

Pseudoazulene als Dienophile in der [4 + 2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf

Uwe Reimers und Gunther Seitz*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-35032 Marburg/Lahn

Eingegangen am 04. Mai 1993

Key Words: Pseudoazulenes / 1,2,4,5-Tetrazines / [4 + 2] Cycloadditions, two-step / 14 π -Hetarenes

Pseudoazulenes as Dienophiles in the [4 + 2] Cycloaddition with Inverse Electron Demand

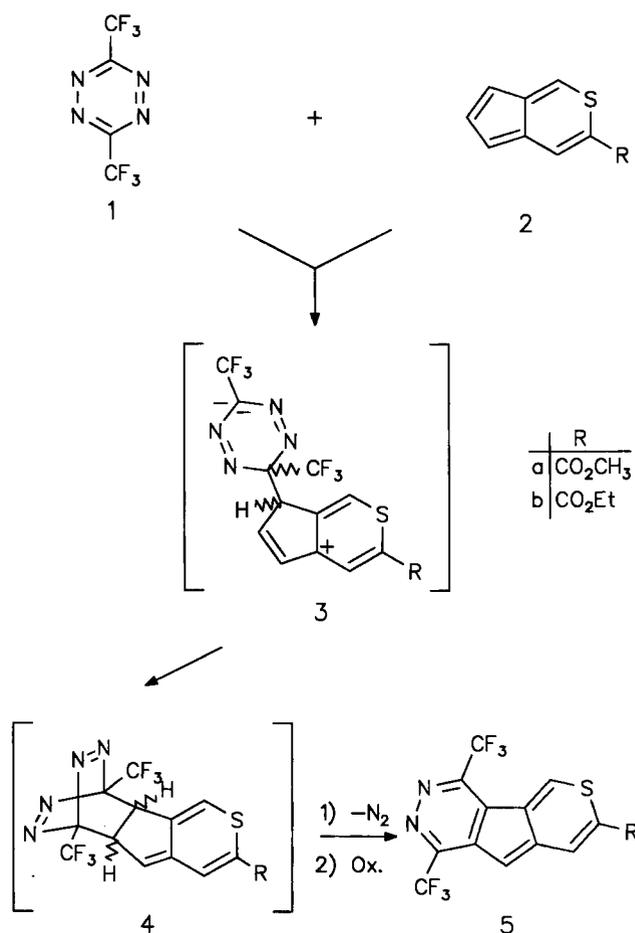
[4 + 2] Cycloadditions of the pseudoazulenes **2**, **6**, **13**, **18**, and **22** to the extremely electron-deficient *s-cis*-fixed diazadiene system of 3,6-bis(trifluoromethyl)-1,2,4,5-tetrazine (**1**) are described. Probably according to a two-step mechanism the pseudoazulenes **2**, **6**, and **18** react with **1** to form the corre-

sponding cycloadducts followed by elimination of nitrogen and oxidation to furnish the novel 14 π systems **5**, **12**, and **21** in rather high yields. In contrast, with the cyclopenta[*d*]pyridazines **13** and **22** the azines **17** and **26**, respectively, are formed exclusively.

