

N. Rieber und H. Böhm

Ammoniaklaboratorium, BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen, West Germany

Eingegangen am April 27, 1980

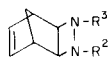
Die Umsetzung von 3.4-Diazatricyclononadien **1** und 3.4-Diazatricyclononen-Derivaten **2-4** mit 1.3-dipolaren Agentien führt zu wachstumsregulierenden tetracyclischen Triazolinen **5-8**, Isoxazolinolen **15-17**, Pyrazolinen **18-22** und weiteren Abwandlungsprodukten **9-14** bzw. **23**.

*J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1 (1981).

Das 1969 synthetisierte 3.4-Diazatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3.7-dien **1** und seine Synthesestufen, die 3.4-Diazatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-7-en-Derivate **2-4** (2), fanden bisher nur theoretisches Interesse. Dies ist erstaunlich, da die gespannten Norbornen-Doppelbindungen von **1-4** vielseitige Reaktionsmöglichkeiten bieten.

Wir untersuchten einige dieser Reaktionsmöglichkeiten und gelangten durch Umsetzungen von **1-4** mit 1.3-dipolaren Agentien zu neuen heterocyclischen Verbindungsgruppen mit wachstumregulierenden Eigenschaften (3).

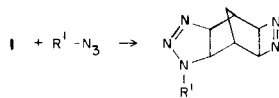
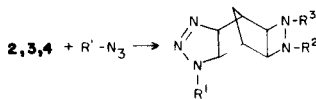
Über ein Teil der durchgeführten Reaktionen wird im folgenden berichtet.

**1**

**2:** R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = -COOCH<sub>3</sub>  
**3:** R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = -COOCH<sub>3</sub>  
**4:** R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

### 1. Umsetzungen mit Aziden.

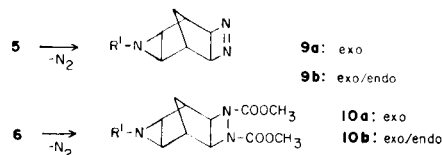
Aliphatische, aromatische und heteroaromatische Azide addieren sich entsprechend der Reaktion von Phenylazid mit Norbornen (4) an **1-4**. Bei der Umsetzung in Toluol, Ether oder Methylchlorid bei 30-80° entstehen die Triazoline **5-8** in exo-Konfiguration mit Ausbeuten von 70-97% (Tabelle 1 und 2).

**5**

**6:** R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = -COOCH<sub>3</sub>  
**7:** R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, -COOCH<sub>3</sub>  
 (Isomerengemische)  
**8:** R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H

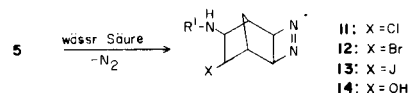
Durch N<sub>2</sub>-Eliminierung lassen sich die Triazoline **5** und **6** in die Aziridine **9a** und **10a** überführen. Die Reaktion verläuft in inerten Lösungsmitteln unter Zusatz katalytischer Mengen Säuren (Trifluoressigsäure, Schwefelsäure u.a.) bei 25-80° mit Ausbeuten von 50-95%. Dabei bilden sich überwiegend die exo-Derivate (Tabelle 3).

Bei der Umsetzung von **1** und **2** mit einigen aromatischen und heteroaromatischen Aziden, die stark elektronenziehende bzw. saure Substituenten enthalten, oder mit Sulfonylaziden können die Triazoline nicht isoliert werden, es entstehen unter den Reaktionsbedingungen die Azidirin-Derivate **9b** und **10b** als exo/endo-Gemische (Tabelle 4).



Die Triazoline **5** bieten Möglichkeiten zu weiteren Reaktionen.

In wässrigen Halogenwasserstoffsäuren oder Schwefelsäure entstehen bei 40-100° die entsprechenden 1.2-Aminohalogen- oder 1.2-Aminohydroxy-Derivate **11-14** mit Ausbeuten von 40-90% (Tabelle 5).



### 2. Umsetzungen mit Nitriloxiden.

Durch Umsetzung von **1-3** mit in situ erzeugten Nitriloxiden (5) bei 0-40° erhält man die tetracyclischen Isoxazolin-Derivate **15-17** in Ausbeuten von 50-90% (Tabelle 6).

