

26. Synthese von Dimethyl-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat und Derivaten

von Richard Neidlein* und Lema Tadesse¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Professor Dr. Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

(24.IX.87)

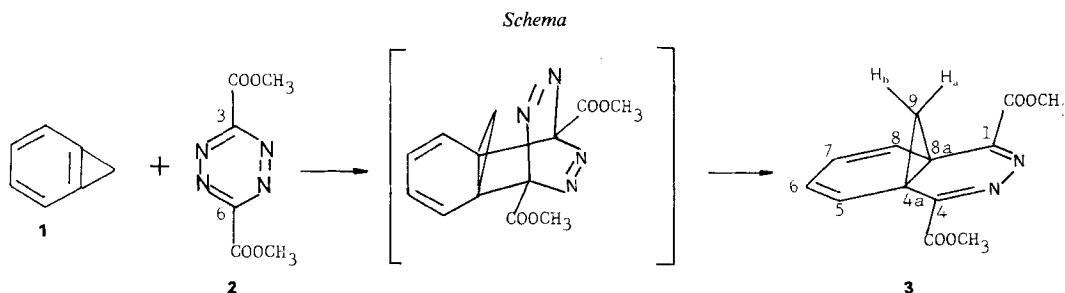
Synthesis of Dimethyl 4a,8a-Methanophthalazine-1,4-dicarboxylate and Derivatives

Diels-Alder reaction with inversed electron demand of 1*H*-cyclopropabenzol **1** with dimethyl 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylate (**2**) yields dimethyl-4a,8a-methanophthalazine-1,4-dicarboxylate (**3**). The reactions of **3** with nucleophiles are also described.

Elektrophile Substitutionsreaktionen am 1*H*-Cyclopropabenzol [1] führen bekanntlich unter Öffnung des dreigliedrigen Rings zu Toluol-Derivaten [2]. Auch photochemische Reaktionen von 1*H*-Cyclopropabenzol mit Halogenen und Pseudohalogenen ergeben unter Verlust des dreigliedrigen Rings das 1,6-disubstituierte Cycloheptatrien [3]. Dagegen führen die *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf [4] von 1*H*-Cyclopropabenzol mit verschiedenen Triazin-Derivaten zu überbrückten heterocyclischen Annulenen [5]. Das einzige bisher bekannte methano-überbrückte Phthalazin-Derivat war die von Vogel und Korte 1969 beschriebene und durch ¹H-NMR identifizierte Verbindung **3**, die damals nach der Literatur [6] noch nicht rein isoliert und genau charakterisiert werden konnte.

Aufgrund unserer Untersuchungen stellten wir fest, dass sich **3** dann in reiner Form isolieren lässt, wenn reinste Edukte eingesetzt und stets unter Ar-Schutzatmosphäre gearbeitet wird. Absoluter Et₂O wurde nach Testen verschiedener Lösungsmittel als am geeignetsten gefunden. Führt man die Reaktionen in absolutem Et₂O in einem Dreihals-Kolben durch, der zuvor durch Evakuieren und Erhitzen unter Ar-Einleitung von Luftfeuchtigkeit und O₂ befreit wurde, können orange-rote, säulenförmige Kristalle mit Schmp. von 80° in 97% Ausbeute isoliert werden. Der mögliche Reaktionsablauf wird im *Schema* aufgezeigt. Die Addition des Dienophils findet an C(3) und C(6) des Tetrazincarboxylats **2** statt, die sowohl durch den induktiven Effekt der beiden CH₂OCO-Gruppen als auch durch die vier N-Atome stark geminderte Elektronendichte aufweisen. Wegen seiner erheblichen Winkelspannung und hohen Austrittstendenz von N₂ verliert das Primäraddukt N₂ [7] unter Bildung des Dimethyl-4a,8a-methanophthalazindicarboxylats (**3**).

¹⁾ Dissertation, Universität Heidelberg, 1987.