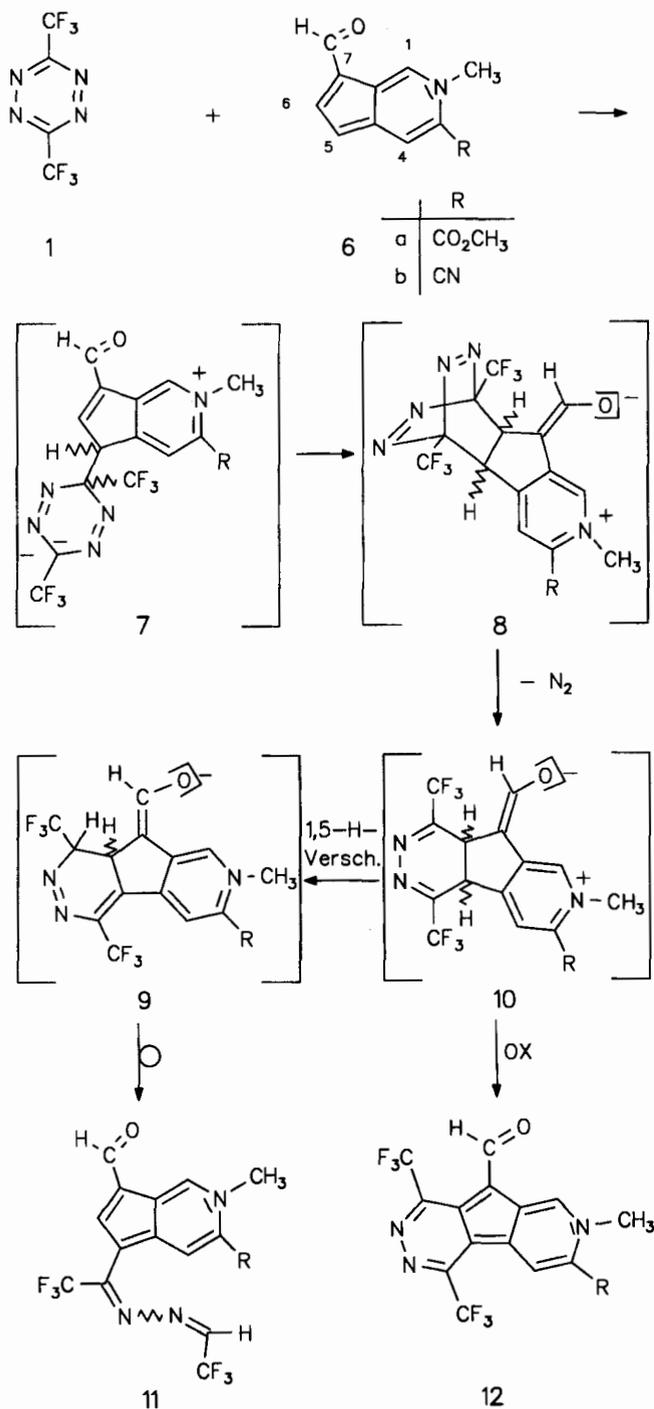
Angeregt durch das ungewöhnliche und interessante Reaktionsverhalten von Azulen^[1] gegenüber dem im 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**1**) *s-cis*-fixierten Diazadiensystem^[2] haben wir verschiedene *Pseudoazulene* in unsere Untersuchungen über dienophile Eigenschaften von 10- π -Aromaten einbezogen. Pseudoazulene^[3–5] sind zu Azulen iso- π -elektronische Hetarene, die durch Austausch z. B. einer C=C-Doppelbindung durch ein Heteroatom mit einem freien Elektronenpaar entstehen und deren Reaktivität in LUMO-Dien/HOMO-Dienophil-kontrollierten [4 + 2]-Cycloadditionen^[6] bisher nicht untersucht worden ist. Es war zu erwarten, daß aufgrund der hohen Elektronendichte im Fünfring der Pseudoazulene [4 + 2]-Cycloadditionen bevorzugt hier stattfinden sollten. Dies läßt sich durch das Experiment bestätigen.

Die durch je eine Alkoxy-carbonylgruppe substituierten Cyclopenta[*c*]thiopyrane **2a** und **b**^[5] reagieren mit **1** in Chlorbenzol schon bei Raumtemperatur positionselektiv zu den orangefarbenen Thiopyrano-cyclopenta[1,2-*d*]pyridazinen **5a** und **b**. Das ist überraschend, denn eine [4 + 2]-Cycloaddition in 6,7-Position von **2** ist nicht im Einklang mit den Regeln der Grenzorbitaltheorie für eine konzertierte LUMO-Dien/HOMO-Dienophil-kontrollierte [4 + 2]-Cycloaddition^[6]. Wir nehmen deswegen eine in zwei Stufen verlaufende [4 + 2]-Cycloaddition^[7–11] an mit **3** als dipolarer Zwischenstufe, die anschließend zu **4** cyclisiert. **4** stabilisiert sich durch [4 + 2]-Cycloreversion unter N₂-Eliminierung und nachfolgender Oxidation zum aromatischen 14- π -Hetaren **5a** bzw. **b**.

Trotz der deaktivierenden Aldehydfunktion reagieren die in 7-Stellung formylierten Pyridine **6a** und **b**^[12] mit **1** ebenfalls schon unter ungewöhnlich milden Reaktionsbedingungen. Als Hauptreaktionsprodukte isoliert man jeweils die tricyclischen Pyridazino[4,5-*f*]pyridine **12a** bzw. **b**. Daneben fallen geringe Mengen der Azin-substituierten Pyridine **11a** bzw. **b** an. Denkbar ist, daß beide Produkte **11** und **12** aus der gleichen, mit hoher Positionselektivität gebildeten,



dipolaren Zwischenstufe **7** entstehen. Das daraus nach Art einer Michael-Addition generierte zwitterionische [4 + 2]-Cycloadditionsprodukt **8** wird durch N₂-Eliminierung in die Zwischenstufe **10** umgewandelt, die in zwei Richtungen reagiert: Einerseits erfolgt Oxidation zum aromatischen 14- π -System **12**, andererseits führt thermisch erlaubte 1,5-Was-