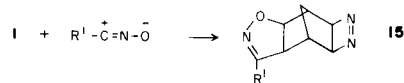
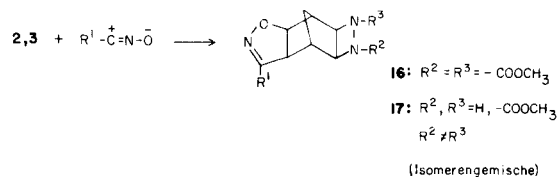
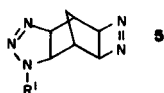
**15**

Tabelle 1

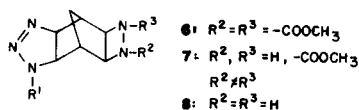


R <sup>1</sup>	Fp. °C	Lösungs- mittel	Temp. °C	Zeit Stdn.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
n-Propyl	56	Toluol	80	8	82	58.5	58.8	7.4	7.2	34.1	33.9
Cyclohexyl	100 Zers.	Toluol	60	10	71	63.6	63.3	7.8	7.9	28.5	28.3
n-Dodecyl	63	Toluol	80	30	76	68.9	68.6	10.0	10.2	21.1	19.8
Methoxycarbonylmethyl	76	Ether	36	144	90	51.0	51.1	5.6	5.3	29.8	29.5
Cyanomethyl	94 Zers.	Toluol	70	5	88	53.4	53.2	5.0	5.2	41.6	41.3
1-Pyrrolidylethyl	76	Toluol	80	6	73	60.0	59.9	7.7	7.5	32.3	32.5
1-Piperidylethyl	62	Toluol	80	5	90	61.3	61.5	8.1	8.0	30.6	30.7
Diisopropylaminoethyl	54	Toluol	80	6	77	62.0	61.9	9.0	9.4	28.9	28.6
Diethylaminopropyl	16	Toluol	80	5	70	60.8	60.5	8.8	9.0	30.4	30.1
Phenyl	149 Zers.	Toluol	80	7	84	65.2	65.0	5.5	5.1	29.3	29.0
4-Bromphenyl	197 Zers.	Toluol	80	10	95	49.1	48.9	3.8	3.5	22.0	21.8
4-Chlorphenyl	193 Zers.	Toluol	80	12	95	57.0	56.8	4.4	4.2	25.6	25.2
2-Chlorphenyl	120 Zers.	Toluol	80	16	97	57.0	57.1	4.4	4.5	25.6	25.5
3-Chlorphenyl	152 Zers.	Toluol	80	12	88	57.0	57.0	4.4	4.3	25.6	25.2
2.4-Dichlorphenyl	173 Zers.	Toluol	80	24	71	50.7	50.5	3.6	3.5	22.7	22.9
2.5-Dichlorphenyl	127 Zers.	Toluol	80	5	70	50.7	50.9	3.6	3.2	22.7	22.3
2.3-Dichlorphenyl	78	Toluol	80	4	72	50.7	50.7	3.6	3.9	22.7	22.5
3.5-Dichlorphenyl	175 Zers.	Toluol	80	5	70	50.7	50.4	3.6	3.5	22.7	22.5
3.4-Dichlorphenyl	164 Zers.	Toluol	80	6	90	50.7	50.5	3.6	4.0	22.7	22.6
2.4.5-Trichlorphenyl	181 Zers.	Toluol	80	24	71	45.6	45.8	2.9	2.7	20.4	20.0
2-Chlor-4-nitrophenyl	141 Zers.	Toluol	80	3	78	49.0	49.3	3.5	3.3	26.4	26.1
2-Chlor-5-nitrophenyl	186 Zers.	Toluol	80	4	86	49.0	49.2	3.5	3.7	26.4	26.8
4-Chlor-3-nitrophenyl	164 Zers.	Toluol	80	4	79	49.0	48.9	3.5	3.8	26.4	26.0
2-Chlor-5-trifluormethylphenyl	152 Zers.	Toluol	80	24	86	49.2	49.4	3.3	3.0	20.5	20.1
3-Chlor-4-methoxyphenyl	168 Zers.	Toluol	80	4	70	55.3	55.1	4.7	4.9	23.1	22.7
4-Chlor-2.5-dimethoxyphenyl	136 Zers.	Toluol	80	5	93	54.0	53.9	4.8	5.1	21.0	20.6
4-Fluorphenyl	156 Zers.	Toluol	80	5	90	60.7	60.5	4.7	5.0	27.2	27.0
2-Nitrophenyl	168 Zers.	Toluol	50	13	72	54.9	55.0	4.3	4.5	29.6	29.8
3-Nitrophenyl	193 Zers.	Toluol	80	5	84	54.9	55.3	4.3	3.9	29.6	29.4