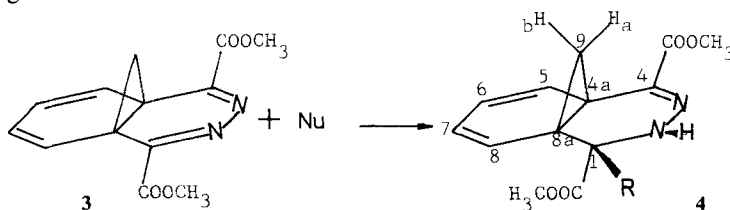
Verbindung **3** kann unter Ar-Atmosphäre, Licht und Feuchtigkeitsausschluss monatelang aufbewahrt werden. Dagegen blieben die Versuche, das *Diels-Alder*-Addukt durch Valenzisomerisierung in das Diazaannulen-System zu überführen, bisher erfolglos.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** findet man für $\text{H}_a\text{-C}(9)$ und $\text{H}_b\text{-C}(9)$ ein *AB*-System bei $\delta = 0,66$ bzw. $0,79$ ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von $J = 6,8$ Hz. Die CH_3 -Protonen treten bei $\delta = 4,04$ ppm als *s* auf. Die restlichen Protonen erscheinen bei $\delta = 6,80$ ppm ($\text{H-C}(6/7)$) und bei $\delta = 7,42$ ppm ($\text{H-C}(5/8)$) als *m*. Die Lage des *AA'*, *BB'*-Systems bei $\delta = 7,11$ ppm (Zentrum) in einem für aromatische Protonen charakteristischen Absorptionsbereich ist wahrscheinlich auf die stark elektronenziehenden CH_3OCO -Gruppen und die elektronegativen N-Atome zurückzuführen [8]. Das Vorhandensein von einem *s* für die beiden CH_3OCO -Gruppen spricht für eine symmetrische Struktur von **3**. Neben der korrekten Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ findet man im MS den Molekular-Peak (M^+) bei 260 (12), ($M^+ - \text{CH}_3$) bei 245 (3) sowie das für solche Systeme charakteristische Fragment ($M^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$) bei 201 (100).

Das IR-Spektrum der Verbindung **3** in CH_2Cl_2 (aufgenommen als Film) zeigt nur eine ($\text{C}=\text{D}$)-Valenzschwingung bei 1730 cm^{-1} , hingegen waren im IR-Spektrum (aufgenommen als KBr-Pressling) zwei ($\text{C}=\text{D}$)-Valenzschwingungen bei 1740 und 1710 cm^{-1} zu beobachten, was auf die Empfindlichkeit von **3** gegenüber Basen und Luftfeuchtigkeit hindeutet.

Verbindung **3** reagiert mit verschiedenen Nucleophilen schon bei Raumtemperatur unter Anlagerung an die ($\text{C}=\text{N}$)-Bindung [9]. So reagiert **3** mit EtOH, *i*-PrOH und Hydraziden wie *tert*-Butyl-hydrazinformat, Methyl-hydrazinformat und (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin zu den bisher in der Literatur unbekanntenen überbrückten Phthalazin-Derivaten des Strukturtyps **4**. Ausführliche NOE-Messungen von **4a** klärten die bis jetzt unbekanntene Konfiguration von **4a** an C(1) und C(2). Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die angenommene Struktur. Eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen ist in *Tab. 1* angegeben.

Tab. 1. Reaktionen von **3** mit verschiedenen Nucleophilen



Nu	Produkt	R	Aubeute [%]	Schmp. [°C]
MeOH	4a	CH_3O	95	160–162
EtOH	4b	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	70	148–150
<i>i</i> -PrOH	4c	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	65	115 (Zers.)
NH_2NHCOO (<i>t</i> -Bu)	4d	<i>t</i> -BuOCONHNH	84	165
$\text{NH}_2\text{NHCOOMe}$	4e	$\text{CH}_3\text{OCONHNH}$	70	164
$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$	4f	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}$	65	165 (Zers.)

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (δ [ppm]) in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** und **4a–f**

	3	4a	4b	4c	4d	4e	4f
H–C(5)	7,42	6,94	6,93	6,97	7,0	6,99	7,01
H–C(6), H–C(7)	6,80	6,03	6,03	6,0	6,02	6,01	6,09
H–C(8)	7,42	6,43	6,44	6,49	6,47	6,38	6,09
H _a –C(9)	0,79	2,26	2,18	2,30	2,52	2,55	2,58
H _b –C(9)	0,66	0,35	0,35	0,30	0,35	0,34	0,36
<i>J</i> (H _a , H _b)	6,80	4,76	4,60	4,50	4,50	4,50	4,60

Die chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a–f** sind in *Tab. 2* zusammengestellt. Der Habitus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist bei allen sechs Verbindungen ähnlich, aus diesem Grund kann auf eine analoge Struktur geschlossen werden.