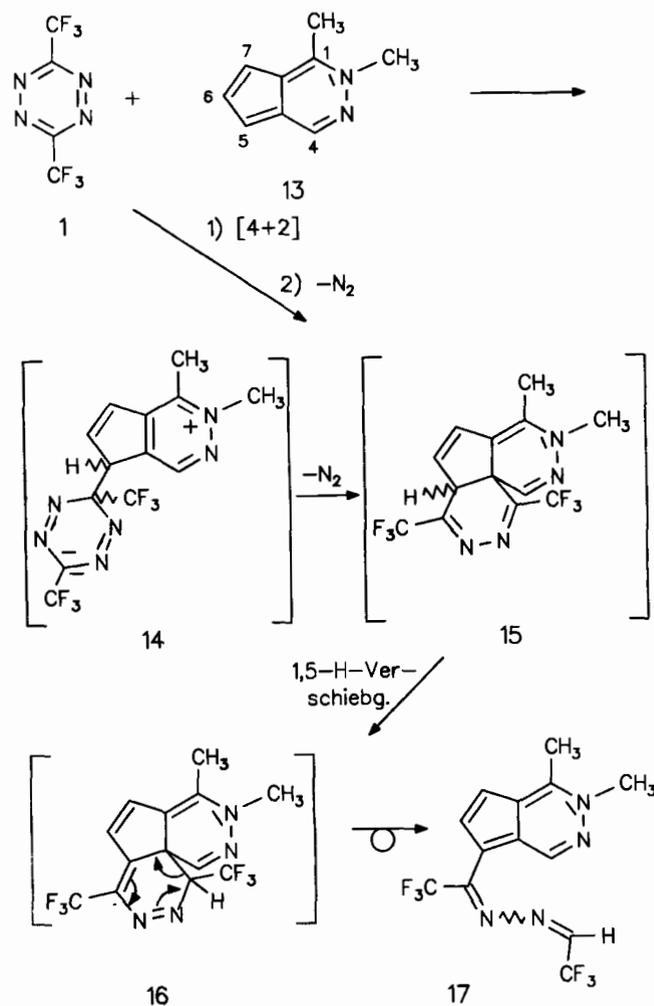
serstoffverschiebung zu **9**, das sich unter Ringöffnung zum Azin-substituierten Pyridin **11** stabilisiert.

Das Dimethylcyclopenta[*d*]pyridazin **13**^[12] ist gegenüber **1** ebenfalls ausreichend dienophil und reagiert in Chlorbenzol als Lösungsmittel unter stürmischer Gasentwicklung innerhalb von fünf Minuten bei 20°C quantitativ. Einziges Reaktionsprodukt ist das blaßgelbe Azin **17**, dessen Bildung sich analog der von **11** nach der Reaktionsfolge **14** → **15** → **16** → **17** plausibel deuten läßt. Die hohe Positionselektivität von **1**, das mit **13** ausschließlich in 5-Stellung reagiert, ist mit der sterischen Abschirmung der 7-Position durch die *peri*-ständige Methylgruppe ausreichend erklärt.

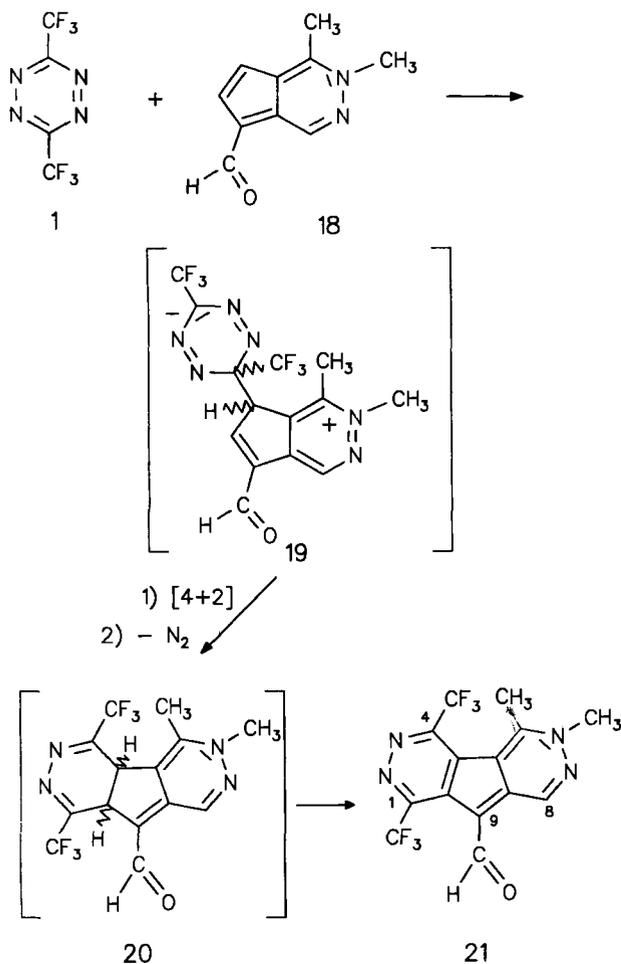
Substituiert man die reaktive 5-Position wie in **18**^[13] durch eine Formylgruppe, so beobachtet man bei der Umsetzung mit **1** erwartungsgemäß eine signifikante Reaktivitätsabnahme. Mittels dünn-schichtchromatographischer Kontrolle kann man aber feststellen, daß sich **18** bereits nach 24 Stunden bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt hat. Der Reaktionsverlauf ist jedoch anders als bei **13**. Als Reaktionsprodukt isoliert man das kristalline, sandfarbene 9-Formylcyclopentadipyridazin **21**, das mit hoher Positionselektivität in über 80proz. Ausbeute entsteht und dessen Bildung über die Zwischenstufen **19** und **20** (analog **5**) vernünftig interpretiert werden kann.

