

## 141. Intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen von Diarylnitrilimininen aus 2,5-Diaryltetrazolen<sup>1)</sup>

von Hansruedi Meier<sup>2)</sup> und Heinz Heimgartner\*

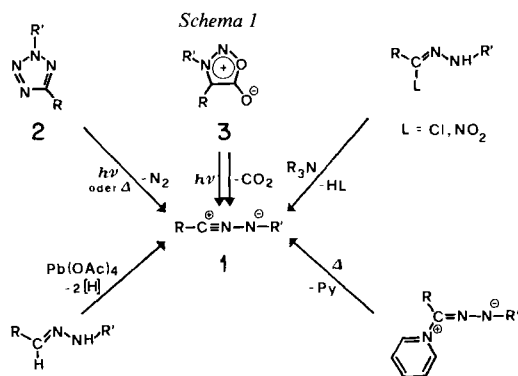
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(2.IV.85)

### Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloadditions of Diaryl-nitrile-imines Generated from 2,5-Diaryl-tetrazoles

Alkenyl-substituted diaryl-nitrile-imines – generated by photolysis or thermolysis of alkenyl-substituted 2,5-diaryl-tetrazoles – undergo a regioselective intramolecular [2 + 3] cycloaddition to yield new heterocyclic compounds, *e.g.* fused 2-pyrazolines. With alkynyl derivatives, the corresponding pyrazoles have been formed. UV evidence is given for the intermediate nitrile-imine at  $-190^\circ$ . The latter can be trapped using an excess of carboxylic acid (UV evidence for a new intermediate at  $-120^\circ$ ). In this case, the corresponding rearranged addition product *N'*-acyl-*N'*-aryl-benzohydrazone is isolated in good yield.

**1. Einleitung.** – Der Reaktionstyp der 1,3-dipolaren Cycloaddition hat für die Synthese 5gliedriger Heterocyclen die gleiche Bedeutung erlangt, die der *Diels-Alder*-Reaktion für die Synthese 6gliedriger Ringe zukommt (vgl. die Übersichtsartikel [3–5]). Von besonderem Interesse ist dabei die intramolekulare Variante der 1,3-dipolaren Cycloadditionen (s. z. B. [6]), da kondensierte oder überbrückte bicyclische Systeme in einem Schritt gebildet werden. Dabei erlauben die im intramolekularen Fall üblicherweise deutlich weniger negativen Aktivierungsentropien mildere Reaktionsbedingungen als bei intermolekularen Cycloadditionen [6] und z. T. auch Additionen an nicht-aktivierte Dipolarophile. Als weitere Besonderheit ist zu erwähnen, dass die Regioselektivität bei intramolekularen Cycloadditionen unter kinetischer Kontrolle vermehrt durch sterische



<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilungen: [1] [2].

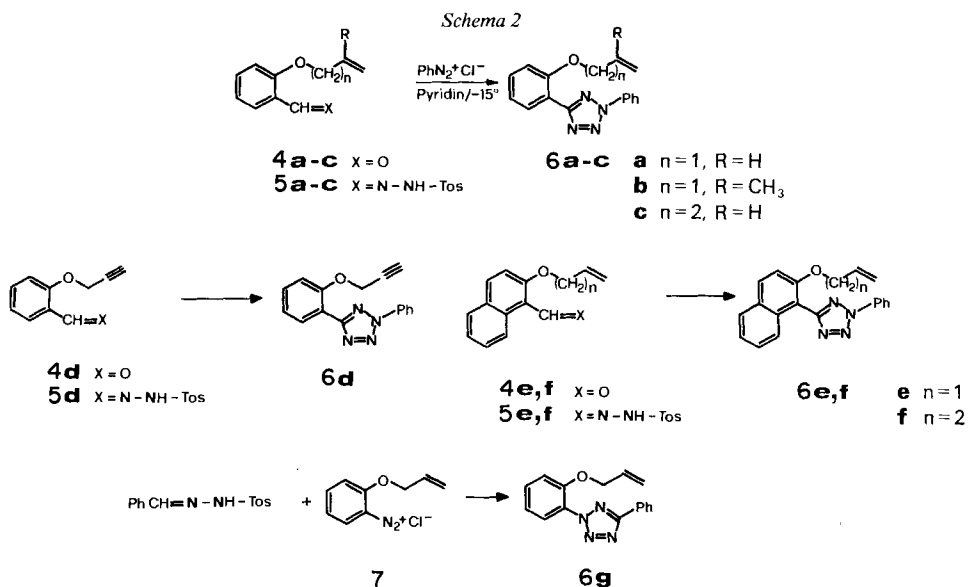
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von H. M., Universität Zürich 1978; gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, Division Kunststoffe und Additive, CH-1723 Marly.

Faktoren, die den Einfluss der Grenzorbital-Wechselwirkungen überspielen können, bestimmt wird.

Die Bildung von freiem Diphenylnitrilimin bei der Photolyse und Thermolyse von 2,5-Diphenyltetrazol ist schon 1967 von *Huisgen* und Mitarbeitern nachgewiesen worden (vgl. [7] und dort zit. Lit.). Im Zusammenhang mit Photolysen von N-Heterocyclen haben auch wir die Erzeugung von Nitriliminen aus Sydnonen und Tetrazolen studiert [1] [2] [8–10]. Bei Nitriliminen **1** handelt es sich um reaktive 1,3-Dipole, welche z. B. auf den in *Schema 1* skizzierten Wegen *in situ* erzeugt werden (vgl. [11]). Das intermediäre Auftreten von Nitriliminen wurde durch Abfangversuche mit Dipolarophilen, die zu 5gliedrigen Heterocyclen führten, nachgewiesen (vgl. [12] und dort zit. Lit.). Später sind auch spektroskopische Beweise für die Existenz von Nitriliminen bei Tieftemperaturbestrahlungen [1] [10] [13–15] und bei der Gasphasenpyrolyse entsprechender Vorläufer [16] erbracht worden. Die Struktur und die Reaktivität der Nitrilimine sind mit einer grossen Zahl theoretischer Arbeiten interpretiert worden (vgl. z. B. [17–20] und weitere in [11] zit. Lit.).

Es erschien uns nun interessant, ausgehend von geeignet substituierten 2,5-Diaryltetrazolen **2** ( $R, R' = \text{Aryl}$ ) und 3,4-Diarylsydnonen **3** ( $R, R' = \text{Aryl}$ ) Nitrilimine **1** zu erzeugen, die olefinische Seitenketten tragen und ihre Fähigkeit zu intramolekularen 1,3-dipolaren Cycloadditionen zu studieren. Als die vorliegenden Arbeiten in Angriff genommen wurden, waren erst wenige Beispiele für diesen Reaktionstyp bekannt [21], die aber seine synthetisch-präparative Bedeutung klar erkennen liessen. Die seither erschienenen Arbeiten [22–32] zeigen die Anwendungsmöglichkeiten der intramolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition von Nitriliminen auf. Ein Teil der Ergebnisse unserer eigenen Arbeiten ist in vorläufigen Mitteilungen veröffentlicht worden [1] [2] [9].

**2. Synthese alkenylsubstituierter 2,5-Diaryltetrazole.** – Die in *Schema 2* aufgeführten Tetrazole **6a–g** wurden in Analogie zu [33] hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Arylaldehyde **4a** [34], **4b** [35], **4c** [36], **4d** [37], **4e** [38] sowie der in Analogie zu [38]

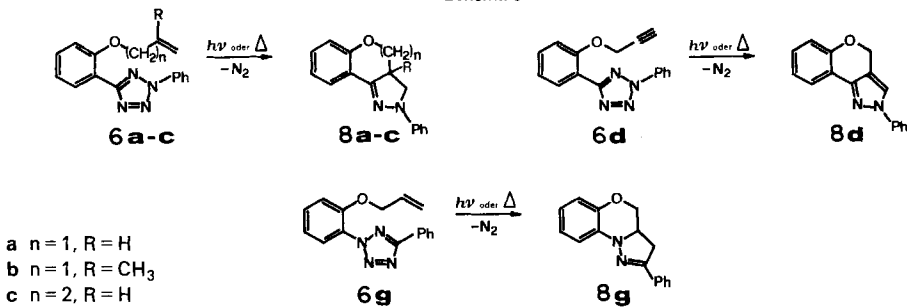


synthetisierte Aldehyd **4f** mit Tosylhydrazin zu den Tosylhydrazonen **5a–f** umgesetzt, welche mit Phenyl diazonium-chlorid bei  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  in Pyridin in 32–65% Ausbeute die Tetrazole **6a–f** lieferten. In gleicher Weise wurde **6g** aus Benzaldehyd-tosylhydrazon [39] und 2-Allyloxyphenyldiazonium-chlorid (**7**, aus 2-Allyloxyanilin [40]) in 50% Ausbeute erhalten.

Die Strukturen von **6a–g** wurden durch ihre Elementaranalysen und die spektralen Daten bestimmt (s. *Exper. Teil*; vgl. [29] [41] [42]). So zeigt z. B. **6a** im UV-Spektrum (EtOH) Absorptionsmaxima bei 274 und 246 nm ( $\epsilon = 13000$  bzw. 14400) und ein Minimum bei 263,5 nm (12300); im IR-Spektrum (KBr) erscheinen die für Tetrazole typischen Banden bei 1280, 1014 und 987  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. [43]); im Bereich von 1010  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert auch  $\text{ArOCH}_2\text{R}$  und im MS treten neben dem schwachen  $M^+$  bei  $m/z$  278 intensive Pike bei  $m/z$  250 ( $M^+ - \text{N}_2$ ), 249 und 91 auf. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** weist neben den Signalen für die arom. H die für die Allyloxygruppe typischen Signale bei 6,35–5,9 (*ddt*-artiges *m*), 5,64 (*d*,  $J=17$ ), 5,30 (*d*,  $J=10$ ) und 4,69 ppm (*d* mit Feinstruktur,  $J=4,5$ ) auf. Die beiden Naphthyltetrazole **6e** und **6f** unterscheiden sich von den übrigen Tetrazolen in ihren UV-Spektren dadurch, dass das Hauptmaximum des Tetrazols bei ca. 279 nm vom langwelligen Teil des Naphthyl-Chromophors überlagert ist.

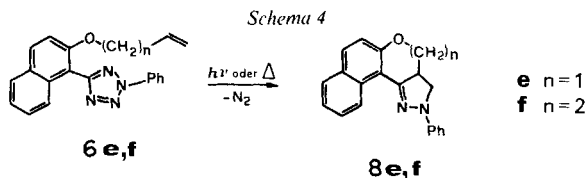
**3. Photolysen und Thermolysen der Tetrazole.** – Die Photolysen von ca.  $10^{-2}$  M Lösungen der Tetrazole **6a–c** und **6g** in Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex (*Variante A*;  $\lambda > 300$  nm) lieferten in 43–90% Ausbeute die kondensierten Pyrazoline **8a–c** bzw. **8g** (*Schema 3*). Die Pyrazoline **8a** und **8g** wurden auch durch Bestrahlung von **6a** und **6g** in MeCN mit einer Hg-Niederdrucklampe hinter Quarz (*Variante B*;  $\lambda > 240$  nm) gebildet; sie wurden in Ausbeuten von 50 bzw. 56% isoliert. Auch bei den Thermolysen von **6a–c** und **6g** bei  $165$ – $170^\circ$  bildeten sich unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung die Pyrazoline **8a–c** bzw. **8g**<sup>3)</sup>; die Ausbeuten waren in der Regel geringer als bei den photolytischen Umsetzungen.

Schema 3



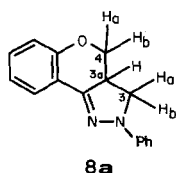
Im Falle der Naphthyltetrazole **6e** und **6f** zeigten Bestrahlungsvorversuche, dass die Photolyse nach *Variante A* nicht zu den gewünschten Pyrazolinen führt, sondern eine weitgehende Zersetzung des Materials eintritt. Möglicherweise wird unter diesen Bestrahlungsbedingungen das eingestrahelte Licht vollständig vom Naphthyl-Chromophor absorbiert und führt dadurch zu nicht erwünschten Photoreaktionen. Wurden **6e** und **6f** dagegen nach *Variante B* bestrahlt, entstanden die Pyrazoline **8e** bzw. **8f** (*Schema 4*) in 46 bzw. 18% Ausbeute. Die Thermolysen bei  $165$ – $170^\circ/10^{-2}$  Torr lieferten dieselben Produkte wie die Photolyse, allerdings in etwas besseren Ausbeuten (77 bzw. 28%).