Wir danken der *BASF* Aktiengesellschaft, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. *W. Kramer* für die Durchführung der NOE-Messungen, Frau *G. Jost* und Herrn *G. Beutel* für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie für die Elementaranalysen, den Herren *H. Rudy* und *P. Weyrich* für die Anfertigung und Diskussion der UV-, IR- und Massenspektren, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Schmp.: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. *Reichert*, Wien. UV/VIS-Spektren: *DMR 4* der Fa. *Carl Zeiss*, Oberkochen. IR-Spektren: *Perkin-Elmer*-Gerät 325. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: *Bruker WM 250* (250 MHz für ^1H und 62,89 MHz für ^{13}C). MS: *MAT 311 A* der Fa. *Varian*, Bremen. Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. *Heraeus*, Hanau.

Dimethyl-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat (**3**). In einem Dreihals-Kolben, der zuvor durch Evakuieren und Erhitzen unter Ar von restlicher Luftfeuchtigkeit sowie Luft-O₂ befreit wurde, wurden 1 g (5 mmol) *Dimethyl-[1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat]* (**2**), gelöst in 50 ml H₂O-freiem Et₂O, und eine Lsg. von 0,6 g (6,7 mmol) *1H-Cyclopropabenzol* (**1**) in 50 ml H₂O-freiem Et₂O versetzt. Die Mischung wurde 16 h bei RT. gerührt, anschließend zur Vervollständigung der Reaktion 20 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lsg. fiel zunächst nichtumgesetztes **2** aus, das unter Ar über eine Umkehrfritte abgesaugt wurde. Aus der Mutterlösung schied sich anschließend **3** in Form orange-roter, säulenförmiger Kristalle ab. Die Kristalle wurden über eine Umkehrfritte unter Ar abgesaugt, mehrmals mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Verbindung **3** kann unter Ar, unter Licht- und Feuchtigkeitsschluss monatelang aufbewahrt werden): 1,2 g (92%), orange-rote säulenförmige Kristalle, Schmp. 80°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 440 (2,72), 320 (sh, 3,45), 274 (3,97), 238 (4,13). IR (KBr): 3020, 2960, 2900, 1740, 1710, 1440, 1395, 1330, 1230, 1155, 1100, 1070, 1020, 1000, 945, 920, 890, 815, 790, 780, 730, 700, 685, 630, 600, 500, 470, 410, 350, 330. IR (CH₂Cl₂): 3040, 2960, 2900, 1730, 1440, 1395, 1330, 1250, 1220, 1150, 1120, 1070, 1020, 950, 820, 800, 735, 700, 660, 600. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl₃): 0,66 (*d*, *J* = 6,8, H_b–C(9)); 0,79 (*d*, *J* = 6,8, H_a–C(9)); 4,04 (*s*, 2 CH₃O); 6,80 (*m*, H–C(6), H–C(7)); 7,42 (*m*, H–C(5), H–C(8)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl₃): 26,18 (*t*, C(9)); 53,44 (*q*, CH₃O); 79,05 (*s*, C(4a), C(8a)); 125,48 (*d*, C(5), C(8)); 126,94 (*dd*, C(6), C(7)); 154,39 (*s*, C(1), C(4)); 163,62 (*s*, CO). MS (100 eV, 80°): 261 (15, *M*⁺ + 1), 260 (100, *M*⁺), 245 (3), 230 (3), 229 (9), 228 (19), 219 (14), 202 (10), 201 (15), 200 (13), 187 (9), 186 (8), 144 (20), 143 (54), 142 (32), 141 (81), 130 (12), 129 (14), 117 (33), 116 (57), 115 (35), 114 (22), 102 (11), 90 (11), 89 (27), 88 (11), 86 (15), 84 (21), 64 (7), 63 (17), 62 (7), 59 (45), 51 (17), 49 (27), 44 (12). Anal. ber. für C₁₃H₁₂N₂O₄ (260,235): C 60,00, H 4,65, N 10,76; gef.: C 59,75, H 4,73, N 10,71.

