) wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens R3m/V) mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator) bei –80°C im  $\omega$ -Scan-Modus vermessen. Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe P $\bar{1}$  ( $Z = 2$ ;  $d_{\text{calcd.}} = 1.56$  Mg/m<sup>3</sup>) wurden mit den Beugungswinkeln von 20 starken Reflexen zu folgenden Werten verfeinert:  $a = 855.9(6)$ ,  $b = 1201.2(7)$ ,  $c = 1462.3(8)$  pm;  $\alpha = 77.28(4)$ ,  $\beta = 79.01(4)$ ,  $\gamma = 72.48(4)^\circ$ . Von 7183 im 2 $\Theta$ -Bereich von 4–56° ( $-11 < h < 1$ ,  $-15 < k < 15$ ,  $-19 < l < 19$ ) gemessenen Reflexen wurden 3171 unabhängige mit  $F > 1.2 \sigma(F)$  zur Verfeinerung verwandt. Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  beträgt 0.157 mm<sup>-1</sup>, eine Korrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung<sup>[13]</sup> erfolgte mit voller Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle schwereren Atome. Die H-Atome wurden mit isotropen, festen Temperaturfaktoren auf berechneten Positionen auf den C-Atomen „reitend“ mitgeführt. Lediglich die H-Atome an N2 und N7 wurden frei verfeinert. Die abschließenden Zuverlässigkeitswerte bei einem Daten/Parameter-Verhältnis von 8/1 betragen:  $R = 0.092$ ;  $wR = 0.048$  ( $w = 1/\sigma^2$ ). Die maximale Parameterverschiebung lag im letzten Verfeinerungszyklus beim 0.001fachen der Standardabweichung, die max. Restelektronen-

dichte bei  $0.42 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\times 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ]

	x	y	z	U(eq)
O	3181(5)	4227(3)	7789(2)	42(2)
C(21)	-564(9)	8162(6)	6447(5)	50(3)
C(22)	-1865(10)	7546(8)	6553(5)	65(4)
F(1)	-1421(5)	6413(4)	6922(3)	105(3)
F(2)	-2347(5)	7610(4)	5723(3)	108(3)
F(3)	-3231(5)	8038(4)	7092(3)	91(2)
N(3)	-610(8)	8918(5)	6988(4)	64(3)
N(4)	788(9)	9281(5)	6675(4)	62(3)
C(23)	1613(9)	8742(6)	5971(5)	49(3)
C(24)	3176(11)	8897(7)	5415(6)	68(4)
F(4)	3808(5)	9523(4)	5815(3)	104(3)
F(5)	3006(5)	9442(3)	4534(3)	96(2)
F(6)	4296(5)	7879(4)	5359(3)	89(2)
N(5)	776(6)	8022(4)	5807(3)	39(2)
N(6)	1245(5)	7296(4)	5084(3)	36(2)
C(25)	2062(7)	6221(5)	5367(4)	29(2)
C(26)	2557(8)	5477(5)	4571(4)	42(3)
F(7)	1216(4)	5475(3)	4247(2)	63(2)
F(8)	3474(5)	5960(3)	3859(2)	66(2)
F(9)	3381(4)	4381(3)	4858(2)	64(2)
N(7)	2555(6)	5609(4)	6190(3)	39(2)
H(7)	3023(73)	4855(47)	6316(40)	80
N(8)	2304(6)	6153(4)	6988(3)	39(2)
C(27)	2681(7)	5326(5)	7716(4)	34(3)
C(28)	2439(9)	5864(6)	8621(4)	50(3)
F(10)	2010(6)	7021(3)	8485(2)	98(2)
F(11)	3821(5)	5473(3)	9020(2)	76(2)
F(12)	1274(4)	5498(3)	9256(2)	66(2)
N(1)	9526(5)	-2033(4)	11668(3)	38(2)
C(1)	8206(7)	-2324(5)	13344(3)	54(3)
C(2)	9659(7)	-2038(5)	12664(4)	44(3)
C(3)	10254(7)	-3252(5)	11402(4)	50(3)
C(4)	12063(7)	-3520(5)	11134(4)	64(3)
C(5)	8707(7)	-1117(5)	11094(4)	33(2)
C(6)	7714(6)	-109(5)	11524(4)	36(3)
C(7)	6539(7)	839(4)	11170(4)	33(2)
C(8)	6010(7)	1181(5)	10273(4)	31(2)
C(9)	4756(7)	2174(5)	10000(4)	33(3)
C(10)	3543(7)	3036(5)	10550(4)	50(3)
C(11)	5926(7)	1345(5)	8697(4)	33(3)
C(12)	6166(7)	1238(5)	7668(3)	45(3)
C(13)	6759(7)	631(5)	9458(4)	31(2)
C(14)	8067(6)	-403(4)	9397(4)	35(3)
C(15)	8890(6)	-1164(4)	10105(3)	31(2)
N(2)	4721(6)	2252(4)	9049(3)	34(2)
H(2)	4059(65)	3053(46)	8569(36)	80