Die ungewöhnlich hohe Reaktionsbereitschaft von **1** gegenüber Pseudoazulenen läßt sich besonders eindrucksvoll am Beispiel der Umsetzung mit dem 6-*tert*-Butyl-substituierten Cyclopenta[*d*]pyridazin **22**^[13] demonstrieren. Trotz extremer sterischer Abschirmung der relevanten reaktiven Zentren in **22** erfolgt relativ glatte Umsetzung, wenn auch unter etwas drastischeren Reaktionsbedingungen, wie mehrstündigem Erhitzen in siedendem Chlorbenzol.

Nicht mit Sicherheit ist zu sagen, ob die [4 + 2]-Cycloaddition zu **24** einstufig oder zweistufig mit dem Zwitterion **23** als Zwischenstufe verläuft. Man erhält ein einheitliches, blaßgelbes Reaktionsprodukt, das als metallisch glänzende



Plättchen in über 60proz. Ausbeute isolierbar ist. Spektroskopische Daten stehen im Einklang mit Konstitution **26**, deren Bildung über die nichtisolierbaren Zwischenstufen **23** → **24** → **25** wie bei **11** sinnvoll deutbar ist.



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.

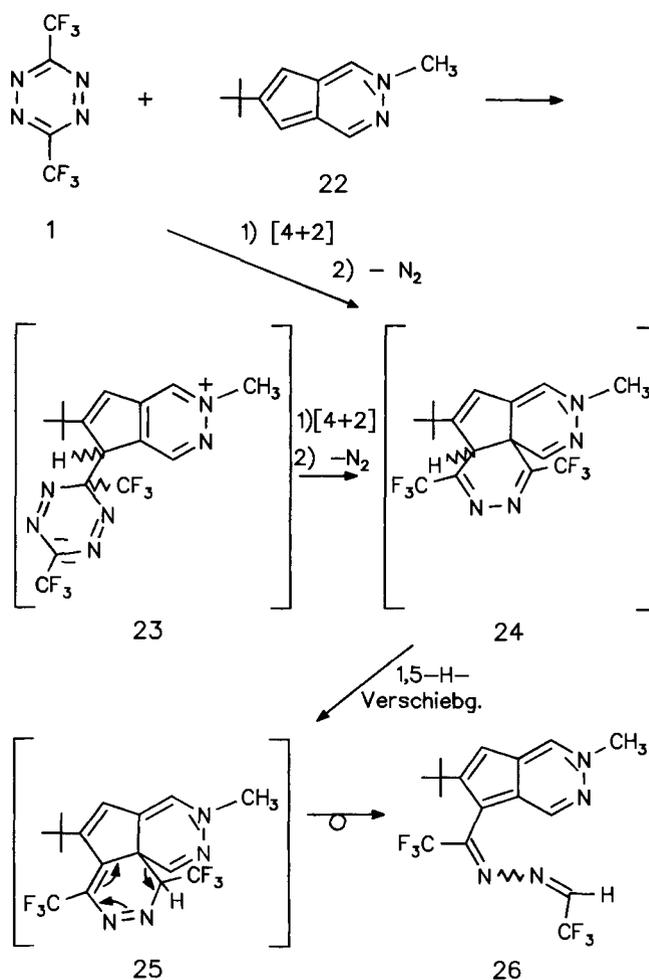
Experimenteller Teil

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: Gerät Vacuum Generators 7070 (70 eV). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Heitzschmikroskop Hm-Lux.