Dimethyl-[1-ethoxy-1,2-dihydro-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat] (**4b**). Eine Lsg. von 400 mg (1,54 mmol) **3** in 3 ml H₂O-freiem EtOH wurde unter Ar bei RT. stehengelassen; nach kurzer Zeit schied sich ein schwach-gelber Feststoff ab. Nach 3 h Aufbewahren bei RT. wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit EtOH mehrmals gewaschen und über P₄O₁₀ im Exsiccator getrocknet: 329 mg (70%), gelbe Kristalle. Schmp. 148–150°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 268 (3,52). IR (KBr): 3320, 3060, 2990, 2945, 2900, 2860, 1750, 1720, 1610, 1475,

1440, 1395, 1340, 1320, 1275, 1260, 1240, 1210, 1180, 1150, 1115, 1085, 1070, 1040, 1020, 950, 940, 915, 900, 880, 810, 780, 765, 730, 710, 690, 650, 630, 605, 500, 490, 440, 370, 350, 310. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,35 (*d*, *J* = 4,6, H_b-C(9)); 1,08 (*t*, *J* = 7,0, CH₃); 2,18 (*d*, *J* = 4,6, H_a-C(9)); 2,97–3,28 (*m*, CH₂); 3,87 (*s*, CH₃OCO); 3,90 (*s*, CH₃OCO); 5,99–6,07 (*m*, H-C(6), H-C(7)); 6,40–6,48 (*m*, H-C(8)); 6,84 (*br. s*, NH); 6,90–6,97 (*m*, H-C(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 12,75 (*q*, CH₃CH₂); 15,00 (*q*, C(9)); 29,08 (*s*, C(4a) oder C(8a)); 37,93 (*s*, C(8a) oder C(4a)); 52,37 (*q*, CH₃OCO); 53,15 (*q*, CH₃OCO); 59,41 (*t*, CH₃CH₂); 82,61 (*s*, C(1)); 120,69 (*dd*, C(6) oder C(7)); 120,82 (*dd*, C(7) oder C(6)); 124,37 (*d*, C(5) oder C(8)); 125,73 (*d*, C(8) oder C(5)); 138,07 (*s*, C(4)); 163,69 (*s*, CO); 168,05 (*s*, CO). MS (100 eV, 110°): 307 (0,1, M⁺ + 1), 306 (1,3, M⁺), 275 (2), 261 (11), 249 (2), 248 (13), 247 (100), 246 (3), 220 (5), 219 (24), 217 (9), 189 (9), 188 (3), 187 (23), 159 (12), 158 (5), 157 (3), 143 (4), 141 (3), 132 (4), 131 (9), 130 (7), 129 (6), 118 (4), 117 (5), 116 (19), 115 (6), 104 (5), 103 (7), 102 (7), 91 (5), 90 (6), 89 (12), 77 (7), 76 (3), 63 (5), 59 (18), 51 (4), 45 (4), 44 (3). Anal. ber. für C₁₅H₁₈N₂O₅ (306,304): C 58,82, H 5,92, N 9,14; gef.: C 58,67, H 5,91, N 9,10.