4-Nitrophenyl	192 Zers.	Toluol	80	5	90	54.9	54.7	4.3	4.2	29.6	29.6
2-Methylphenyl	105 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	72	73	66.4	66.6	6.0	6.3	27.7	27.9
3-Methylphenyl	151 Zers.	Toluol	80	13	91	66.4	66.2	6.0	5.7	27.7	28.0
4-Methylphenyl	159 Zers.	Toluol	80	24	90	66.4	66.7	6.0	5.9	27.7	27.5
3-Isopropylphenyl	127 Zers.	Toluol	80	4	80	68.3	68.1	6.8	6.7	24.9	24.7
4-Isopropylphenyl	168 Zers.	Toluol	80	5	83	68.3	68.4	6.8	6.4	24.9	24.5
4-Methoxyphenyl	153 Zers.	Toluol	80	7	90	62.5	62.5	5.6	5.3	26.0	26.4
4-Hydroxycarbonylphenyl	182 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	72	94	59.4	59.8	4.6	4.4	24.7	24.5
4-Ethoxycarbonylphenyl	187 Zers.	Toluol	80	10	82	61.7	61.3	5.5	5.8	22.5	22.3
4-Diethylaminophenyl	123 Zers.	Toluol	30	96	93	65.8	65.7	7.2	7.0	27.0	26.7
2-Hydroximethylphenyl	143 Zers.	Toluol	80	6	80	62.4	62.6	5.6	5.3	26.0	26.0
3-Tetrafluoroethoxyphenyl	113 Zers.	Toluol	80	9	79	50.7	51.0	3.7	4.0	19.7	20.0
4-Chlor-2-methylphenyl	162 Zers.	Toluol	80	30	70	58.4	58.1	4.9	5.0	24.3	24.1
2-Methoxy-5-methylphenyl	129 Zers.	Toluol	80	5	91	63.6	63.8	6.1	5.9	24.7	24.5
2-Hydroxi-5-methylphenyl	131 Zers.	Toluol	80	96	71	62.4	62.5	5.6	5.3	26.0	25.8
2-Benzoylphenyl	182 Zers.	Toluol	80	5	78	69.9	70.0	5.0	4.7	20.4	20.0
2.5-Diethoxy-4-benzoylaminophenyl	196 Zers.	Toluol	80	5	70	64.6	64.3	5.8	6.0	18.8	18.6
1-Naphthyl	159 Zers.	Toluol	50	8	75	70.6	70.3	5.2	5.4	24.2	24.4
Benzyl	100 Zers.	Toluol	80	7	96	66.4	66.7	6.0	6.3	27.6	27.3
4-Chlorbenzyl	88	Toluol	80	30	88	58.4	58.5	4.9	5.2	24.3	24.1
1-Naphthylmethyl	144 Zers.	Toluol	80	36	80	71.2	71.4	5.7	5.3	23.0	22.8
4-Pyridyl	184 Zers.	Toluol	80	10	70	60.0	59.8	5.0	5.4	35.0	34.7
2-Thiazolyl	136 Zers.	Toluol	80	5	73	48.8	48.5	4.1	4.4	34.1	33.8
1-Phenyl-5-pyrazolyl	132 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	96	71	62.9	62.6	5.0	4.7	32.1	32.0
1-Cyclohexyl-5-pyrazolyl	138 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	182	70	61.9	62.0	6.4	6.3	31.6	31.7
1-Benzyl-5-pyrazolyl	112 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	240	79	63.9	63.5	5.4	5.2	30.7	30.3
3-Indazolyl	183 Zers.	Toluol	80	3	93	60.2	60.1	4.7	4.9	35.1	35.4
5-Benzisothiazolyl	188 Zers.	Toluol	80	4	72	56.7	56.9	4.1	4.2	28.4	28.2
4-Phenylazophenyl	216 Zers.	Toluol	80	24	85	66.5	66.8	5.0	5.4	28.5	28.1