Analytische HPLC-Trennung: Säule: CGC-Kartusche LiChrosorb 150-3, Si60 5µm (Fa. Merck), Fließmittel *n*-Hexan/Dichlormethan (7:3) bzw. 1:1; Flußrate 1 ml/min; Detektion: UV 254 nm.

Präparative HPLC-Trennung: Hibar-Säule LiChrosorb RT 250-25, Si 60, 7 µm (Fa. Merck), Fließmittel und Detektion: analog analytischer Trennung; Flußrate: 5–10 ml/min.

Umsetzung von 1 mit Cyclopenta[*c*]thiopyrancarbonsäureestern 2a und 2b: Eine Lösung von je 0.3 mmol **2a** bzw. **2b** und 132 mg (0.6 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem Chlorbenzol werden 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen von Lösungsmittel und



überschüssigem **1** i. Vak. erhaltene orangefarbene ölige Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (25 cm × 3 cm) aufgetrennt. Mit Dichlormethan eluiert man farblose und farbige Verbindungen, die wegen zu geringer Mengen nicht charakterisierbar sind. Mit *tert*-Butylmethylether/Hexan (3:7) gewinnt man jeweils ein orangefarbenes Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan kristallisiert.

1,4-Bis(trifluormethyl)-6-thia-2,3-diazafluoren-7-carbonsäuremethylester (5a): Ausb. 45 mg (39%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 189°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1724 \text{ cm}^{-1}$, 1542, 1502, 1376, 1304, 1272–1138 (breite Absorption). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 287 nm (4.62), 396 (4.14), 414 (4.18), 477 (3.51), 507 (3.22). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.09$ (s, 3H, OCH₃), 7.59 (br. s*, 1H, 9-H), 9.02 (s, 1H, 8-H), 9.51 (br. s*, 1H, 5-H). * Verbreitert aufgrund nicht aufgelöster H,F-Fernkopplungen. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 53.9$ (OCH₃), 112.3* (C-9), 120.8* (C-4a), 122.1 (CF₃, ¹*J*_{CF} = 272 Hz), 122.2 (CF₃, ¹*J*_{CF} = 275 Hz), 125.0* (C-4b), 128.0* (C-8a), 131.5* (C-8), 134.8* (C-9a), 136.9* (C-7), 142.0 (q, C-5, ²*J*_{CF} = 5 Hz), 144.8* (q, C-4, ²*J*_{CF} = 36 Hz), 146.7* (q, C-1, ²*J*_{CF} = 35 Hz), 162.6 (CO₂CH₃). * Zuordnung nicht gesichert. — MS, *m/z* (%): 380 (100) [M⁺]. — C₁₄H₆F₆N₂O₂S (380.3): ber. C 44.22, H 1.59, N 7.37; gef. C 44.21, H 1.36, N 7.22. — HRMS: ber. 380.00699; gef. 380.00539.

1,4-Bis(trifluormethyl)-6-thia-2,3-diazafluoren-7-carbonsäureethylester (5b): Ausb. 54 mg (27%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 205°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3036 \text{ cm}^{-1}$, 1712, 1582, 1538, 1502, 1420, 1270, 1226, 1048. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 239 nm (4.10), 254 (4.10), 286 (4.63), 396 (4.10), 414 (4.20), 473 (3.54). — ¹H-

NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.50 (t, 3 H, CH₃), 4.54 (q, 2 H, OCH₂), 7.60 (q, 1 H, 9-H, $^3J_{\text{HF}} = 1.3$ Hz), 9.02 (s, 1 H, 8-H), 9.52 [br. s (schwach verbreitert wegen einer nicht aufgelösten Fernkopplung $^6J_{\text{HF}} < 1$ Hz), 1 H, 5-H]. — ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 14.20 (CH₃), 63.4 (OCH₂), 112.1* (C-9), 120.8* (C-4a), 122.1 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 276$ Hz), 122.3 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 276$ Hz), 125.9* (C-4b), 128.5* (C-8a), 131.2* (C-8), 134.8* (C-9a), 137.0 (C-7), 142.0* (q, C-5, $^5J_{\text{CF}} = 6$ Hz), 144.8* (q, C-4, $^2J_{\text{CF}} = 36$ Hz), 146.7* (q, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz), 162.1 (CO₂Et). *Zuordnung nicht gesichert. — MS, *m/z* (%): 394 (96) [M⁺], 366 (100) [M⁺ - C₂H₄]. — C₁₅H₈F₆N₂O₂S (394.3): ber. C 45.69, H 2.05, N 7.10; gef. C 45.61, H 2.35, N 6.64.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der 7-Formyl-2H-2-pyridine 6a und b mit 1: Eine Lösung von je 0.6 mmol des Formylpyridins und 262 mg (1.2 mmol) **1** in wasserfreiem Chlorbenzol läßt man 1 h bei Raumtemp. reagieren. Der nach Entfernen des Lösungsmittels und von überschüssigem **1** i.Vak. erhaltene ölige, braunorangefarbene Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (25 cm × 3 cm) aufgetrennt. — Umsetzung mit dem Ester **6a**: Mit Dichlormethan/*tert*-Butylmethylether (7:3) eluiert man primär **11a**, dann **12a**.