<sup>3)</sup> Die Verbindung **8g** ist auch bei der Photolyse von 3-(2'-Allyloxyphenyl)-4-phenylsydnon erhalten worden (*H. Meier* und *H. Heimgartner*, in Vorbereitung).

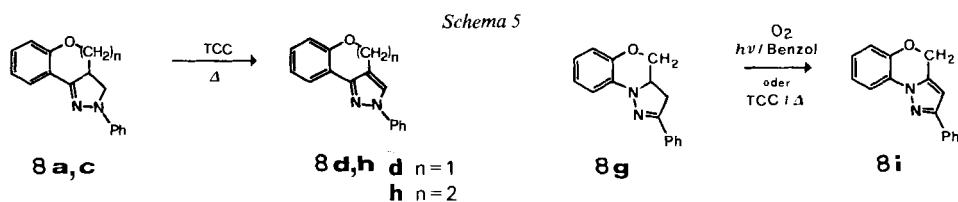


Die Strukturen von **8a–g** wurden mit Hilfe ihrer Elementaranalysen und der spektralen Daten bestimmt (s. *Exper. Teil*). Im MS tritt als Basisipik jeweils die Masse von  $M^+$  auf; das Vorliegen von dimeren Verbindungen wurde durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen. Das langwelligste Maximum der UV-Spektren von **8a–c** stimmt gut mit demjenigen von 5-Methyl-1,3-diphenyl-2-pyrazolin [43] überein, welches wie **8a–c** eine intensive, hellblaue Fluoreszenz aufweist. Für die Strukturen **8a** und **8c** sprechen auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ): C(9b) bzw. C(10b), d. h. das «Imin-C» der beiden Verbindungen, absorbiert als *s* bei 155,4 bzw. 158,9 ppm und C(4) bzw. C(5) ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) jeweils als *t* bei 69,5 bzw. 71,5 ppm. C(3a) erscheint in beiden Verbindungen als *d* (42,3 bzw. 44,8), C(3) als *dd* (51,4 bzw. 55,2) und C(4) in **8c** als *t* bei 33,6 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Naphthylderivate **8e** und **8f** unterscheiden sich kaum von denjenigen der entsprechenden Phenylverbindungen **8a** und **8c**. Im  $^1\text{H}$ -NMR treten die alicyclischen Protonen von **8a**, **c**, **e** und **f** im 100-MHz-Spektrum als komplexe 5-Spin- bzw. 7-Spin-Systeme auf, die bei 360 MHz jedoch weitgehend nach erster Ordnung analysiert werden

<i>Kopplungskonstanten J [Hz]</i>	
$J(\text{H}_a\text{-C}(3), \text{H}_b\text{-C}(3))$	9,5
$J(\text{H}_a\text{-C}(3), \text{H-C}(3a))$	10,5
$J(\text{H}_b\text{-C}(3), \text{H-C}(3a))$	12,5
$J(\text{H-C}(3a), \text{H}_a\text{-C}(4))$	5,5
$J(\text{H-C}(3a), \text{H}_b\text{-C}(4))$	12,5
$J(\text{H}_a\text{-C}(4), \text{H}_b\text{-C}(4))$	10,5



können (s. *Exper. Teil*). So absorbieren z. B. in **8a** die  $2\text{H-C}(3)$  jeweils als *dd* bei 4,06 und 3,14 ppm,  $\text{H-C}(3a)$  als *td* bei 3,67 und die  $2\text{H-C}(4)$  je als *dd* bei 4,58 und 3,97 ppm. Die geminalen Kopplungskonstanten  $^2J(\text{H},\text{H})$  der  $\text{CH}_2\text{O}$ - und  $\text{CH}_2\text{N}$ -Gruppen liegen im charakteristischen Bereich von 9–12,5 Hz, während sie für die  $2\text{H-C}(3)$  in **8g** 17 Hz beträgt. Es ist bekannt, dass elektronegative Substituenten den Betrag der geminalen Kopplungskonstante reduzieren (vgl. z. B. [44]). Bemerkenswert sind die grossen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der beiden  $\text{CH}_2\text{O}$ -Protonen von **8a–c** und **8e–g**, sowie der beiden  $\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen von **8a–c** und **8e,f**. Bei Chinolizidin-Derivaten wird beobachtet, dass die chemische Verschiebung eines Protons in  $\alpha$ -Stellung zu einem basischen N-Atom vom Diederwinkel  $\Phi$  zwischen der (C–H)-Bindung und dem einsamen Elektronenpaar am N-Atom abhängt (vgl. [45] [46]). Falls  $\Phi$  sehr klein ist, wird das Proton nach tieferem Feld verschoben, für  $\Phi \approx 180^\circ$  erfolgt eine Verschiebung nach höherem Feld. Analog dazu können die grossen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Protonen ihrer unterschiedlichen Lage relativ zum einsamen Elektronenpaar am O-Atom zugeschrieben werden.



Die Strukturen von **8a**, **c** und **g** wurden zusätzlich durch ihre Dehydrierung zu Pyrazolen gestützt (Schema 5). So lieferte die Behandlung von **8a** mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (vgl. [12] [47]) in 34% **8d**, welches auch aus der Photolyse von **6d** (Schema

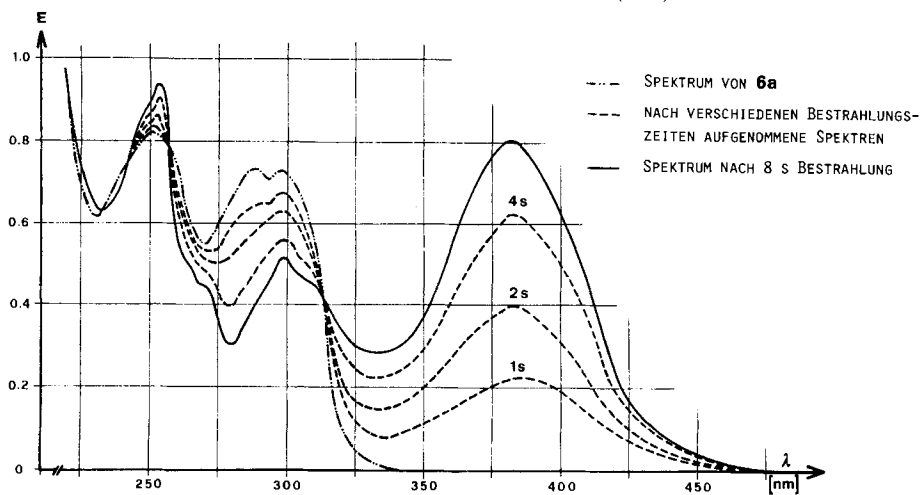


Fig. 1. UV-Spektren während der Bestrahlung von **6a** ( $c = 7,6 \times 10^{-5}$  M, in einem Glas von Et<sub>2</sub>O/Pentan/EtOH (5:5:2) bei -185° mit Licht der Wellenlänge 280 nm)

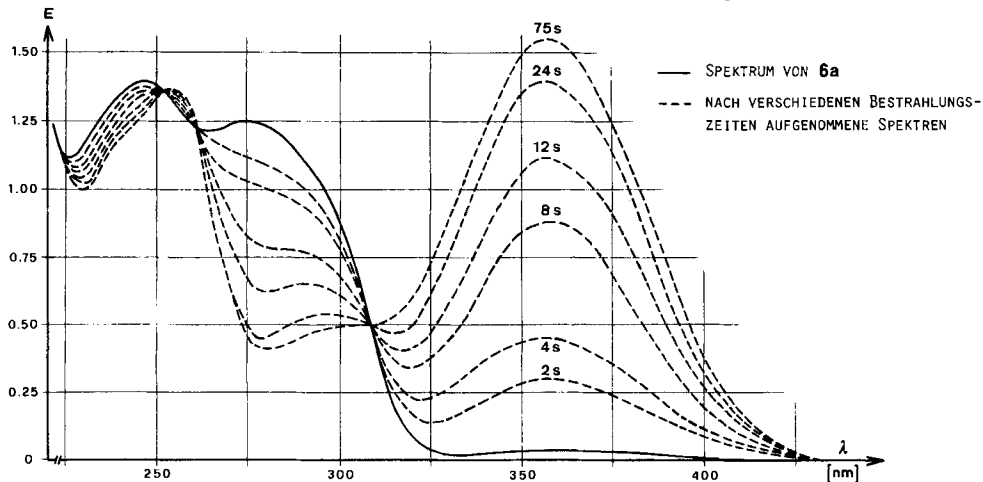
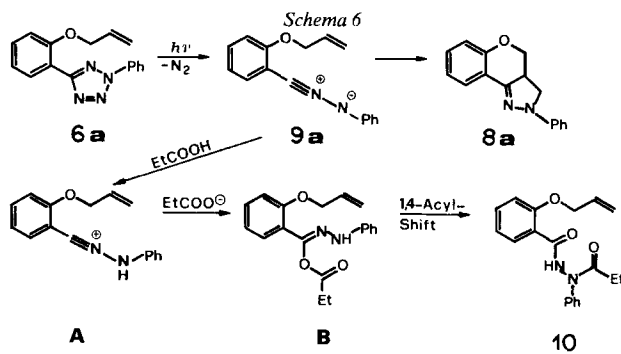


Fig. 2. UV-Spektren während der Bestrahlung von **6a** ( $c = 1,02 \times 10^{-4}$  M, in EtOH bei RT. mit einer Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter)

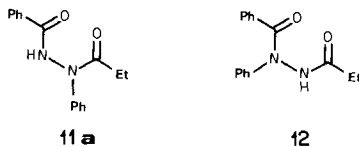
3) resultierte. Beim Stehen einer *ca.* 0,3M  $\text{CHCl}_3$ -Lösung von **8c** an der Luft bildete sich in 3 Monaten in 69% Ausbeute **8h**.

Das Pyrazolin **8g** wurde durch Photodehydrierung nach [48] bzw. durch Dehydrierung mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon in 21 bzw. 76% Ausbeute in das Pyrazol **8i** übergeführt. Die Strukturen der Pyrazole folgen aus ihren spektralen Daten (*s. Exper. Teil*).

**4. Monochromatische Bestrahlungen von 6a und Bestrahlungen in Gegenwart von Propionsäure.** – Bei der monochromatischen Bestrahlung von **6a** in einem Glas von  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan/EtOH bei  $-185^\circ$  mit Licht der Wellenlänge 280 nm (*ca.*  $10^{-4}\text{M}$ ) bildete sich eine neue Substanz mit einem langwelligen Absorptionsmaximum bei 383 nm ( $\epsilon \approx 21000$ ) und weiteren, strukturierten Absorptionsbanden bei 300 nm (*ca.* 7700) und 253 nm (*ca.* 18000) (*Fig. 1*; *s.* [2]). In Analogie zu den Photolysen von 2,5-Diphenyltetrazol in Gläsern bei  $-185^\circ$  [10] (vgl. auch [15]) kommt diesem Zwischenprodukt die Struktur des Nitrilimins **9a** (*Schema 6*) zu. Beim Auftauen des Glases bildete sich ein neues UV-Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}} = 360$  nm aus, das **8a** zugeschrieben wird. Nach dem Erwärmen auf RT. wurde das Pyrazolin **8a** mittels UV-Spektrum und DC-Vergleich nachgewiesen. Durch Bestrahlung einer Lösung von **6a** in EtOH mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) bei RT. wurde dagegen direkt das UV-Spektrum von **8a** erzeugt (*Fig. 2*). Dabei waren gemäss UV-Spektrum nach 75 s 88% **6a** in **8a** umgewandelt worden.