Dimethyl-[1,2-dihydro-1-methoxy-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat] (4a). Zu einer Lsg. von 400 mg (1,53 mmol) **3** unter Ar in 10 ml H₂O-freiem Et₂O wurden 2 ml H₂O-freies MeOH gegeben; nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Kristalle ab, die nach 2 h Stehenlassen bei RT. abgesaugt und mehrmals MeOH gewaschen wurden: 410 mg (91%), gelbe Kristalle. Schmp. 160–162°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 266 (3,95). IR (KBr): 3320, 3100, 3060, 3000, 2960, 2840, 1750, 1715, 1610, 1480, 1440, 1400, 1320, 1280, 1260, 1240, 1220, 1190, 1180, 1150, 1110, 1100, 1075, 1060, 1030, 985, 945, 930, 920, 900, 820, 800, 780, 765, 725, 700, 685, 650, 620, 590, 500, 470, 440, 420, 390, 360, 320, 300. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,35 (*d*, *J* = 4,76, H_b-C(9)); 2,26 (*d*, *J* = 4,76, H_a-C(9)); 3,03 (*s*, CH₃O); 3,87 (*s*, CH₃OCO); 3,92 (*s*, CH₃OCO); 5,99–6,08 (*m*, H-C(6), H-C(7)); 6,37–6,48 (*m*, H-C(8)); 6,90–6,98 (*m*, H-C(5)); 7,01 (*s*, NH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,03 (*q*, C(9)); 29,04 (*s*, C(4a)); 39,23 (*s*, C(8a)); 51,35 (*q*, CH₃); 52,44 (*q*, CH₃); 53,31 (*q*, CH₃); 82,96 (*s*, C(1)); 120,79 (*dd*, C(6)); 120,96 (*dd*, C(7)); 124,52 (*d*, C(8)); 125,33 (*d*, C(5)); 138,90 (*s*, C(4)); 163,64 (*s*, CO); 167,87 (*s*, CO). MS (100 eV, 96°): 293 (0,03, M⁺), 292 (0,07, M⁺), 261 (7, M⁺ - OCH₃), 234 (15), 233 (84, M⁺ - CO₂CH₃), 232 (32), 217 (11), 189 (9), 173 (12), 159 (9), 158 (12), 157 (11), 145 (10), 144 (10), 143 (11), 131 (13), 130 (20), 129 (16), 116 (56), 115 (28), 103 (20), 102 (22), 91 (16), 89 (50), 88 (15), 77 (26), 63 (31), 59 (100). Anal. ber. für C₁₄H₁₆N₂O₅ (292,277): C 57,53, H 5,52, N 9,58; gef.: C 57,42, H 5,50, N 9,45.

Dimethyl-[1,2-dihydro-1-isopropoxy-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat] (4c). Verbindung **3** (400 mg, 1,54 mmol) wurde in 3 ml *i*-PrOH gelöst, nach kurzer Zeit schieden sich weisse Kristalle ab und nach 3 h Aufbewahren bei RT. wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und mehrmals mit *i*-PrOH gewaschen, über P₄O₁₀ im Exsiccator getrocknet: 318 mg (65%), weisse Kristalle. Schmp. 115° (Zers.). IR (KBr): 3260, 3070, 2980, 2960, 1745, 1720, 1600, 1485, 1435, 1300, 1270, 1250, 1218, 1118, 1075, 1020, 970, 840, 810, 800, 730, 700. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 0,29 (*d*, *J* = 4,4, H_b-C(9)); 0,99 (*d*, *J* = 6,2, CH₃); 1,01 (*d*, *J* = 6,2, CH₃); 2,30 (*d*, ²*J* = 4,4, H_a-C(9)); 3,55 (*m*, (CH₃)₂CH); 3,86 (*s*, CH₃OCO); 3,89 (*s*, CH₃OCO); 5,85–6,1 (*m*, H-C(6), H-C(6)); 6,46 (*m*, H-C(8)); 6,80–7,1 (*m*, H-C(5), NH). MS (100 eV, 80°): 261 (61, M⁺ - C₃H₇O), 220 (23), 219 (100), 218 (23), 187 (31), 162 (6), 159 (26), 158 (20), 143 (11), 142 (8), 141 (13), 131 (24), 130 (23), 129 (14), 117 (16), 116 (49), 115 (16), 104 (10), 103 (15), 102 (16), 91 (11), 90 (12), 89 (26), 77 (13), 59 (60), 45 (43), 43 (44), 41 (19). Anal. ber. für C₁₆H₂₀N₂O₅ (320,331): C 60,00, H 6,29, N 8,74; gef.: C 59,89, H 6,17, N 8,69.