Tabelle 1 Fortsetzung

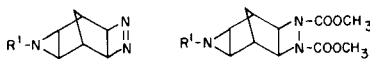
R <sup>1</sup>	Fp. °C	Lösungs- mittel	Temp. °C	Zeit Std.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
	170 Zers.	Toluol	80	10	80	54.0	54.3	4.0	4.2	27.5	27.1
	159 Zers.	Toluol	80	10	72	54.0	53.8	4.0	3.9	27.5	27.4
	164 Zers.	Toluol	80	6	70	60.7	60.9	4.8	5.0	24.9	25.0
	199 Zers.	Toluol	80	96	80	51.0	51.4	3.4	3.5	21.3	21.4
	191 Zers.	Toluol	40	20	83	47.7	47.4	4.7	4.8	37.1	36.9
	155 Zers.	Toluol	40	14	71	52.6	52.8	4.1	4.4	24.5	24.1
	60	Toluol	80	20	91	53.9	53.5	6.8	6.4	39.3	39.5
	183 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /DMF	40	96	72	65.8	65.4	4.5	4.3	25.5	25.1
	220 Zers.	Toluol	80	6	84	65.2	65.5	4.7	4.9	21.7	21.5
	175 Zers.	Ether	35	48	89	65.8	65.9	4.5	4.4	25.5	25.1
	147 Zers.	Dioxan	60	7	70	65.8	65.5	4.5	4.7	25.5	25.8

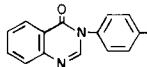
Tabelle 2



R <sup>1</sup>	Fp. °C	Lösungs- mittel	Temp. °C	Zeit Std.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
6, n-Propyl	86	Toluol	80	40	75	52.0	51.8	6.5	6.3	21.6	21.4
6, Methoxycarbonylmethyl	169 Zers.	Toluol	80	24	76	47.6	47.3	5.4	5.1	19.8	19.4
6, Phenyl	157 Zers.	Toluol	80	10	92	57.1	57.4	5.3	5.5	19.6	19.9
6, 4-Bromphenyl	218 Zers.	Toluol	80	24	78	46.8	46.5	4.2	4.6	16.0	16.4
7, 4-Bromphenyl	164 Zers.	Toluol	80	5	95	47.6	47.5	4.3	4.4	18.5	18.3
8, 4-Bromphenyl	129 Zers.	Toluol	25	24	70	48.7	48.7	4.4	4.2	21.8	21.5
6, 4-Chlorphenyl	212 Zers.	Toluol	80	24	84	52.1	51.8	4.6	4.9	17.8	17.6
7, 4-Chlorphenyl	138 Zers.	Toluol	80	8	71	53.9	54.0	4.8	4.7	21.0	21.1
8, 4-Chlorphenyl	135 Zers.	Toluol	25	16	74	56.6	56.6	5.1	5.0	25.4	25.0
6, 2-Chlorphenyl	88	Toluol	80	48	83	52.1	52.4	4.6	4.3	17.9	17.5
6, 2-Nitrophenyl	180 Zers.	Toluol	80	20	70	50.7	50.4	4.5	4.8	20.9	20.8
6, 3-Nitrophenyl	206 Zers.	Toluol	80	20	78	50.7	50.9	4.5	4.4	20.9	20.5
6, 4-Nitrophenyl	197 Zers.	Toluol	80	18	82	50.7	50.3	4.5	4.4	20.9	21.0
6, 2-Methylphenyl	163 Zers.	Toluol	80	22	84	58.2	58.1	5.7	5.5	18.8	18.5
6, 3-Methylphenyl	158 Zers.	Toluol	80	22	93	58.2	58.6	5.7	5.3	18.8	18.4
6, 4-Methylphenyl	221 Zers.	Toluol	80	24	81	58.2	57.8	5.7	5.9	18.8	18.6
6, 4-Methoxyphenyl	219 Zers.	Toluol	80	24	80	55.8	55.4	5.5	5.3	18.1	17.8
8, 5-Benzisothiazolyl	94	Toluol	80	15	78	56.3	56.7	4.7	4.9	28.2	27.9
6, 3-Indazolyl	181 Zers.	Toluol	80	8	71	54.4	54.0	4.8	4.7	24.7	24.4

Tabelle 3

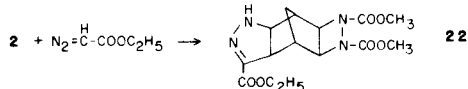
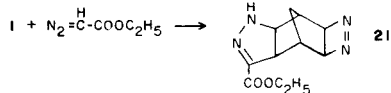
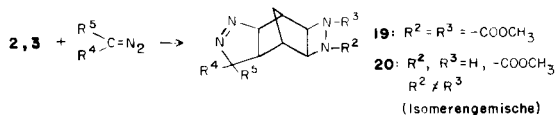
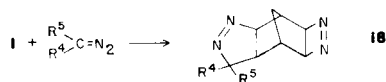
**9a (exo)****10a (exo)**