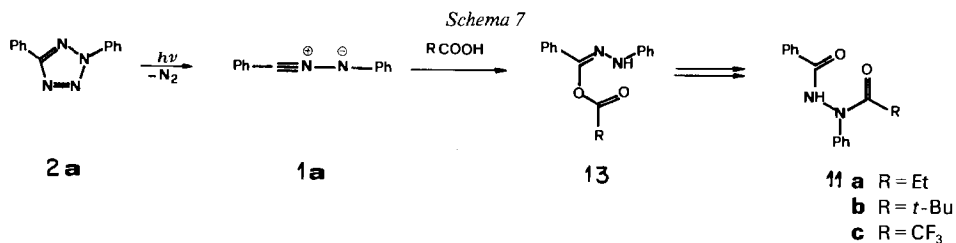
Die Photolyse einer  $1,4 \times 10^{-7}\text{M}$  Lösung von **6a** in Dioxan mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) in  $1,4 \times 10^{-4}\text{M}$  Propionsäure ergab nur noch Spuren des intramolekularen Cycloadduktes **8a**. Als Hauptprodukt wurde in 83% Ausbeute das Hydrazid **10** (*Schema 6*) isoliert. Die Bildung von **10** verläuft wahrscheinlich über das primär erzeugte Nitrilimin **9a** und dessen protonierte Form **A**, die mit Propionat zum gemischten Anhydrid-monohydrazon **B** reagiert. Dieses lagert sich dann unter 1,4-Acylverschiebung in das Hydrazid **10** um (vgl. dazu [2] [8] [10] [49] [50]). In einem Kontrollexperiment wurde gezeigt, dass **8a** unter den Bestrahlungsbedingungen stabil ist und damit nicht der Vorläufer von **10** sein kann.

Die Struktur von **10** wurde mit Hilfe der Elementaranalysen, einer Molekulargewichtsbestimmung und durch Vergleich der spektralen Daten (*s. Exper. Teil*) mit denjenigen des entsprechenden Abfangproduktes **11** von Diphenylnitrilimin [8] [49] bestimmt. Letzteres wurde auf unabhängigem Wege synthetisiert [8]. Im MS von **10** tritt neben dem schwachen  $M^+$  bei  $m/z$  324 als Basispik  $m/z$  268 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{CHCO}$ ) und ein weiterer intensiver Pik bei  $m/z$  161 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$ ) auf. Diese Pike entsprechen denjenigen von **11** ( $m/z$  268 (<1), 212 (67) und 105 (100%) [8]), während sich die Modellverbindung **12** in der Intensität der Pike deutlich unterscheidet (268 (9), 212 (2) und 105 (100%)). Ebenso liegt die NH-Bande im IR-Spektrum (KBr) von **10** und **11** im gleichen Bereich (3260 bzw.  $3275\text{ cm}^{-1}$ ), während sie in **12** bei  $3210\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Im UV-Spektrum (EtOH) von **10** ist das Hauptmaximum bei 234 nm gegenüber demjenigen von **11** um 5 nm bathochrom verschoben, dasjenige von **12** liegt bei 222 nm.



**5. Bestrahlung von 2,5-Diphenyltetrazol (2a) in Gegenwart von Carbonsäuren.** – Das bei der Thermolyse von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) gebildete Diphenylnitrilimin (**1a**) ist

von Huisgen und Mitarbeitern [51] mit einer Reihe von Verbindungen des Typs HX abgefangen worden. Mit Benzoesäure ist dabei in 83% Ausbeute *N,N'*-Dibenzoyl-phenylhydrazin isoliert worden. Diese Abfangreaktion mit Carbonsäuren ist nun dazu verwendet worden, das Auftreten von **1a** bei der Photolyse von **2a** zu bestätigen. Die Bestrahlung von  $1,7\text{--}2 \times 10^{-2}\text{M}$  Lösungen von **2a** in *ca.* 0,2M benzolischer Propion-, Pivalin- oder Trifluoressigsäure mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex lieferte die *N'*-Acyl-*N'*-phenylbenzohydrazide **11** (R = Et, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. CF<sub>3</sub>) in 72, 53 bzw. 21% Ausbeute (vgl. dazu [8] [49]; *Schema 7*). Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch



direkten Vergleich mit den auf unabhängigem Wege – durch Umsetzung von *N'*-Phenylbenzohydrazid mit überschüssigem Carbonsäureanhydrid oder -chlorid unter Rückfluss – synthetisierten Verbindungen. Die Photolyse von **2a** in 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 (DMBP;  $c \approx 10^{-4}\text{M}$ ) in Gegenwart von Propionsäure (10 Mol-Äquiv.) bei  $-180^\circ$  mit Licht der Wellenlänge 250–350 nm<sup>4)</sup> führte zur Ausbildung eines langwelligen Absorptionsmaximums bei 360–370 nm, das dem Diphenylnitrilimin **1a** zugeschrieben wird [10]. Dieses Maximum veränderte sich bei  $-180^\circ$  im DMBP-Glas nicht. Beim Erwärmen des Glases auf  $-135^\circ$  verschwand diese Absorption jedoch und es bildete sich ein neues Maximum bei *ca.* 330 nm aus, das bei weiterem Erwärmen rasch und irreversibel verschwand. Für dieses neue Maximum, das bei Bestrahlung von **2a** in DMBP/Propionsäure bei  $-120^\circ$  direkt gebildet wurde, ist vermutlich das Zwischenprodukt **13** (R = Et) verantwortlich. Nach dem Erwärmen der Lösung auf RT. konnte neben nicht umgesetztem **2a** das Hydrazid **11a** als einziges Produkt nachgewiesen werden<sup>5)</sup>.

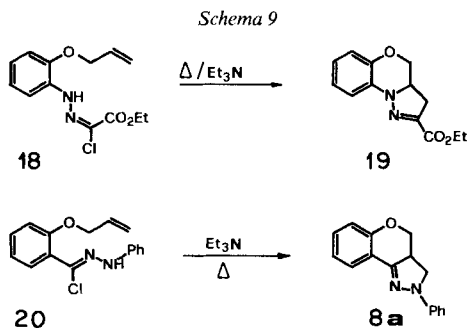
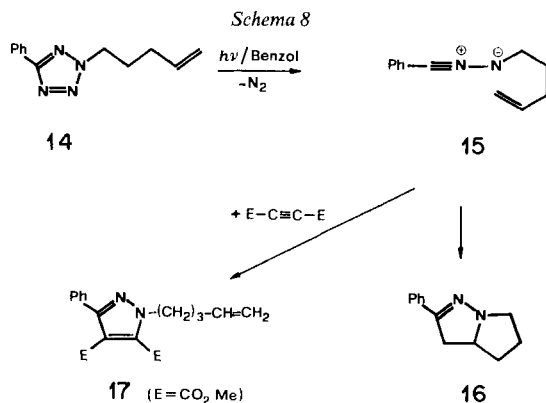
In einer Reihe von Kontrollversuchen wurde gezeigt, dass ohne Belichtung weder bei  $-180^\circ$  noch bei RT. eine Reaktion zwischen **2a** und Propionsäure eintritt. Bestrahlung von **2a** bei  $-180^\circ$  in reinem DMBP führte zur Ausbildung des UV-Maximums bei 360–370 nm (vgl. [10]), beim Erwärmen auf  $-120^\circ$  trat jedoch die Bande bei 330 nm nicht auf. Schliesslich bildete sich bei der Photolyse bei  $-120^\circ$  in Abwesenheit von Propionsäure keines der erwähnten Absorptionsmaxima aus.

Diese Befunde sind mit dem in *Schema 7* skizzierten Reaktionsverlauf im Einklang (vgl. *Schema 6*). Für das Auftreten des Zwischenproduktes **13**, des Phenylhydrazons eines gemischten Anhydrids, spricht die Absorption bei *ca.* 330 nm im Temperaturbereich von  $-120^\circ$ . Die Lage dieses Maximums stimmt recht gut mit derjenigen der Phenylhydrazone von Benzaldehyd (335 nm, Hexan [53]) und Acetophenon (325 nm [54]) überein.

<sup>4)</sup> Diese Bestrahlungen wurden in der in [52] beschriebenen Apparatur durchgeführt; die Identifizierung von **11a-c** erfolgte mittels DC.

<sup>5)</sup> Analoge Ergebnisse wurden bei der Photolyse in Gegenwart von Pivalinsäure erhalten [49].

**6. Diskussion.** – Über intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen ist vor kurzem ein Übersichtsartikel erschienen, in welchem auch die Reaktionen der Nitrilimine zusammengefasst sind [22]. Im Zusammenhang mit den in *Kap. 3* beschriebenen Umsetzungen sind insbesondere diejenigen Arbeiten von Bedeutung, in denen die Nitrilimine ebenfalls aus Tetrazolen erzeugt worden sind [29] [30]. Dabei ist im Fall von **14** das als Zwischenprodukt postulierte Nitrilimin **15** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester abgefangen worden [29] (*Schema 8*). In Abwesenheit des externen Dipolarophils bildete sich **16**, ein 5/5-Ringsystem, in 45% Ausbeute.



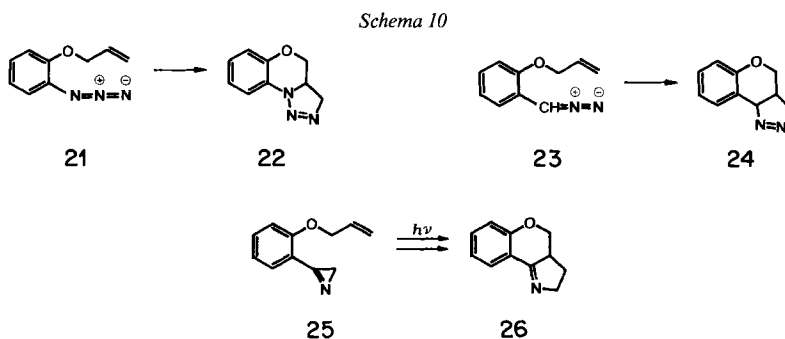
Besonders zahlreich sind die Beispiele, die zu 5/6-Ringsystemen führen, wobei die entsprechenden Nitrilimine vorzugsweise durch HCl-Abspaltung aus Hydrazonylchloriden erzeugt wurden [21] [23–29] [31] [32]. Als intramolekular vorliegende Dipolarophile dienten neben (C=C)- und (C≡C)-Bindungen auch CN-Gruppen [26] [27] und der Furanring [32]. Für die Bildung des 5/7-Ringsystems ist jedoch bisher nur ein einziges Beispiel publiziert worden [24]. Die in *Schema 9* skizzierte Reaktion von **18** in siedendem Toluol führt zum Pyrazolin **19** [24] mit gleichem Grundgerüst wie **8g** (*Schema 3*). Die intramolekulare Cycloaddition verläuft mit 85% Ausbeute, d. h. etwas besser als die Umsetzung **6g**→**8g** (75%). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der Vorläufer **18** in nur 30%



Ausbeute zugänglich ist, das Tetrazol **6g** hingegen in 50% Ausbeute. Zudem sind die Verbindungen vom Typ **18** feuchtigkeitsempfindlich und oft schwer zu reinigen.

Einen direkten Vergleich der zu erzielenden Ausbeuten an Cycloaddukt bei der basenkatalysierten HCl-Abspaltung aus einem Hydrazoneylchlorid [29] bzw. durch Photolyse oder Thermolyse eines Tetrazols erlaubt die Bildung von **8a** (Schema 3 und 9): Die basenkatalysierte Cyclisierung lieferte **8a** in 61%, die Photolyse des Tetrazols **6a** in 84% und die Thermolyse von **6a** in 69% Ausbeute; die Gesamtausbeute bezogen auf 2-Allyloxybenzoesäure bzw. 2-Allyloxybenzaldehyd beträgt 29% bzw. 44 und 35%. Die Erzeugung von Nitrilimin aus Tetrazolen erschliesst somit einen konkurrenzfähigen Weg für die Synthese von kondensierten Pyrazolinen vom Typ **8** und **19** via intramolekulare Cycloaddition. Abgesehen von der Verminderung der Anzahl der Syntheseschritte bis zum Nitrilimin-Vorläufer ist auch erwähnenswert, dass ausgehend von den Tetrazolen ein photochemischer und ein thermischer Weg zu den Nitrilimin offenstehen. Im Falle der Synthese von **8e** und **8f** (Schema 4) konnte z. B. von der mit schlechter Ausbeute verlaufenden Photolyse auf die Thermolyse ausgewichen werden, was zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung führte.

Die Abnahme der Ausbeute an [3 + 2]-Cycloaddukt bei Verlängerung der Brücke zwischen Nitrilimin und Dipolarophil (z. B. 84% für **8a** bzw. 77% für **8e** (5/6-Ring) und 43% für **8c** bzw. 28% für **8f** (5/7-Ring)) findet ihre Parallelen in der Literatur (vgl. z. B. [24] [36]). Auch bei kurzer Kette zwischen Dipol und Dipolarophil wird meist keine [3 + 2]-Cycloaddition beobachtet, sondern vielmehr intramolekulare [2 + 1]-Cycloadditionen, die auf den «Carbencharakter» der Nitriliumbetaine zurückgeführt werden (vgl. z. B. für Nitrilimine [27] [55–57], für Nitrilylide [22]).