Dimethyl-[1-N'-(tert-butoxycarbonyl)hydrazino]-1,2-dihydro-4,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat (4d). Zu einer Lsg. von 500 mg (1,9 mmol) **3** in 3 ml H₂O-freiem Dioxan unter Ar wurden 300 mg (2,27 mmol) *tert*-Butyl-hydrazinoformat, gelöst in 3 ml H₂O-freiem Dioxan, gegeben. Die Mischung wurde 12 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde im Kühlschrank aufbewahrt, die gebildeten Kristalle abgesaugt und mehrmals mit H₂O-freiem Et₂O gewaschen: 630 mg (84%), weisse Kristalle. Schmp. 165°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 314 (3,34), 266 (3,94). IR (KBr): 3350, 3280, 2980, 1745, 1725, 1590, 1545, 1450, 1435, 1390, 1370, 1360, 1310, 1295, 1250, 1215, 1150, 1070, 1050, 1040, 1020, 990, 950, 900, 850, 810, 700, 650. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,35 (*d*, *J* = 4,5, H_b-C(9)); 1,42 (*s*, *t*-Bu); 2,52 (*d*, *J* = 4,5, H_a-C(9)); 3,84 (*s*, CH₃OCO); 3,88 (*s*, CH₃OCO); 4,67 (*br. s*, NH); 5,87 (*d*, *J* = 4,5, NH); 5,94–6,09 (*m*, H-C(6), H-C(7)); 6,47 (*d*, *J* = 10, H-C(8)); 6,87 (*s*, NH); 7,0 (*rd*, *J* = 10, H-C(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,59 (*q*, C(9)); 28,19 (*q*, (C₂H₅)₃C); 28,52 (*s*, C(4a)); 40,05 (*s*, C(8a)); 52,23 (*q*, CH₃O); 53,23 (*q*, CH₃O); 71,76 (*s*, (C₂H₅)₃C); 81,26 (*s*, C(1)); 120,17 (*dd*, C(6)); 121,72 (*dd*, C(7)); 124,69 (*d*, C(5)); 125,64 (*d*, C(8)); 139,19 (*s*, C(4)); 156,66 (*s*, CONH); 163,81 (*s*, CO); 168,34 (*s*, CO). MS (100 eV, 130°): 319 (0,4, M⁺ - OC₄H₉), 318 (0,15), 287 (0,4), 286 (0,3), 278 (0,24), 277 (1,3), 276 (2,1), 275 (1,1), 274 (0,4), 273 (0,15), 262 (5,6), 261 (30,3), 260 (40,5), 259 (4), 216 (6), 215 (6), 184 (5,4), 169 (5,2), 157 (11,3), 156 (14), 155 (5,5), 144 (4,7), 143 (7,9), 142 (10,7), 141 (9,9), 131 (4,9), 130 (17,4), 129 (19,7), 128 (13,3), 127 (6,9), 117 (9,1), 116 (37,8), 115 (38,3), 114 (11,2), 103 (8), 102 (9,3), 101 (6,7), 91 (4), 90 (7,3), 89 (14,6), 88 (8,8), 77 (7,5), 76 (5,8), 75 (5), 65 (4), 63 (6,4), 60 (6,4), 59 (100), 58 (21,9), 57 (73,8), 56 (10,7), 55 (4,2), 51 (5). Anal. ber. für C₁₈H₂₄N₄O₆ (392,384): C 55,10, H 6,17, N 14,27; gef.: C 54,83, H 6,24, N 14,29.

Dimethyl-1,2-dihydro-1-[N-(methoxycarbonyl)hydrazino]-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat (**4e**).
Zu einer Lsg. von 400 mg (1,53 mmol) **3** in 3 ml H₂O-freiem Dioxan wurden unter Ar 139 mg (1,53 mmol) Methyl-hydrazinformat, gelöst in 3 ml H₂O-freiem Dioxan, gegeben; die Lsg. wurde bei RT. 6 h gerührt, der gebildete weisse Feststoff abgesaugt, aus H₂O-freiem Dioxan umkristallisiert und unter Ölpumpenvakuum im Exsiccator getrocknet: 380 mg (70%), weisse Kristalle. Schmp. 164°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 268 (3,96). IR (KBr): 3360, 3320, 3280, 3260, 3100, 3010, 2960, 2870, 1755, 1730, 1590, 1570, 1500, 1460, 1435, 1395, 1290, 1250, 1215, 1200, 1175, 1150, 1120, 1075, 1045, 1010, 935, 910, 890, 870, 800, 780, 755, 720, 705, 660, 630, 610, 500. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,34 (*d*, *J* = 4,5, H_b-C(9)); 2,55 (*d*, *J* = 4,5, H_a-C(9)); 3,66 (*s*, CH₃OCONH); 3,85 (*s*, CH₃OCO); 3,90 (*s*); 4,66 (*br. s.*, NH); 5,94–6,08 (*m*, H-C(6), H-C(7)); 6,21 (*d*, *J* = 4,5, NH); 6,38, (*br. d.*, *J* = 9,5, H-C(8)); 6,97–7,0 (*td*, *J* = 9,5, H-C(5)); 7,05 (*s*, NH). MS (100 eV, 110°): 306 (1,1, M⁺ - CO₂), 291 (2,3), 276 (1,5), 274 (1), 263 (1,7), 262 (11,7), 261 (69), 260 (12,3), 259 (1,9), 244 (1,3), 233 (2,5), 232 (1,5), 231 (1,3), 230 (1,3), 229 (5,7), 228 (1,9), 217 (2,5), 216 (11,4), 201 (4,9), 197 (6,6), 188 (4,7), 185 (4,9), 184 (7,2), 169 (7,8), 158 (5,3), 157 (16), 156 (14,8), 155 (4,5), 145 (5), 144 (5), 143 (10,4), 142 (12,5), 141 (11,2), 131 (7,6), 130 (29,9), 129 (18,9), 128 (17,8), 127 (5,5), 118 (4), 117 (12,7), 116 (66,7), 115 (26), 114 (9,5), 104 (5,9), 103 (12,9), 102 (12), 101 (8,5), 91 (8,7), 90 (11,9), 89 (26), 88 (5,9), 84 (5,9), 77 (13,5), 76 (6,6), 75 (7,6), 65 (6,4), 64 (4), 63 (8,3), 60 (4,9), 59 (100), 58 (98), 52 (4,4), 51 (8,7). Anal. ber. für C₁₅H₁₈N₄O₆ (350,303): C 51,43, H 5,18, N 15,99; gef.: C 51,43, H 5,13, N 16,15.