7-Formyl-2-methyl-5-{2,2,2-trifluor-1-[(2,2,2-trifluorethyliden)-hydrazono]ethyl}-2H-2-pyridin-3-carbonsäure-methylester (11a): Ausb. 12 mg (5%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 212°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ cm⁻¹, 3030, 2930, 1720, 1640, 1610, 1580, 1270–1110 breite Absorption. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.01 (s, 3 H, NCH₃), 4.45 (s, 3 H, OCH₃), 7.60 (q, 1 H, CH=N, $^3J_{\text{HF}} = 4$ Hz), 8.04 (q, 1 H, 6-H, $^5J_{\text{HF}} = 1$ Hz), 8.53* (s, 1 H, 4-H), 9.23* (s, 1 H, 1-H), 9.96 (s, 1 H, CHO). *Zuordnung nicht gesichert. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47.09 (NCH₃), 53.29 (OCH₃), 108.0, 119.4 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz), 120.8 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 278$ Hz), 122.2, 122.6, 126.0, 126.9, 135.6, 139.3, 142.8, 143.4 (q, CH=N, $^2J_{\text{CF}} = 39$ Hz), 150.1 (q, C=N, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 162.3 (CO₂CH₃), 185.9 (CHO). — MS, *m/z* (%): 407 (82) [M⁺], 242 (100). — HRMS: C₁₆H₁₁F₆N₃O₃: ber. 407.0700; gef. 407.0705.

7-Formyl-2-methyl-5-{2,2,2-trifluor-1-[(2,2,2-trifluorethyliden)-hydrazono]ethyl}-2H-2-pyridin-3-carbonitril (11b): Ausb. 7 mg (3%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 239°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2916$ cm⁻¹, 2848, 2250, 1642, 1600, 1502, 1170. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 211 nm (4.20), 228 (4.20), 269 (4.40), 299 (4.30), 396 (4.10). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.36 (s, 3 H, NCH₃), 7.54 (q, 1 H, CH=N, $^3J_{\text{HF}} = 4$ Hz), 8.08 (q, 1 H, 6-H, $^5J_{\text{HF}} = 2$ Hz), 8.27 (s, 1 H, 4-H), 9.30 (s, 1 H, 1-H), 10.00 (s, 1 H, CHO). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 45.5 (NCH₃), 108.1, 110.7, 113.2, 119.1 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 279$ Hz), 120.5 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 277$ Hz), 123.6, 125.4, 125.6, 133.0, 138.1, 143.1 (q, HC=N, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz), 143.1, 149.9 (q, C=N, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 186.1 (CHO). — MS, *m/z* (%): 374 (30) [M⁺], 209 (100). — HRMS: C₁₅H₈F₆N₄O: ber. 374.0602; gef. 374.0620.

9-Formyl-7-methyl-1,4-bis(trifluormethyl)-7H-2,3,7-triazafluoren-6-carbonsäure-methylester (12a): Ausb. 180 mg (74%), orange-farbenes Kristallpulver, Schmp. 245°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹, 2960, 1730, 1630, 1600, 1420, 1350, 1190. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.20), 287 (4.70), 326.5 (4.10), 376 (4.00), 484.5 (3.60), 514 (3.50). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.15 (s, 3 H, NCH₃), 4.79 (s, 3 H, OCH₃), 9.39* (s, 1 H, 5-H), 10.29* (s, 1 H, 8-H), 10.53* (s, 1 H, CHO). *Zuordnung nicht gesichert. — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 49.6 (NCH₃), 54.0 (OCH₃), 108.8, 117.5, 122.2 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz), 122.5 (q, CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz), 125.5 (q, CH, C-5, $^5J_{\text{CF}} = 6$ Hz), 126.6, 127.3, 130.8, 132.0, 144.7* (CH, C-8), 145.9* (q, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz), 146.4* (q, C-4, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz), 161.4 (CO₂CH₃), 186.2 (q, CHO, $^2J_{\text{CF}} = 6$ Hz). — MS, *m/z* (%): 405 (95) [M⁺], 404 (100). — C₁₆H₉F₆N₃O₃ (405.3): ber. C 47.42, H 2.24, N 10.37; gef. C 47.07, H 2.47, N 10.16.