Die hier beschriebenen sowie die übrigen zitierten intramolekularen Cycloadditionen von Nitrilimin verlaufen alle regioselektiv zu anellierten Systemen. Dabei entspricht die Additionsrichtung der durch Grenzorbitalbetrachtungen vorausgesagten [17] [58]. Allerdings ist es fraglich, ob bei diesen intramolekularen Cycloadditionen HOMO/LUMO-Wechselwirkungen die entscheidende Rolle für die Regioselektivität spielen. Zwar verlaufen auch andere intramolekulare [2 + 3]-Cycloadditionen, die zu analogen Reaktionsprodukten wie **8** führen (Schema 10), in Übereinstimmung mit Grenzorbitalbetrachtungen (vgl. auch [59]). So liefert z. B. die Reaktion des Azids **21** das Triazolin **22** [60], welches weiter in ein Aziridin und N<sub>2</sub> zerfällt, das Allyloxyphenyldiazomethan **23**

reagiert zum 1-Pyrazolin **24** [61] und bei der Photolyse des 2*H*-Azirins **25** wird *via* das entsprechende Nitrilylid das 1-Pyrrolin **26** gebildet [62]. Die bevorzugte Bildung der nicht-überbrückten Regioisomeren kann aber ebensogut mit dem sterisch günstigeren Übergangszustand zu den anellierten Produkten erklärt werden.

Erwähnenswert ist noch das in *Kap. 4 (Schema 6)* beschriebene Abfangexperiment des Nitrilimins **9a** mit Propionsäure. Bei hoher Konzentration des Abfängers kann offenbar die intermolekulare Reaktion mit der intramolekularen Cycloaddition konkurrieren, so dass letztere praktisch vollständig unterdrückt wird. Die aus Nitrilimininen und Carbonsäuren gebildeten Abfangprodukte **B** bzw. **13** (*Schema 6* und *7*) erleiden schon bei Temperaturen um  $-80^\circ$  eine 1,4-Acylverschiebung zu den Hydraziden **10** bzw. **11**. In der Literatur finden sich zahlreiche Analoga zu dieser Umlagerung [50] [63] (vgl. auch [64]). So gibt z. B. 1-Acetoxy-2-nitronaphthalin bei der Reduktion 2-Acetylamino-1-naphthol [63]. 1,4-Acylverschiebungen von O auf N bei der Erzeugung von Nitrilimininen sind schon früher postuliert worden [51] (vgl. [65]). Derselbe Mechanismus ist vermutlich verantwortlich für die Bildung von Hydraziden vom Typ **11** bei der Acetolyse von Hydrazonylchloriden [66] [67]. Bei der in *Kap. 5* beschriebenen Photolyse von **2a** ist aber zum ersten Mal ein spektroskopischer Hinweis für das Vorliegen der Acylhydrazonate vom Typ **13**, die als Zwischenprodukte der Bildung der Hydrazide **11** notwendigerweise auftreten müssen (vgl. [51]), erbracht worden.

Wir danken den spektroskopischen und analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Elementaranalysen, sowie Herrn PD Dr. *W. Heinzelmann* und Herrn *P. Latal* für die Ausführung der Tieftemperaturbestrahlung von **6a**. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und von der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* S. [68]. Kristalline Substanzen wurden bei  $20-60^\circ/10^{-2}$  Torr getrocknet. Anal. DC an Kieselgelfertigfolien (*Polygram SIL N-HR/UV<sub>254</sub>*, *Macherey-Nagel*) oder an Alox-Fertigfolien (*N/UV<sub>254</sub>*, *Macherey-Nagel*); präp. DC an PSC-Fertigplatten (*Kieselgel 60 F<sub>254</sub>* oder *Alox F<sub>254</sub>*, *Merck*). Sprühreagenzien: 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. oder Molybdatophosphorsäure (3,5%, *Merck*). Für die Bestrahlungsversuche wurden ausschliesslich *Uvasol*-Lsgm. (*Merck*) oder Lsgm. für die Spektroskopie (*Fluka*) verwendet. Präp. Bestrahlungen wurden in Quarz- oder *Pyrex*-Gefässen unter Durchleiten von getrocknetem Ar oder  $\text{N}_2$  durchgeführt. Als Strahlungsquellen dienten Hg-Hochdrucklampen vom Typ *HPK 125* (*Philips*) oder *TQ-150* (*Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) oder Hg-Niederdrucklampen vom Typ *TNN-15/32* (*Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) hinter *Pyrex*- oder Quarzfilter bzw. hinter  $\text{NiSO}_4/\text{CoSO}_4$ -Filterlsg. [69] (durchlässig für 250–350-nm-Licht). UV-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in 99% EtOH auf einem *Unicam-SP-800* oder *Beckmann-Acta-III*-Gerät. IR-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in KBr; es werden nur Banden angegeben, die zur Charakterisierung der Substanz dienen.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, wenn nicht anders angegeben, bei 100 oder 60 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ; Fs. = Feinstruktur. Entkopplungsexperimente: Angabe des Einstrahlungsortes in ppm  $\rightarrow$  Multiplizität und Region der beobachteten, veränderten Signale.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei 25,2 MHz, wenn nicht anders vermerkt, in  $\text{CDCl}_3$ . MS an einem *CEC*-Gerät des Typs *21-110B* oder an einem *Varian*-Gerät (*MAT-711*) bei 70 eV; Angabe der Pike in *m/z* (%); hochaufgelöste Pike sind mit \* bezeichnet. Molekulargewichtsbestimmungen (Mol.-gew.) osmometrisch, wenn nicht anders vermerkt, in  $\text{CHCl}_3$ .

**1. Synthese der Tetrazole.** – 1.1. *Aldehyde.* Die aromatischen Aldehyde **4a–e** wurden nach Angaben der Literatur hergestellt: 2-Allyloxybenzaldehyd (**4a**) [34]; 2-(2'-Methylallyloxy)benzaldehyd (**4b**) [35]; 2-(3'-Butenyloxy)benzaldehyd (**4c**) [36]; 2-(2'-Propinyloxy)benzaldehyd (**4d**) [37]; 2-Allyloxy-1-naphthaldehyd (**4e**) [38]. Die Synthese von 2-(3'-Butenyloxy)-1-naphthaldehyd (**4f**) erfolgte in Analogie zu [38]: 76,7 g (0,45 mol) 2-Hydroxy-1-

naphthaldehyd, 61,5 g (0,45 mol)  $K_2CO_3$  und 66 g (0,49 mol) 4-Brom-1-buten wurden in 400 ml Aceton 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde das Lsgm. abgedampft (RV.), der Rückstand in 300 ml Benzol aufgenommen und mit 10% wässr. NaOH gewaschen. Destillation bei 158–160°/0,03 Torr ergab 25,95 g (26%) **4f**. IR (Film): 2875, 2795 (CHO); 1670 (C=O); 1642 (C=C); 1618, 1591, 1567, 1511 (Aromat), 915 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 10,67 (s, CHO); 9,26 (d, *J* = 8, 1 arom. H); 7,9–7,2 (*m* mit *d* bei 7,76, *J* = 9, 4 arom. H); 6,92 (d, *J* = 9, 1 arom. H); 6,1–5,6 (*m*, H–C(3')), 5,3–5,0 (*m*, 2H–C(4')); 3,94 (*t*, *J* = 6,5, 2H–C(1')); 2,45 (*q*, *J* = 6,5, 2H–C(2')). MS: 226 (100, *M*<sup>+</sup>), 185 (16), 172 (63), 171 (72), 170 (25), 145 (63), 127 (16), 126 (16), 115 (65), 55 (27). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (226,26): C 79,62, H 6,24; gef.: C 79,62, H 6,06.

1.2. *Tosylhydrazone*. Die Tosylhydrazone wurden in Analogie zu [33] hergestellt.

1.2.1. *2-Allyloxybenzaldehyd-tosylhydrazon (5a)*. Schmp. 122–124°, Ausbeute 85%. IR: 3175 (NH); 1650 (C=C); 1617, 1600, 1576 (Aromat und C=N); 1489 (Aromat); 1352, 1163 (SO<sub>2</sub>N, vgl. [41]). <sup>1</sup>H-NMR: 8,45 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 8,23 (s, H–C=N); 8,0–7,7 (*m*, 3 arom. H); 7,4–7,1 (*m*, 3 arom. H); 7,0–6,7 (*m*, 2 arom. H); 6,2–5,75 (*m*, H–C(2')); 5,45–5,1 (*m*, 2H–C(3')); 4,46 (*d* mit Fs., *J* = 5, 2H–C(1')); 2,32 (s, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (330,41): C 61,80, H 5,49, N 8,48, S 9,70; gef.: C 61,96, H 5,70, N 8,35, S 9,41.

1.2.2. *2-(2'-Methylallyloxy)benzaldehyd-tosylhydrazon (5b)*. Schmp. 93–94°, Ausbeute 86%. IR: 3150 (NH); 1654 (C=C); 1599, 1570 (Aromat und C=N); 1485 (Aromat); 1359, 1165 (SO<sub>2</sub>N); 890 (C=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,63 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 8,26 (s, H–C=N); 7,95–7,7 (*m*, 3 arom. H); 7,35–7,1 (*m*, 3 arom. H); 7,0–6,7 (*m*, 2 arom. H); 5,1–4,85 (*m*, 2H–C(3')); 4,34 (s, 2H–C(1')); 2,31 (s, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 1,73 (s, CH<sub>3</sub>–C(2')). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (344,44): C 62,77, H 5,85, N 8,13, S 9,31; gef.: C 62,63, H 5,73, N 8,18, S 9,07.

1.2.3. *2-(3'-Butenyloxy)benzaldehyd-tosylhydrazon (5c)*. Schmp. 114–115°, Ausbeute 91%. IR: 3160 (NH); 1641 (C=C); 1610, 1598, 1576 (Aromat und C=N); 1487 (Aromat); 1357, 1162 (SO<sub>2</sub>N); 922 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,42 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 8,22 (s, H–C=N); 8,0–7,7 (*m*, 3 arom. H); 7,4–7,15 (*m*, 3 arom. H); 7,0–6,7 (*m*, 2 arom. H); 6,1–5,6 (*m*, H–C(3')); 5,25–4,9 (*m*, 2H–C(4')); 3,93 (*t*, *J* = 6,5, 2H–C(1')); 2,6–2,25 (*m* mit *s* bei 2,32, 2H–C(2')), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (344,44): C 62,77, H 5,85, N 8,13, S 9,13; gef.: C 62,67, H 5,79, N 8,01, S 9,04.

1.2.4. *2-(2'-Propinyloxy)benzaldehyd-tosylhydrazon (5d)*. Schmp. 139,5–141°, Ausbeute 91%. IR: 3290 (≡C–H); 3170 (NH); 2128 (C≡C); 1605, 1576 (Aromat und C=N); 1490 (Aromat); 1362, 1160 (SO<sub>2</sub>N). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 11,08 (s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 8,24 (s, H–C=N); 7,9–7,65 (*m*, 3 arom. H); 7,4–7,2 (*m*, 3 arom. H); 7,1–6,85 (*m*, 2 arom. H); 4,70 (*d*, *J* = 2,25, 2H–C(1')); 2,78 (*t*, *J* = 2,25, H–C(3')); 2,38 (s, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (328,39): C 62,18, H 4,91, N 8,53, S 9,76; gef.: C 62,33, H 4,68, N 8,23, S 9,51.

1.2.5. *2-Allyloxy-1-naphthaldehyd-tosylhydrazon (5e)*. Schmp. 152,0–152,5°, Ausbeute 95%. IR: 3170 (NH); 1650 (C=C); 1620, 1595, 1585 (Aromat und C=N); 1510 (Aromat); 1314, 1160 (SO<sub>2</sub>N); 925 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 9,0–8,8 (*m*, 1 arom. H); 8,58 (s, H–C=N); 8,15–7,05 (*m*, 9 arom. H); 6,35–5,75 (*m*, H–C(2')); 5,55–5,1 (*m*, 2H–C(3')); 4,63 (*d* mit Fs., *J* = 5, 2H–C(1')); 2,38 (s, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (380,47): C 66,29, H 5,30, N 7,36, S 8,43; gef.: C 66,56, H 5,27, N 7,47, S 8,19.