Dimethyl-1-[N'-(2,4-dinitrophenyl)hydrazino]-1,2-dihydro-4a,8a-methanophthalazin-1,4-dicarboxylat (**4f**).
Zu einer Lsg. von 700 mg (2,67 mmol) **3** in 10 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ wurden 1,2 g (6,1 mmol) (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin in 60 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ gegeben. Die Lsg. wurde 40 h bei RT. gerührt und filtriert, das Lsgm. i. V. eingedampft und bei RT. stehengelassen, **4f** fiel als gelbe Kristalle aus, Umkristallisation aus CH₂Cl₂ lieferte 800 mg (65%) gelbe Kristalle. Schmp. 165° (Zers.). IR (KBr): 3345, 3290, 2960, 1730, 1720, 1620, 1590, 1520, 1340, 1315, 1275, 1140, 1065, 830, 730. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,36 (*d*, *J* = 4,6, H_b-C(9)); 2,58 (*d*, ²*J* = 4,6, H_a-C(9)); 3,88 (*s*, CH₃OCO); 3,97 (*s*, CH₃OCO); 4,55 (*s*, NH); 6,0–6,17 (*m*, H-C(6), H-C(7), H-C(8)); 6,83 (*s*, NH); 7,01 (*d*, *J* = 9,8, H-C(5)); 7,48 (*d*, *J* = 9,5, H-C(6)); 8,18 (*dd*, *J* = 9,8, 3,2, H-C(5)); 9,01 (*d*, *J* = 2,6, H-C(3)); 9,30 (*s*, NH). MS (100 eV, 200°): 459 (1, M⁺ + 1), 458 (7, M⁺), 441 (1), 382 (2), 350 (3), 339 (1), 322 (3), 276 (22), 261 (11), 260 (64), 229 (11), 216 (14), 201 (10), 200 (15), 198 (23), 183 (16), 156 (16), 143 (22), 142 (34), 141 (100), 130 (12), 129 (18), 116 (42), 115 (39), 114 (27), 79 (79), 78 (68), 77 (37), 76 (42), 75 (42), 64 (25), 63 (47), 59 (69), 52 (56), 51 (92), 50 (32), 42 (30). Anal. ber. für C₁₉H₁₈N₆O₈: 458,1186; gef.: 458,1186 (MS).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Halton, *Chem. Rev.* **1972**, 73, 113.
- [2] E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3625.
- [3] R. Okazaki, M. Oaka, N. Tokiton, N. Inamoto, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 180.
- [4] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773; *ibid. Int. Ed.* **1980**, 92, 779.
- [5] J. E. Martin, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1040.
- [6] S. Korte, Dissertation, Universität Köln, 1969.
- [7] J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1435.
- [8] R. Neidlein, L. Tadessse, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3862.
- [9] A. Albert, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 913; *ibid. Int. Ed.* **1967**, 6, 919.