9-Formyl-7-methyl-1,4-bis(trifluormethyl)-7H-2,3,7-triazafluoren-6-carbonitril (12b): Ausb. 120 mg (54%), rotorangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 289°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120$ cm⁻¹, 2228, 1630, 1594, 1296, 1174, 1102, 1070. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 245 nm (4.40), 287 (4.80), 323.5 (4.10), 384 (4.20), 489 (3.60), 520 (3.50). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.92 (s, 3 H, NCH₃), 9.11* (s, 1 H, 5-H), 10.49* (s, 1 H, 8-H), 10.54* (q, 1 H, CHO, $^6J_{\text{HF}} = 1$ Hz). *Zuordnung nicht gesichert. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.4 (NCH₃), 109.7, 113.6, 117.1, 122.0 (2 CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz), 125.0, 125.1, 127.5 (q, C-5, $^5J_{\text{CF}} = 6$ Hz), 130.0, 131.9, 145.7, 146.0 (q, C-1, -4, $^2J_{\text{CF}} = 30$ Hz), 185.5 (CHO). — MS, *m/z* (%): 372 (82) [M⁺], 371 (100). — C₁₅H₈F₆N₄O · 0.5 H₂O (381.2): ber. C 47.26, H 1.85, N 14.70; gef. C 47.33, H 2.06, N 14.97.

N-[1-(1,2-Dimethyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin-5-yl)-2,2,2-trifluorethyliden]-N'-(2,2,2-trifluorethyliden)hydrazin (17): Eine Lösung von 58 mg (0.40 mmol) **13**^[12] und 174 mg (0.80 mmol) **1** in 5 ml wasserfreiem Chlorbenzol läßt man solange bei Raumtemp. reagieren (ca. 20 min) bis die spontane Gasentwicklung beendet ist. Das nach Entfernen des Lösungsmittels und von überschüssigem **1** i.Vak. erhaltene gelbe Öl wird durch Filtration durch eine Kieselgelsäule (25 cm × 2 cm, CH₂Cl₂) gereinigt. Man eluiert ein gelbes Öl, das nach Zusatz von *n*-Hexan spontan kristallisiert und aus *n*-Hexan/Aceton (99:1) umkristallisiert wird. Ausb. 121 mg (91%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 110°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950$ cm⁻¹, 1630, 1540, 1350, 1280, 1220–1090 (breite Absorption). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.81 (s, 3 H, CH₃), 4.19 (s, 3 H, NCH₃), 6.89 (d, 1 H, 7-H, $^3J = 4.4$ Hz), 7.53 (dq, 1 H, 6-H, $^3J = 4.4$, $^5J_{\text{HF}} = 1.3$ Hz), 7.62 (q, 1 H, CH=N, $^3J_{\text{HF}} = 4.1$ Hz), 8.81 (s, 1 H, 4-H). — ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 16.6, 45.1, 105.7, 109.1, 119.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz), 121.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 278$ Hz), 122.1, 127.8, 133.5, 142.1, 143.1 (q, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz), 145.8, 150.1 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz). — MS, *m/z* (%): 336 (61) [M⁺], 171 (100). — C₁₃H₁₀F₆N₄ (336.2): ber. C 46.42, H 3.00, N 16.67; gef. C 46.28, H 3.21, N 16.75.