1.2.6. *2-(3'-Butenyloxy)-1-naphthaldehyd-tosylhydrazon (5f)*. Schmp. 163–165°, Ausbeute 95%. IR: 3190 (NH); 1642 (C=C); 1621, 1598, 1588 (Aromat und C=N); 1510, 1492 (Aromat); 1323, 1167 (SO<sub>2</sub>N). <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 9,0–8,6 (*m* mit *s* bei 8,70, 1 arom. H und H–C=N); 8,1–7,65 (*m*, 4 arom. H); 7,65–7,2 (*m*, 5 arom. H); 6,5–5,6 (*m*, H–C(3')); 5,4–4,9 (*m*, 2H–C(4')); 4,18 (*t*, *J* = 6,5, 2H–C(1')); 2,75–2,25 (*m* mit *s* bei 2,38, 2H–C(2')), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (394,50): C 66,98, H 5,62, N 7,10, S 8,13; gef.: C 67,18, H 5,36, N 7,14, S 7,91.

1.3 *Tetrazole*. Die Tetrazole wurden, ausgehend von den entsprechenden Tosylhydrazonen, nach [33] hergestellt, indem die Hydrazone bei –15° bis –10° in Pyridin mit einer Lsg. von Phenylidiazoniumchlorid umgesetzt wurden. Die anfallenden Rohprodukte wurden aus EtOH umkristallisiert. Das Tetrazol **6g** wurde in analoger Weise durch Umsetzung von Benzaldehyd-tosylhydrazon [39] mit 2-Allyloxyphenyldiazoniumchlorid (aus 2-Allyloxyanilin [40]) erhalten.

1.3.1. *5-(2'-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazol (6a)*. Schmp. 82–83°, Ausbeute 61%. UV: 290 sh (11 700), 280 sh (12 700), 274 (13 000), 246 (14 400); min. 263,5 (12 300) (vgl. [41]). IR: 1606, 1572, 1512, 1501, 1491 (Aromat); 1280 (Tetrazol); 1014 (Tetrazol und ArOCH<sub>2</sub>); 987 (Tetrazol, vgl. [41]); 921 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,3–8,05 (*m*, 3 arom. H); 7,7–7,35 (*m*, 4 arom. H); 7,25–7,0 (*m*, 2 arom. H); 6,35–5,9 (*ddt*-artig, *J*(*trans*) = 17, *J*(*cis*) = 10, *J*(2", 1") = 4,5, H–C(2'')); 5,64 (*d*-artig, *J*(*trans*) = 17, H<sub>1</sub>–C(3'')); 4,30 (*d*-artig, *J*(*cis*) = 10, H<sub>2</sub>–C(3'')); 4,69 (*d* mit Fs., *J* = 4,5, 2H–C(1'')). MS: 278 (1, *M*<sup>+</sup>), 251 (10), 250 (57), 249 (33), 91 (100), 77 (27). Mol.-gew.: gef. 335. Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (278,30): C 69,05, H 5,07, N 20,13; gef.: C 68,99, H 5,08, N 19,96.

1.3.2. *5-[2-(2'-Methylallyloxy)phenyl]-2-phenyltetrazol (6b)*. Schmp. 99–100°, Ausbeute 65%. UV: 291 sh (11 800), 280 sh (12 800), 275 (13 000), 246,5 (14 800); min. 264 (12 200). IR: 1660 (C=C); 1607, 1587, 1522, 1498,

1486 (Aromat); 1282 (Tetrazol); 1013 (ArOCH<sub>2</sub> und Tetrazol); 986 (Tetrazol); 901 (C=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,3–8,05 (*m*, 3 arom. H); 7,65–7,3 (*m*, 4 arom. H); 7,2–6,95 (*m*, 2 arom. H); 5,32, 5,02 (2 br. *s*, 2H–C(3'')); 4,56 (*s*, 2H–C(1'')); 1,89 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(2'')). MS: 264 (92, *M*<sup>+</sup>–28), 263 (58), 249 (10), 144 (11), 91 (100), 77 (30). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (292,33): C 69,84, H 5,52, N 19,17; gef.: C 70,12, H 5,45, N 19,42.

1.3.3. 5-*f*'-(3''-Butenyloxy)phenyl]-2-phenyltetrazol (**6c**). Schmp. 53,5–54,5°, Ausbeute 53%. UV: 289 sh (11 700), 279 sh (12 600), 275 (12 800), 247 (14 200); min. 263,5 (12 200). IR: 1642 (C=C); 1609, 1593, 1583, 1522, 1490 (Aromat); 1013 (ArOCH<sub>2</sub> und Tetrazol); 988 (Tetrazol). <sup>1</sup>H-NMR: 8,35–8,0 (*m*, 3 arom. H); 7,7–7,35 (*m*, 4 arom. H); 7,2–7,0 (*m*, 2 arom. H); 6,3–5,8 (*m*, H–C(3'')); 5,3–5,0 (*m*, C(4'')); 4,14 (*t*, *J* = 6,5, 2H–C(1'')); 2,8–2,5 (*q*-artiges *m*, 2H–C(2'')). MS: 264 (14, *M*<sup>+</sup>–28), 105 (36), 91 (100), 77 (35). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (292,33): C 69,84, H 5,52, N 19,17; gef.: C 69,88, H 5,50, N 18,89.

1.3.4. 2-Phenyl-5-*f*'-(2''-propinyloxy)phenyl]tetrazol (**6d**). Schmp. 91–92°, Ausbeute 59%. UV: 280 sh (13 300), 274 (13 500), 254 sh (13 000), 247,5 (13 400); min. 261,5 (12 500). IR: 3275 (≡C–H); 2110 (C≡C); 1612, 1600, 1589, 1522, 1497, 1488 (Aromat); 1267 (Tetrazol); 1237 (ArOCH<sub>2</sub>); 1019 (ArOCH<sub>2</sub> und Tetrazol); 992 (Tetrazol). <sup>1</sup>H-NMR: 8,3–8,05 (*m*, 3 arom. H); 7,65–7,3 (*m*, 4 arom. H); 7,3–7,05 (*m*, 2 arom. H); 4,84 (*d*, *J* = 2,5, 2H–C(1'')); 2,54 (*t*, *J* = 2,5, H–C(3'')). MS: 248 (33, *M*<sup>+</sup>–28), 247 (100), 91 (88). Mol.-gew.: gef. 275. Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (276,29): C 69,55, H 4,38, N 20,28; gef.: C 69,64, H 4,44, N 20,26.

1.3.5. 5-(2'-Allyloxy-1'-naphthyl)-2-phenyltetrazol (**6e**). Schmp. 77–79°, Ausbeute 32%. UV: 334 (4760), 326 sh (4560), 289,5 sh (10 400), 279 (11 800), 229 (40 800); min. 314 (3980), 276,5 (11 700). IR: 1630, 1600, 1530, 1507 (Aromat); 1278 (Tetrazol); 1023 (ArOCH<sub>2</sub>); 1008 (Tetrazol); 928 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,35–8,1 (*m*, 2 arom. H); 8,1–7,2 (*m*, 9 arom. H); 6,25–5,75 (*m*, H–C(2'')); 5,45–5,05 (*m*, 2H–C(3'')); 4,63 (*d* mit Fs., *J* = 5, 2H–C(1'')). MS: 328 (2, *M*<sup>+</sup>), 300 (100), 169 (11), 167 (14), 165 (10), 153 (10), 141 (10), 140 (35), 139 (10), 114 (16), 113 (11), 104 (13), 91 (35), 77 (65). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (328,36): C 73,15, H 4,91, N 17,06; gef.: C 73,00, H 5,05, N 17,30.

1.3.6. 5-*f*'-(3''-Butenyloxy)-1'-naphthyl]-2-phenyltetrazol (**6f**). Schmp. 90,5–92,5°, Ausbeute 36%. UV: 335 (3900), 326 sh (3750), 290 sh (9460), 279,5 (11 000), 227 (57 200); min. 315 (3230), 276 (10 900). IR: 1649 (C=C); 1629, 1600, 1589, 1528, 1501, 1494 (Aromat); 1279, 1005 (Tetrazol); 921 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,35–8,1 (*m*, 2 arom. H); 8,1–7,2 (*m*, 9 arom. H); 6,0–5,5 (*m*, H–C(3'')); 5,1–4,8 (*m*, 2H–C(4'')); 4,13 (*t*, *J* = 7, 2H–C(1'')); 2,6–2,25 (*q*-artiges *m*, 2H–C(2'')). MS: 342 (2, *M*<sup>+</sup>), 314 (8), 169 (15), 91 (25), 77 (10), 55 (100). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O (342,39): C 73,66, H 5,30, N 16,36; gef.: C 73,94, H 5,39, N 16,15.

1.3.7. 2-(2'-Allyloxyphenyl)-5-phenyltetrazol (**6g**). Schmp. 57–58°, Ausbeute 50%. UV: 282,5 (6700), 276 (7020), 270 sh (7340), 239 (16 100); min. 281 (6650), 274 (6840). IR: 1653 (C=C); 1609, 1531, 1508 (Aromat); 1239, 1020 (ArOCH<sub>2</sub>); 997 (Tetrazol); 929 (–CH=CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,35–8,15 (*m*, 2 arom. H); 7,7–7,4 (*m*, 5 arom. H); 7,25–7,0 (*m*, 2 arom. H); 6,2–5,75 (*m*, H–C(2'')); 5,6–5,1 (*m*, 2H–C(3'')); 4,62 (*d* mit Fs., *J* = 5, 2H–C(1'')). MS: 278 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 251 (13), 250 (73), 209 (23), 147 (10), 146 (64), 121 (11), 120 (66), 118 (10), 106 (100), 103 (12), 78 (77). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (278,30): C 69,05, H 5,07, N 20,13; gef.: C 68,79, H 4,92, N 20,03.

**2. Photolysen und Thermolysen der Tetrazole.** – 2.1. *Bestrahlungsvorversuche.* Die Lsg. der Tetrazole **6a–6g** (0,48–1,15 × 10<sup>–4</sup>M) in EtOH wurden mit einer 125-W-Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter, λ > 300 nm; *Variante I*) oder mit einer 15-W-Hg-Niederdrucklampe (Quarzfilter, λ > 240 nm; *Variante II*) bestrahlt. Die Resultate dieser Bestrahlungen sind in der *Tab.* zusammengefasst.

2.2. *Präparative Photolysen und Thermolysen.* – *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* a) *Photolysen. Variante A:* 0,3–1,1 mmol des Tetrazols in Benzol (*c* = 0,3–1,1 × 10<sup>–2</sup>M) wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) bis zur vollständigen Umsetzung des Edukts (1–4 h) bestrahlt. Das Lsgm. wurde abgedampft (RV.), der Rückstand in der Regel mittels präp. DC an Kieselgel gereinigt und aus EtOH umkristallisiert. *Variante B:* Eine Lsg. von 0,3–0,4 mmol des Tetrazols in MeCN (*c* = 0,7–0,9 × 10<sup>–2</sup>M) wurde mit einer Hg-Niederdrucklampe hinter Quarz bestrahlt (1–4 h). Aufarbeitung wie unter *Variante A*.

b) *Thermolysen.* Tetrazol (0,2–0,67 mmol) wurde bei 10<sup>–2</sup> Torr in einem abgeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 165–170° erhitzt. Die durch präp. DC an Kieselgel und Umkristallisation aus EtOH erhaltenen Produkte waren jeweils mit den entsprechenden Photolyseprodukten identisch.