<sup>[1]</sup> R. Hoferichter, G. Seitz, H. Waßmuth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 711–714.

- <sup>[2]</sup> R. Hoferichter, U. Reimers, G. Seitz, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, im Druck.
- <sup>[3]</sup> Zur Diels-Alder-Cycloaddition von **2** mit Tetrachlorthiophen-*S,S*-dioxid über eine zwitterionische Zwischenstufe s.: Y. N. Gupta, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2607–2608; vgl. auch: K.-P. Hartmann, M. Heuschmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1288–1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *18*, 1267–1269 und dort zit. Lit.
- <sup>[4]</sup> M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, J. A. Pickett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 378–380; R. Hoferichter, Dissertation, Universität Marburg, **1988**.
- <sup>[5]</sup> K. Hafner, J. Häring, W. Jäkel, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 135–136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 159–160; N. Abe, T. Nishiwaki, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **1980**, *53*, 1773–1774; N. Abe, Y. Tanaka, T. Nishiwaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 429–431; N. Abe, T. Takehiro, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **1988**, *61*, 1225–1230 und dort zit. Lit.
- <sup>[6]</sup> Zur Azulen-Naphthalin-Umlagerung s.: E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1947–1956; vgl. auch die Übersicht: K. P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 5th Ed. **1985**, Bd. 5/2c, S. 127ff; L. T. Scott, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 52–58; J. Becker, C. Wentrup, E. Kaltz, K. P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5110–5112.
- <sup>[7]</sup> Zusammenfassung: T. Nishiwaki, N. Abe, *Heterocycles* **1981**, *15*, 547–582.
- <sup>[8]</sup> A. G. Anderson, R. Scotoni, E. J. Cowles, C. G. Fritz, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1193–1196.
- <sup>[9]</sup> Zusammenfassungen: J. Sauer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 76–94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 16–35; D. L. Boger, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2869–2939; E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, G. L. Rustinov, I. L. Shegal, *Khim. Geterosykl. Soedin* **1981**, 1462–1478; J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779–807; S. M. Weinreb, J. I. Levin, *Heterocycles* **1979**, *12*, 949–975; S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3087–3128; D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781–793; D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, Inc., New York, **1987**, S. 335–348.
- <sup>[10]</sup> G. Seitz, H.-S. The, *Synthesis* **1984**, 119–121.
- <sup>[11]</sup> Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1984**, *B 40*, 159–165.
- <sup>[12]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56568, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[13]</sup> Zur Strukturlösung, Verfeinerung und Anfertigung der Zeichnungen wurde das Programmpaket SHELXTL-Plus verwandt: G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus* **1989**, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[274/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 16453-18-2 / **6a**: 72788-64-8 / **6b**: 143237-68-7 / **12a**: 143237-71-2 / **12b**: 143237-74-5 / **13a**: 143237-70-1 / **13b**: 143237-73-4 / **14a**: 143237-72-3 / **17**: 143237-69-8 / **18**: 143265-84-3