3,4-Dimethyl-5,8-bis(trifluormethyl)-3H-2,3,6,7-tetraazafluoren-9-carbaldehyd (21): Eine Lösung von 87 mg (0.5 mmol) **18**^[13] und 218 mg (1.0 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem Chlorbenzol wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels und von überschüssigem **1** i.Vak. erhaltene braune, ölige Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (25 cm × 3 cm) aufgetrennt. Mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1) eluiert man geringe Mengen eines gelben Öls, das nicht weiter charakterisiert wurde. Mit Dichlormethan als Eluens erhält man ein gelboranges Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan zu sandfarbenen Kristallen erstarrt. Ausb. 150 mg (83%), ockerfarbene Kristalle, Schmp. 232°C (*n*-Hexan/Aceton 10:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1640$ cm⁻¹, 1580, 1530, 1470, 1420, 1270, 1200–1160 (breite Absorption). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 209 nm (4.20), 277 (4.50), 309 (4.10). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): δ = 3.32 (s, 3 H, 5-CH₃), 4.66 (s, 3 H, NCH₃), 10.11 (s, 1 H, 8-H), 10.44 (q, 1 H, CHO, $^6J_{\text{HF}} = 1$ Hz). — ¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]Aceton): δ = 21.7 (q, 5-CH₃, $^6J_{\text{CF}} = 6$ Hz), 48.2 (NCH₃), 109.0, 119.1, 119.8, 123.1 (CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 274$ Hz), 123.9 (CF₃, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz), 131.5, 134.1, 144.0 ($^2J_{\text{CF}} = 34$ Hz), 144.5, 146.5 ($^2J_{\text{CF}} = 34$ Hz), 155.8, 185.8 (q, CHO, $^5J_{\text{CF}} = 6$ Hz). — MS, *m/z* (%): 362 (96) [M⁺], 361 (100). — C₁₄H₈F₆N₄O (362.2): ber. C 46.42, H 2.23, N 15.47; gef. C 46.16, H 2.48, N 15.50.

N-[1-(6-tert-Butyl-2-methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin-5-yl)-2,2,2-trifluorethyliden]-N'-(2,2,2-trifluorethyliden)hydrazin (26): Eine Lösung von 377 mg (2.0 mmol) **22**^[13] und 872 mg (4.0 mmol) **1** in wasserfreiem Chlorbenzol werden 8 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Dabei verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Der nach Entfernen des Lösungsmittels und von überschüssigem **1** i.Vak. erhaltene ölige Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (25 cm ×

3 cm, Dichlormethan) aufgetrennt. Die erste Fraktion enthält 150 mg Edukt, die zweite liefert ein gelbes Öl, das beim Verreiben durchkristallisiert. Ausb. 282 mg (62%, bezogen auf umgesetztes Edukt), blaßgelbe, metallisch glänzende Plättchen, Schmp. 196 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052 \text{ cm}^{-1}$, 1623, 1587, 1485, 1407, 1353, 1209, 1086, 882. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 221 nm (4.10), 255 (4.51), 307 (3.72), 394 (3.39), 625 (s, 1.67). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37$ (s, 9H, CH_3), 4.14 (s, 3H, NCH_3), 6.78 (s, 1H, 7-H), 7.16 (q, 1H, $\text{CH}=\text{N}$, $^3J_{\text{HF}} = 4 \text{ Hz}$), 8.10 (s, 1H, 1-H), 8.63 (q, 1H, 4-H, $^6J_{\text{HF}} = 1 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.4$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 48.2 (NCH_3), 101.0, 106.5, 118.7 (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 273 \text{ Hz}$), 120.1 (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 277 \text{ Hz}$), 121.5, 121.6 (C-5), 131.7, 139.7 (CF_3CH , $^2J_{\text{CF}} = 39 \text{ Hz}$), 140.8 (C-4), 153.0 (CF_3C , $^2J_{\text{CF}} = 35 \text{ Hz}$), 158.6 (C-6). — MS, m/z (%): 378 (100) [M^+]. — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_4$ (378.3): ber. C 50.79, H 4.26, N 14.81; gef. C 50.75, H 4.35, N 15.02.

^[1] R. Hoferichter, G. Seitz, H. Waßmuth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 711–714.

^[2] M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, J. A. Picket, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 378–380.

^[3] Übersicht: H. J. Timpe, A. V. El'tsov, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1983**, *33*, 185–239.

^[4] T. Kämpchen, G. Modellmog, D. Schulz, G. Seitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 855–860, und dort zitierte Literatur.

^[5] T. Kämpchen, G. Modellmog, G. Seitz, *Synthesis* **1984**, 262–263.

^[6] 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. Geteroskl. 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, sowie D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, Inc., New York, **1987**, S. 335–348.

^[7] G. Seitz, S. Dietrich, R. Dhar, W. Massa, G. Baum, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1986**, *319*, 798–807.

^[8] B. Burg, W. Dittmar, H. Rein, A. Steigel, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2897–2900.

^[9] K. Müller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2541–2544.

^[10] K. P. Hartmann, M. Heuschmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1288–1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1267–1269.

^[11] Zur möglicherweise zweifastufig verlaufenden [4 + 2]-Cycloaddition von Azulen an Tetrachlorthiophen-*S,S*-dioxid s. Y. N. Gupta, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2607–2608.

^[12] G. Modellmog, Dissertation, Univ. Marburg, **1984**.

^[13] D. Schulz, Dissertation, Univ. Marburg, **1987**.

[137/93]