2.2.1. 2-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydrochromen[4,3-c]pyrazol (**8a**). a) Bestrahlung von 308 mg **6a** nach *Variante A* (*c* = 0,0037M, 2 h): 234,1 mg (84%) **8a** (gelbliche Plättchen), Schmp. 98–99,5°. Bestrahlung von 81,3 mg **6a** nach *Variante B* (*c* = 0,0073M, 1 h): präp. DC (Benzol); 36,7 mg (50%) **8a** (Misch-Schmp., IR).

b) Thermolyse von 101,3 mg (0,36 mmol) **6a**; präp. DC (Benzol/AcOEt 12:1): 63,2 mg (69%) **8a** (Misch-Schmp., IR). UV: 360 (17 900), 305 sh (4910), 253,5 (13 800), 242 sh (12 000); min. 278,5 (3130). IR: 1612, 1598, 1573 (Aromat und C=N); 1499 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz): 7,80 (*dd*, *J*(ortho) = 7,5, *J*(meta) = 1,5, 1 arom. H);

Tab. Bestrahlungen von ca.  $10^{-4}$ M Lösungen der Tetrazole

Tetrazol	Konz. ( $\times 10^4$ [M])	$t_{\max}^a$ [s]	Isosbest. Punkte [nm]	Variante <sup>b)</sup>	Ausbeute an <b>8<sup>c)</sup></b> [%]
<b>6a</b>	1,02	75	308, 259	I	88 (84)
<b>6b</b>	1,15	60	309, 261, 252,5	I	99 (90)
<b>6c</b>	1,00	75	304	I	77 (43)
<b>6d</b>	1,02	75	294, 287, 274,5, 230	I	86 (78)
<b>6e</b>	0,48	(900)	- <sup>d)</sup>	I	- <sup>d)</sup>
<b>6e</b>	0,48	240	333, 294, 248	II	83 (46)
<b>6f</b>	0,58	240	295	II	80 (18)
<b>6g</b>	1,09	180	287	I	95 (75)

<sup>a)</sup> Bestrahlungszeit, nach der das neu gebildete UV-Maximum (vgl. Fig. 2) nicht mehr zunahm.

<sup>b)</sup> S. Kap. 2.1.

<sup>c)</sup> Abgeschätzt durch Vergleich der Extinktion des langwelligsten neuen UV-Maximums mit dem entsprechenden  $\epsilon$ -Wert der isolierten Photoprodukte **8a-g**; in Klammern sind die präp. Ausbeuten angegeben (vgl. Kap. 2.2).

<sup>d)</sup> Kein neues Maximum gebildet.

7,3–7,2 (*t*-artiges *m*, 2 arom. H); 7,2–7,15 (*t*-artiges *m*, 1 arom. H); 7,1–7,0 (*d*-artiges *m*, 2 arom. H); 6,95–6,9 (*t*-artiges *m*, 1 arom. H); 6,9–6,8 (*m*, 2 arom. H); 4,53 (*dd*,  $J(\text{gem}) = 10,5$ ,  $J(4,3a) = 5,5$ ,  $H_a-C(4)$ ); 4,06 (*dd*,  $J(\text{gem}) = 9,5$ ,  $J(3,3a) = 10,5$ ,  $H_a-C(3)$ ); 3,97 (*dd*,  $J(\text{gem}) = 10,5$ ,  $J(4,3a) = 12,5$ ,  $H_b-C(4)$ ); 3,67 (*td*,  $J = 12,5$ ,  $10,5$ ,  $5,5$ ,  $H-C(3a)$ ); 3,14 (*dd*,  $J(\text{gem}) = 9,5$ ,  $J(3,3a) = 12,5$ ,  $H_b-C(3)$ ). <sup>13</sup>C-NMR: 155,4 (*s*, C=N); 146,2, 146,1 (2*s*, C(5a), C(1')); 130,5–117,0 und 113,2 (7*d*, arom. C); 116,4 (*s*, C(9a)); 69,5 (*t*, C(4)); 51,4 (*dd*, C(3)); 42,3 (*d*, C(3a)). MS: 250 (100,  $M^+$ ), 249 (57), 117 (10), 104 (18), 91 (33), 77 (70). Mol.-gew.: gef. 247. Anal. ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O$  (250,29): C 76,78, H 5,64, N 11,19; gef.: C 76,49, H 5,64, N 10,95.

2.2.2. 3a-Methyl-2-phenyl-2,3,3a,4-tetrahydrochromenof[4,3-c]pyrazol (**8b**). a) Bestrahlung von 236,8 mg **6b** nach Variante A ( $c = 0,01M$ , 2 h); Umkristallisation und Sublimation (140–150°/0,01 Torr): 192 mg (90%) **8b**, Schmp. 159–161°.

b) Thermolyse von 87,3 mg (0,30 mmol) **6b**; präp. DC an Alox (Benzol) und Sublimation bei 0,02 Torr: 45,8 mg (58%) **8b** (Misch-Schmp., IR). UV: 358 (17300), 301 (4850), 254 (13600), 242 sh (11400); min. 308 (4720), 278,5 (3150). IR: 1599, 1572 (Aromat und C=N); 1500, 1480 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR: 7,95–7,75 (*m*, 1 arom. H); 7,4–6,85 (*m*, 8 arom. H); 4,36, 4,14 (*AB*,  $J(AB) = 10,5$ , 2H–C(4)); 3,80, 3,38 (*AB*,  $J(AB) = 10$ , 2H–C(3)); 1,42 (*s*,  $CH_3-C(3a)$ ). MS: 264 (100,  $M^+$ ), 263 (65), 130 (10), 104 (13), 91 (17), 77 (48). Anal. ber. für  $C_{17}H_{16}N_2O$  (264,31): C 77,25, H 6,10, N 10,60; gef.: C 77,37, H 6,01, N 10,53.

2.2.3. 2-Phenyl-3,3a,4,5-tetrahydro-2H-[1]benzoxepino[5,4-c]pyrazol (**8c**). a) Bestrahlung von 110,3 mg **6c** nach Variante A ( $c = 0,0094M$ , 2,25 h); präp. DC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1): 42,5 mg (43%) **8c**, Schmp. 91–92°.

b) Thermolyse von 196,2 mg (0,67 mmol) **6c**; präp. DC an Alox (Pentan/Et<sub>2</sub>O 2:1): 42,6 mg (24%) **8c** (Misch-Schmp., IR). UV: 348 (17200), 305 sh (7370), 252,5 (12300), 242 sh (11200); min. 276 (3230). IR: 1598, 1572 (Aromat und C=N); 1500 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz): 7,91 (*dd*,  $J(\text{ortho}) = 7,5$ ,  $J(\text{meta}) = 1,5$ , 1 arom. H); 7,3–6,95 (*m*, 7 arom. H); 6,86 (*t*-artiges *m*, 1 arom. H); 4,27, 4,19 (*AB* von *ABMX*,  $J(AB) = 11,5$ ,  $J(5,4) = 7,5$ , 4,5 bzw. 6, 4,5,  $H_a-C(5)$  und  $H_b-C(5)$ ); 4,11 (*dd*,  $J(\text{gem}) = 9$ ,  $J(3,3a) = 12$ ,  $H_a-C(3)$ ); 3,7–3,55 (*m*, H–C(3a)); 3,53 (*t*,  $J(\text{gem}) = J(3,3a) = 9$ ,  $H_b-C(3)$ ); 2,5–2,35 (*m*,  $H_a-C(4)$ ); 2,0–1,85 (*m*,  $H_b-C(4)$ ). <sup>13</sup>C-NMR: 158,9 (*s*, C=N); 150,6, 145,6 (2*s*, C(6a), C(1')); 129,6–128,4 (3*d*, arom. C); 124,0 (*s*, C(10a)); 123,0–119,1, 112,8 (4*d*, arom. C); 71,5 (*t*, C(5)); 55,2 (*t*, C(3)); 44,8 (*d*, C(3a)); 33,6 (*t*, C(4)). MS: 264 (100,  $M^+$ ), 263 (28), 236\* (15,  $C_{15}H_{12}N_2O^+$ ), 235\* (15,  $C_{15}H_{11}N_2O^+$ ), 91 (11), 77 (25). Mol.-gew.: gef. 268. Anal. ber. für  $C_{17}H_{16}N_2O$  (264,31): C 77,25, H 6,10, N 10,60; gef.: C 77,41, H 6,16, N 10,36.

2.2.4. 2-Phenyl-2,4-dihydrochromenof[4,3-c]pyrazol (**8d**). a) Bestrahlung von 106,3 mg **6d** nach Variante A ( $c = 0,0096M$ , 2 h); präp. DC (Benzol) und Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Petroläther (30–60°): 74,8 mg (78%) **8d**, Schmp. 83–85°.

b) Thermolyse von 100,8 mg (0,36 mmol) **6d**; präp. DC (Benzol) und Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Petroläther (30–60°): 72,2 mg (77%) **8d** (Misch-Schmp., IR). UV: 314 (20900), 284,5 (14800), 280 sh (14400), 276 sh (13800); min. 291 (8960), 248 (4350). IR: 1618, 1603, 1595, 1565, 1507 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR: 8,0–6,8 (*m* mit *t* bei 7,57,

$J(3,4) = 0,8$ , 9 arom. H und H–C(3)); 5,28 ( $d$ ,  $J(4,3) = 0,8$ , 2H–C(4)). Entkopplungsexp.: 5,30→ $s$  bei 7,57.  $^{13}\text{C-NMR}$ : 154,1 ( $s$ , C=N); 144,9, 140,0 (2 $s$ , C(5a) und C(1')); 129,4–118,8 und 117,0 (8 $d$ , arom. C, C(3)); 118,0, 114,1 (2 $s$ , C(9a), C(3a)); 63,2 ( $t$ , C(4)). MS: 248 (100,  $M^+$ ), 171 (10), 77 (60). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (248,27): C 77,40, H 4,87, N 11,28; gef.: C 77,65, H 5,12, N 11,36.

2.2.5. 2-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydrobenzo[5,6]chromeno[4,3- $c$ ]pyrazol (8e). a) Bestrahlung von 102,3 mg **6e** nach Variante B ( $c = 0,0085\text{M}$ , 2 h); präp. DC an Alox (Benzol): 43,3 mg (46%) **8e**, Schmp. 109–111°.

b) Thermolyse von 182,1 mg (0,55 mmol) **6e**; präp. DC an Alox (Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1): 127,8 mg (77%) **8e** (Misch-Schmp., IR). UV: 390 (15800), 298 sh (7950), 284 sh (10 100), 259 (20 900), 226 (21 500); min. 326 (3790), 238 (16400). IR: 1627, 1601, 1574 (Aromat und C=N); 1503 (Aromat).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz): 9,32 ( $d$  mit Fs.,  $J = 8$ , 1 arom. H); 7,71 (br.  $d$ ,  $J = 8$ , 1 arom. H); 7,64 ( $d$ ,  $J = 9$ , 1 arom. H); 7,61 ( $t$  mit Fs.,  $J = 7$ , 1 arom. H); 7,38 ( $t$  mit Fs.,  $J = 7$ , 1 arom. H); 7,30 ( $t$  mit Fs.,  $J = 7$ , 2 arom. H); 7,16 ( $d$  mit Fs.,  $J = 7$ , 2 arom. H); 7,01 ( $d$ ,  $J = 9$ , 1 arom. H); 6,87 ( $t$  mit Fs.,  $J = 7$ , 1 arom. H); 4,67 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 10$ ,  $J(4,3a) = 5,5$ ,  $\text{H}_a\text{--C}(4)$ ); 4,13 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 10$ ,  $J(4,3a) = 12,5$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(4)$ ); 4,07 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 9,5$ ,  $J(3,3a) = 11$ ,  $\text{H}_a\text{--C}(3)$ ); 3,83 ( $td$ ,  $J = 12,5$ , 11, 5,5,  $\text{H}_b\text{--C}(3a)$ ); 3,20 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 9,5$ ,  $J(3,3a) = 12,5$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(3)$ ). Entkopplungsexp.: 4,67→ $d$  bei 4,13,  $J = 12,5$ ,  $q$ -artig bei 3,83,  $J \approx 12$ ; 3,20→ $dd$ -artig bei 4,07 mit reduzierter geminaler Kopplung,  $J(3,3a) = 11$ ,  $td$ -artig bei 3,82,  $J \approx 12$  und 5,5.  $^{13}\text{C-NMR}$ : 155,0 ( $s$ , C=N); 146,1, 145,9 (2 $s$ , C(5a), C(1')); 131,3–108,8 (12 Signale, arom. C); 69,3 ( $t$ , C(4)); 50,0 ( $t$ , C(3)); 43,0 ( $d$ , C(3a)). MS: 300 (100,  $M^+$ ), 299 (41), 77 (23). Mol.-gew.: gef. 313. Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (300,34): C 79,98, H 5,37, N 9,33; gef.: C 79,71, H 5,62, N 9,42.

2.2.6. 2-Phenyl-3,3a,4,5-tetrahydro-2H-naphtho[2',1':2,3]oxepino[4,5- $c$ ]pyrazol (8f). a) Bestrahlung von 107,7 mg **6f** nach Variante B ( $c = 0,0079\text{M}$ , 4 h); präp. DC an Alox (Benzol): 17,9 mg (18%) **8f** (gelbliche Nadeln), Schmp. 131–133°.

b) Thermolyse von 117,8 mg (0,34 mmol) **6f**; präp. DC an Alox (Pentan/Et<sub>2</sub>O 2:1): 30,5 mg (28%) **8f**. UV: 360 (13 100), 280 sh (8950), 242 sh (20 900); min. 316 (6250). IR: 1602 (Aromat und C=N); 1503 (Aromat).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz): 8,94 ( $d$ ,  $J = 8$ , 1 arom. H); 7,70 (br.  $d$ ,  $J = 8$ , 1 arom. H); 7,64 ( $d$ ,  $J = 8$ , 1 arom. H); 7,45 ( $t$ -artiges  $m$ ,  $J = 8$ , 1 arom. H); 7,34 ( $t$ -artiges  $m$ ,  $J = 7,5$ , 1 arom. H); 7,27 ( $t$ -artiges  $m$ ,  $J = 7,5$ , 2 arom. H); 7,15 ( $d$ ,  $J = 7,5$ , 2 arom. H); 7,13 ( $d$ ,  $J = 7,5$ , 1 arom. H); 6,89 ( $t$ ,  $J = 7,5$ , 1 arom. H); 4,36 ( $ddd$ ,  $J(\text{gem}) = 12$ ,  $J(5,4) = 8$ , 4,5,  $\text{H}_a\text{--C}(5)$ ); 4,17 ( $dt$ ,  $J(\text{gem}) = 12$ ,  $J(5,4) = 5$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(5)$ ); 3,85 ( $t$ ,  $J(\text{gem}) = J(3,3a) = 9,5$ ,  $\text{H}_a\text{--C}(3)$ ); 3,71 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 9,5$ ,  $J(3,3a) = 4,5$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(3)$ ); 3,65–3,55 ( $m$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(3a)$ ); 2,45–2,3 ( $m$ ,  $\text{H}_a\text{--C}(4)$ ); 2,15–2,0 ( $m$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(4)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 159,0 ( $s$ , C=N); 149,8, 146,3 (2 $s$ , C(6a), C(1')); 132,3–113,7 (12 Signale, arom. C); 71,6 ( $t$ , C(5)); 54,9 ( $t$ , C(3)); 46,3 ( $d$ , C(3a)); 34,2 ( $t$ , C(4)). MS: 324 (100,  $M^+$ ), 313 (13), 286 (13), 77 (27), 51 (16). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (314,37): C 80,23, H 5,77, N 8,91; gef.: C 80,33, H 5,58, N 9,06.

2.2.7. 2-Phenyl-3a,4-dihydro-3H-pyrazolo[3,2- $c$ ][1,4]benzoxazin (8g). a) Bestrahlung von 117,3 mg **6g** nach Variante A ( $c = 0,0105\text{M}$ , 4 h); 78,2 mg (74%) **8g**, Schmp. 155–156°. Bestrahlung von 103,5 mg **28g** nach Variante B ( $c = 0,0093\text{M}$ , 1 h); präp. DC an Kieselgel (Benzol): 51,5 mg (56%) **8g**.

b) Thermolyse von 70,5 mg (0,25 mmol) **6g**; präp. DC an Kieselgel (Benzol): 47,5 mg (75%) **8g**. UV: 329 (13 200), 243,5 sh (10 100), 228 (14 770); min. 271 (3180). IR: 1601, 1581 (Aromat und C=N); 1490 (Aromat).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz): 7,66 ( $d$  mit Fs.,  $J = 7,5$ , 2 arom. H); 7,56 ( $d$  mit Fs.,  $J = 7,5$ , 1 arom. H); 7,4–7,3 ( $m$ , 3 arom. H); 6,97 ( $t$  mit Fs.,  $J = 7,5$ , 1 arom. H); 6,92–6,85 ( $m$ , 2 arom. H); 4,2–4,05 ( $m$ ,  $\text{H}_a\text{--C}(4)$ ,  $\text{H--C}(3a)$ ); 3,39 ( $t$ ,  $J(\text{gem}) = J(4,3a) = 11,5$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(4)$ ); 3,33 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 17$ ,  $J(3,3a) = 11$ ,  $\text{H}_a\text{--C}(3)$ ); 2,90 ( $dd$ ,  $J(\text{gem}) = 17$ ,  $J(3,3a) = 5$ ,  $\text{H}_b\text{--C}(3)$ ). Entkopplungsexp. (100 MHz): 4,1→ $s$  bei 3,36,  $AB$  bei 3,33 und 2,91,  $J(AB) = 18$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ ): 150,2 ( $s$ , C(2)); 144,9 (C(5a)); 132,6, 132,0 (2 $s$ , C(9a), C(1')); 129,2–117,0 (7 $d$ , arom. C); 65,6 ( $dd$ , C(4)); 57,0 ( $d$ , C(3a)); das Signal für C(3) ist vom Lsgm. verdeckt. MS: 250 (100,  $M^+$ ), 146 (18), 117 (15), 104 (15), 103 (20), 91 (19), 78 (28), 77 (43). Mol.-gew.: gef. 236. Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (250,29): C 76,78, H 5,64, N 11,19; gef.: C 76,49, H 5,39, N 11,36.

2.3. Kontrollversuche. Lsg. der Tetrazole **6a–g** in EtOH ( $c = 0,25\text{--}1,33 \times 10^{-4}\text{M}$ ) wurden unter Lichtausschluss mindestens 48 h bei RT. stehen gelassen. Dabei veränderten sich die Substanzen nicht; die UV-Spektren der Lsg. blieben unverändert.

3. Aromatisierung der Pyrazoline **8a**, **8c** und **8g**. – 3.1. 2-Phenyl-2,4-dihydrochromeno[4,3- $c$ ]pyrazol (**8d**). Verbindung **8a** (60,17 mg, 0,24 mmol) und 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (70,15 mg, 0,285 mmol, 1,2 Mol-äquiv.) wurden in Analogie zu [47] in 1 ml  $p$ -Xylol 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Filtrat wurde mit 5 ml Benzol versetzt und mit 10% wässr. NaOH und H<sub>2</sub>O gewaschen. Übliche Aufarbeitung der org. Phase, präp. DC des Rückstandes an Kieselgel (Benzol/AcOEt 9:1), Kugelrohrdestillation bei 140–150°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Petroläther (30–60°) lieferte 20,34 mg (34%) **8d**, Schmp. 84–86°. Die spektralen Daten waren mit denjenigen des unter 2.2.4 beschriebenen Produktes identisch. Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (248,27): C 77,40, H 4,87, N 11,28; gef.: C 77,27, H 4,89, N 11,00.

3.2. 2-Phenyl-4,5-dihydro-2H-[1]benzoxepino[5,4-c]pyrazol (**8h**). Verbindung **8c** (85,2 mg, 0,32 mmol) wurde in  $\text{CHCl}_3$  (ca. 1 ml,  $c = 0,3\text{M}$ ) bei RT. 90 Tage an der Luft stehen gelassen. Laut DC war kein **8c** mehr vorhanden. Abdampfen des Lsgm. (RV.) und präp. DC des Rückstandes an Kieselgel (Benzol) ergab nach Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petroläther (30–60°) 58,3 mg (69%) **8h**, Schmp. 108–108,5°. UV: 303 (22700), 286 (18300), 277 sh (14700), 258 sh (5860); min. 290,5 (17300), 244 (4310). IR: 1602, 1583, 1560, 1508 (Aromat).  $^1\text{H-NMR}$ : 8,55–8,3 ( $m$ , 1 arom. H); 7,85–6,85 ( $m$ , 8 arom. H und H–C(3)); 4,30 ( $t$ ,  $J = 5$ , 2H–C(5)); 3,07 ( $t$  mit Fs.,  $J = 5$ , 2H–C(4)). MS: 262 (100,  $M^+$ ), 261 (40), 247 (29), 159 (14), 158 (19), 77 (16). Anal. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (262,30): C 77,84, H 5,38, N 10,68; gef.: C 77,58, H 5,10, N 10,62.

3.3. 2-Phenyl-4H-pyrazolo[3,2-c][1,4]benzoxazin (**8i**). 3.3.1. Photodehydrierung von **8g**. Eine Lsg. von 100,4 mg (0,40 mmol) **8g** in 310 ml mit Luft gesättigtem Benzol ( $c = 0,13 \times 10^{-2}\text{M}$ ) wurde nach [48] mit einer 150 W-Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex 6 h bestrahlt. Abdampfen des Lsgm. und präp. DC an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) ergab 21 mg (21%) **8i**, Schmp. 101–102° ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). UV: 303 (23300), 277,5 (17500), 273 sh (15950), 232 sh (8320); min. 284,5 (11830), 247,5 (5570). IR: 1620, 1608, 1559, 1510 (Aromat).  $^1\text{H-NMR}$ : 8,05–7,8 ( $m$ , 3 arom. H); 7,55–7,25 ( $m$ , 3 arom. H); 7,2–7,0 ( $m$ , 3 arom. H); 6,44 ( $s$ , H–C(3)); 5,25 ( $s$ , 2H–C(4)). MS: 248 (100,  $M^+$ ), 220 (10), 145 (21), 77 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (248,27): C 77,40, H 4,87, N 11,28; gef.: C 77,36, H 4,97, N 11,01.

3.3.2. Dehydrierung von **8g** mit 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon. Verbindung **8g** (105,4 mg, 0,432 mmol) wurde in Analogie zu [47] mit 1,2 Mol-äquiv. 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon in 1 ml Xylol 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration und üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand mittels präp. DC (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) und Umkristallisation gereinigt: 79,1 mg (76%) **8i**, Schmp. 101–102° (Petroläther/ $\text{Et}_2\text{O}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (248,27): C 77,40, H 4,87, N 11,28; gef.: C 77,40, H 4,68, N 11,54.

4. Bestrahlung von 5-(2'-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazol (**6a**) bei –185°. Zur Erzeugung des Benzonitril-amins **9a** wurde eine ca.  $8 \times 10^{-5}\text{M}$  Lsg. von **6a** in einem Glas von  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan/ $\text{EtOH}$  5:5:2 bei –185° mit 280-nm-Licht (Bandbreite 10 nm) bestrahlt. Als Lichtquelle diente eine Xe-Hochdrucklampe (Osram XBO, 1600 W) in Verbindung mit einem lichtstarken Monochromator (Quantenfluss bei 280 nm  $5 \times 10^{16}$  Quanten/s). Die Bestrahlungen erfolgten in einer in der Literatur [70] beschriebenen Apparatur<sup>6)</sup> (s. Kap. 4 und Fig. 1).

5. Bestrahlungen von **6a** in Gegenwart von Propionsäure. – 5.1. Analytische Versuche. Die Bestrahlung von **6a** ( $c \approx 0,005\text{M}$ ) in Dioxan/Propionsäure mit einer Hochdrucklampe hinter Pyrex zeigte, dass in 0,6M Propionsäure immer noch ca. 10–20% (DC) des Pyrazolins **8a** (vgl. 2.2.1) in 2,9M Propionsäure jedoch nahezu kein **8a** mehr entstand. Laut DC wurde ausschliesslich ein Produkt mit wesentlich kleinerem  $R_f$ -Wert als derjenige von **8a** (Kieselgel, Benzol/ $\text{AcOEt}$  9:1) gebildet.

5.2. Präparative Bestrahlung. Eine Lsg. von 152,0 mg (0,55 mmol) **6a** in 40 ml Dioxan/Propionsäure 4:1 ( $c = 0,0137\text{M}$ , 1000fach molarer Überschuss an Propionsäure) wurde 1 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) bestrahlt. Abdampfen des Lsgm. bei 80°, Aufnahme des Rückstandes in 50 ml Benzol, Waschen mit 2N  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und  $\text{H}_2\text{O}$  und übliche Aufarbeitung der org. Phase ergab nach Waschen des Rückstandes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  147,5 mg (83%) analysenreines N'-Phenyl-N'-propionyl-2-allyloxybenzohydrazid (**10**); Schmp. 121,5–123,5°. In den  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen konnten mittels DC Spuren von **8a** nachgewiesen werden.

10: UV: 284 (3040), 234 (13100); min. 271 (2650). IR: 3260 (NH); 1693, 1658 (Amid I); 1606, 1490 (Aromat); 1240 ( $\text{ArOCH}_2$ ); 998, 926 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 755, 693 (Aromat).  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, 35°): 10,07 ( $s$ , NH, austauschbar mit  $\text{D}_2\text{O}$ ); 8,16 ( $dd$ ,  $J(\text{ortho}) = 7,5$ ,  $J(\text{meta}) = 2$ , 1 arom. H); 7,7–6,85 ( $m$ , 8 arom. H); 6,45–5,75 ( $m$ , H–C(2')); 5,6–5,2 ( $m$ , 2H–C(3')); 4,69 ( $d$  mit Fs.,  $J = 5,5$ , 2H–C(1')); 2,45 ( $q$ ,  $J = 7,5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,16 ( $t$ ,  $J = 7,5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Bei Temperaturen  $< 32^\circ$  wurden im  $^1\text{H-NMR}$  die Signale von verschiedenen Rotameren beobachtet. MS: 324 (1,  $M^+$ ), 269 (19), 268 (100), 227 (21), 162 (11), 161 (90), 134 (20), 133 (31), 121 (28), 105 (11). Mol.-gew.: gef. 317. Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$  (324,37): C 70,35, H 6,22, N 8,64; gef.: C 70,55, H 6,39, N 8,77.

5.3. Kontrollversuch. Eine Lsg. von 5,0 mg (0,02 mmol) **8a** in 2,5 ml Dioxan/Propionsäure 4:1 ( $c = 0,008\text{M}$ ) wurde 1 h hinter Pyrex mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Laut DC wurde kein Hydrazid **10** gebildet.

6. Bestrahlung von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in Gegenwart von Carbonsäuren. – 6.1. N'-Phenyl-N'-propionylbenzohydrazid (**11a**). Eine Lsg. von 400 mg (1,8 mmol) **2a** und 10 Mol-äquiv. Propionsäure in 90 ml Benzol wurde 1 h mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex bestrahlt. Nach Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand  $3 \times$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und aus  $\text{AcOEt}$  umkristallisiert: 380 mg (72%) **11a**, Schmp. 191–192° [8]. Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (268,31): C 71,62, H 6,01, N 10,44; gef.: C 71,53, H 6,07, N 10,70.

<sup>6)</sup> Wir danken Herrn PD Dr. W. Heinzelmann und Herrn P. Latal, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für die Ausführung der Tieftemperaturbestrahlung.

6.2. *N'*-Phenyl-*N'*-pivaloylbenzohydrazid (**11b**). Eine Lsg. von 335 mg (1,5 mmol) **2a** und 10 Mol-äquiv. Pivalinsäure wurde analog zu 6.1 1 h bestrahlt und aufgearbeitet: 260 mg (53%) **11b**, Schmp. 216–217° (vgl. 7.1). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (296,37): C 72,94, H 6,80, N 9,45; gef.: C 73,01, H 7,05, N 9,59.

6.3. *N'*-Phenyl-*N'*-(trifluoacetil)benzohydrazid (**11c**). Eine Lsg. von 319 mg (1,45 mmol) **2a** und 10 Mol-äquiv. CF<sub>3</sub>COOH wurde analog zu 6.1 45 min bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Benzol/AcOEt 3:1) und Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub> wurden 93 mg (21%) **11c** vom Schmp. 184–185° (vgl. 7.2) erhalten.

7. Herstellung von Vergleichssubstanzen. – 7.1. *N'*-Phenyl-*N'*-pivaloylbenzohydrazid (**11b**). Zu 0,5 g (2,36 mmol) *N'*-Phenylbenzohydrazid wurden 25 ml frisch dest. Pivaloylchlorid gegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Chlorids wurde der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, in AcOEt gelöst über SiO<sub>2</sub> filtriert und aus AcOEt umkristallisiert: 210 mg (30%) **11b**, Schmp. 216–217°. UV: 228 (16595). IR: 3280 (NH); 1690, 1630, 1620 (Amid I); 1531 (Amid II); 1595, 1492 (Aromat); 1375, 1360 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). MS: 296 (13, M<sup>+</sup>), 212 (71), 105 (100), 77 (33), 57 (67). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (296,37): C 72,94, H 6,80, N 9,45; gef.: C 73,06, H 6,90, N 9,50.

7.2. *N'*-Phenyl-*N'*-(trifluoacetil)benzohydrazid (**11c**). Ein Gemisch von 465 mg (2,2 mmol) *N'*-Phenylbenzohydrazid und 25 ml Trifluoessigsäureanhydrid wurde 1,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Anhydrids wurde der Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, die Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, eingedampft und der Rückstand aus CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert: 300 mg (45%) **11c**, Schmp. 184–185°. UV: 229 (16980). IR: 3240 (NH); 1733, 1673 (Amid I); 1512 (Amid II); 1600, 1585, 1497 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 11,90 (br. s, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 8,1–7,3 (m, 10 arom. H). MS: 308 (12, M<sup>+</sup>), 105 (100), 77 (36). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (308,26): C 58,45, H 3,60, F 18,49; gef.: C 58,47, H 3,53, F 18,16.

7.3. *N'*-Phenyl-*N'*-propionylbenzohydrazid (**12**). Ein Gemisch von 2,0 g (12 mmol) *N'*-Phenylpropionsäurehydrazid, 20 ml (ca. 120 mmol) Benzoylchlorid und 2,0 g (14 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde filtriert, das Filtrat mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt, mit 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen und aus AcOEt umkristallisiert: 550 mg (17%) **12**, Schmp. 123–124°. UV: 222 (11400). IR: 3210 (NH); 1681, 1662 (Amid I); 1525 (Amid II); 1590, 1489 (Aromat). <sup>1</sup>H-NMR: 8,80 (br. s, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 7,6–7,0 (m mit s bei 7,23, 10 arom. H); 2,13 (q, J = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,02 (t, J = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). MS: 268 (9, M<sup>+</sup>), 212 (2), 105 (100), 77 (38). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (268,31): C 71,62, H 6,01, N 10,44; gef.: C 71,60, H 5,88, N 10,61.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 3035.
- [2] H. Meier, W. Heinzelmänn, H. Heimgartner, *Chimia* **1980**, *34*, 506.
- [3] R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, in 'The Chemistry of Alkenes', Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1964, S. 806.
- [4] G. Bianchi, C. DeMicheli, R. Gandolfi, in 'The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups', Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, London, 1977, Part 1, S. 369.
- [5] '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- [6] A. Padwa, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 131; W. Oppolzer, *ibid.* **1977**, *89*, 10.
- [7] J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 60.
- [8] M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1477.
- [9] H. Meier, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1087.
- [10] H. Meier, W. Heinzelmänn, H. Heimgartner, *Chimia* **1980**, *34*, 504.
- [11] P. Caramella, P. Grünanger, in [5], Vol. 1, S. 291.
- [12] R. Huisgen, W. Fliege, W. Kolbeck, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3027; W. Fliege, R. Huisgen, J. S. Clovis, H. Knapfer, *ibid.* **1983**, *116*, 3039; J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *ibid.* **1983**, *116*, 3062; W. Fliege, R. Huisgen, W. Kolbeck, V. Weberndörfer, *ibid.* **1983**, *116*, 3438; W. Fliege, R. Grashey, R. Huisgen, *ibid.* **1984**, *117*, 1194.
- [13] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1679.
- [14] N. H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2093.
- [15] Ch. Csongár, P. Leihkauf, V. Lohse, G. Tomaschewski, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 96; Ch. Csongár, P. Leihkauf, V. Lohse, M. Siegmund, G. Tomaschewski, *ibid.* **1985**, *25*, 106; Ch. Csongár, P. Leihkauf, V. Lohse, G. Tomaschewski, *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 96.



- [16] C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 74.
- [17] K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361; P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6397; P. Caramella, R. W. Gandour, J. A. Hall, C. G. Deville, K. N. Houk, *ibid.* **1977**, *99*, 385.
- [18] P. C. Hiberty, C. Leforestier, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2012.
- [19] B. T. Hart, *Austr. J. Chem.* **1973**, *26*, 461, 477.
- [20] J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.* **1979**, *52*, 275.
- [21] L. Garanti, G. Zecchi, *Synthesis* **1974**, 814; R. Fusco, L. Garanti, G. Zecchi, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 269; L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *Synthesis* **1975**, 666; *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 269.
- [22] A. Padwa, in [5], Vol. 2, S. 277.
- [23] L. Garanti, A. Scandroglio, G. Zecchi, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 1339.
- [24] L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1389.
- [25] L. Garanti, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2077.
- [26] N. Bizzozero, L. Garanti, G. Zecchi, *Synthesis* **1979**, 909; L. Bruché, L. Garanti, G. Zecchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2245; *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 905.
- [27] L. Bruché, L. Garanti, G. Zecchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 539.
- [28] G. Schmitt, B. Laude, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3727.
- [29] A. Padwa, S. Nahm, E. Sato, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1664.
- [30] E. Sato, Y. Kanaoka, A. Padwa, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4256.
- [31] T. Shimizu, Y. Hayashi, Y. Nagano, K. Teramura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 429; T. Shimizu, Y. Hayashi, Y. Kitora, K. Teramura, *ibid.* **1982**, *55*, 2450; T. Shimizu, Y. Hayashi, S. Ishikawa, K. Teramura, *ibid.* **1982**, *55*, 2456.
- [32] O. Tsuge, K. Ueno, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1984**, 285.
- [33] S. Ito, Y. Tanaka, A. Kakehi, K. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1920.
- [34] L. Claisen, O. Eisleb, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *401*, 21.
- [35] R. Vollrath, BASF, Deutsche Offenlegungsschrift 2108932, 31.8.1972 (*Chem. Abstr.* **1972**, *77*, P 151 886j).
- [36] L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2403.
- [37] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *596*, 1.
- [38] E. G. Brain, F. P. Doyle, M. D. Mehta, D. Miller, J. H. C. Naylor, E. R. Stove, *J. Chem. Soc.* **1963**, 491.
- [39] K. Freudenberg, F. Blümmel, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *440*, 45.
- [40] B. D. Tiffany, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 592.
- [41] S. Ito, Y. Tanaka, A. Kakehi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 762.
- [42] R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1977**, *21*, 323.
- [43] S. R. Sandler, K. C. Tsou, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1062; S. R. Sandler, S. Loshack, E. Broderick, K. C. Tsou, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 404.
- [44] P. H. Williams, I. Fleming, 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', Thieme Verlag, Stuttgart, 1971.
- [45] H. P. Hamlow, S. Okuda, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2553; F. Bohlmann, D. Schumann, C. Arndt, *ibid.* **1965**, 2705.
- [46] H. Greuter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1204.
- [47] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3.
- [48] L. Schrader, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2977.
- [49] H. Meier, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1975.
- [50] D. S. Kemp, F. Vellaccio, Jr., *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3464; D. S. Kemp, J. A. Grattan, J. Reczek, *ibid.* **1975**, *40*, 3465.
- [51] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2503.
- [52] W. Sieber, Dissertation, Universität Zürich, 1973.
- [53] M. J. Kamlet, 'Organic electronic spectral data', Interscience Publ., London, 1960, Vol. 1, S. 573.
- [54] J. P. Philips, H. Feuer, B. S. Thyagarajan, 'Organic electronic spectral data', Wiley & Sons, London, 1973, Vol. 9, S. 335.
- [55] L. Garanti, A. Vigevani, G. Zecchi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1527; L. Garanti, G. Zecchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2092.
- [56] A. Alemagna, L. Garanti, E. Licandro, G. Zecchi, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2165.
- [57] A. Pawda, S. Nahm, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1402.
- [58] K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7287; K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *ibid.* **1973**, *95*, 7301; K. N. Houk, K. Yamaguchi, in [5], Vol. 2, S. 407.

- [59] J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4225; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2290; J. Bastide, O. Henri, *ibid.* **1973**, 2294; J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier, Y. Vo Quang, *ibid.* **1973**, 2555; J. Bastide, O. Henri-Rousseau, *ibid.* **1974**, 1037.
- [60] R. Fusco, L. Garanti, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1906; vgl. auch O. Tsuge, K. Ueno, A. Inaba, *Heterocycles* **1976**, *4*, 1.
- [61] W. Kirmse, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2710.
- [62] A. Padwa, P. H. J. Carlsen, A. Ku, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 11.
- [63] E. Grandmougin, O. Michel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *39*, 2496.
- [64] A. J. Gordon, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 870; R. Budziarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1427; D. Y. Curtin, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 637.
- [65] J. Perronnet, P. Girault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2843.
- [66] J. B. Aylward, F. C. Scott, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 968.
- [67] A. S. Shawali, H. M. Hassaneen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1299.
- [68] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [69] M. Kasha, *J. Optic. Soc. America* **1948**, *38*, 929.
- [70] U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 687.