R <sup>1</sup>	Fp. °C (a)	Lösungsmittel/ Säure	Temp. °C	Zeit Std.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<b>9a</b> , Benzyl	66	Ether/HOAc	25	12	50	74.6	74.3	6.7	6.9	18.6	18.4
<b>10a</b> , Benzyl	140	Ether/HOAc	25	24	51	62.9	62.7	6.2	6.5	12.2	12.0
<b>10a</b> , Phenyl	187	Ether/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	24	86	62.0	62.1	5.8	5.4	12.7	12.6
<b>9a</b> , Phenyl	149 Zers.	Ether/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	24	80	73.9	73.7	6.2	6.2	19.9	19.5
<b>9a</b> , 4-Bromphenyl	195 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOH	25	5	95	53.8	53.8	4.2	4.3	14.5	14.3
<b>10a</b> , 4-Bromphenyl	170	Ether/HOAc	25	10	90	50.0	49.7	4.4	4.6	10.3	9.9
<b>10a</b> , 4-Chlorphenyl	168	Ether/HOAc	25	10	50	56.1	55.8	5.0	4.8	11.5	11.1
<b>9a</b> , 4-Chlorphenyl	140 Zers.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOH	25	2	70	63.5	63.3	4.9	5.3	17.1	16.7
<b>9a</b> , 4-Diethylaminophenyl	122 Zers.	Dioxan/CF <sub>3</sub> COOH	80	3	85	72.3	72.6	7.8	7.6	19.8	19.5
<b>10a</b> , 2-Chlorphenyl	197	Ether/HOAc	25	24	77	56.1	56.5	5.0	5.4	11.5	11.5
<b>10a</b> , 2-Methylphenyl	175	Ether/HOAc	25	24	97	62.9	63.0	6.2	6.5	12.2	12.0
<b>10a</b> , 3-Methylphenyl	190	Ether/HOAc	25	30	73	62.9	63.1	6.2	6.1	12.2	12.4
<b>10a</b> , 2-Nitrophenyl	78	Ether/HOAc	25	48	55	54.5	54.9	4.8	4.9	14.9	14.5
<b>10a</b> , 3-Nitrophenyl	258	Ether/HOAc	25	48	82	54.5	54.4	4.8	5.0	14.9	14.8
<b>9a</b> , 2-Hydroximethylphenyl	159 Zers.	Toluol/HOAc	80	4	80	69.7	69.3	6.3	6.3	17.4	17.1
<b>9a</b> , 3-Trifluormethylphenyl	169 Zers.	Ether/HOAc	25	4	69	60.2	60.5	4.3	4.2	15.0	15.3
<b>9a</b> , 3,4-Dichlorphenyl	194 Zers.	Ether/HOAc	25	4	95	55.7	55.9	3.9	3.7	15.0	15.1
<b>9a</b> , 2-Hydroxi-5-methylphenyl	179 Zers.	Dioxan/HOAc	80	4	50	69.9	70.0	5.8	5.6	17.5	17.5
<b>9a</b> , 1-Phenyl-5-pyrazolyl	126 Zers.	Dioxan/HOAc	80	4	90	69.3	69.7	5.5	5.3	25.2	25.4
<b>9a</b> , 2-Thiazolyl	146 Zers.	Ether/HOAc	25	4	80	55.0	55.0	4.6	4.8	25.7	25.6
<b>9a</b> , 2-Benzthiazolyl	110 Zers.	Ether/HOAc	25	10	50	62.7	62.6	4.5	4.7	20.9	21.0
<b>9a</b> , 5-Benzisothiazolyl	203 Zers.	Ether/HOAc	25	4	85	62.7	62.8	4.5	4.5	20.9	20.7
<b>9a</b> , 	212 Zers.	Ether/HOAc	25	8	72	70.9	70.7	4.8	4.4	19.7	19.3

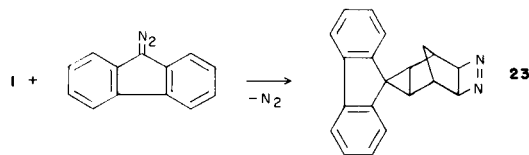
(a) aus Toluol/Ligroin

### 3. Umsetzungen mit Diazoverbindungen.

Aliphatische und aromatische Diazoverbindungen addieren sich ebenfalls an die gespannte Norbornen-Doppelbindung von **1-3** unter Bildung der 1-Pyrazoline **18-20** (Tabelle 7). Bei der Umsetzung mit Diazoessigsäureethylester entstehen die 2-Pyrazoline **21** und **22**. Die Reaktionen verlaufen in inerten Lösungsmitteln bei 20-80° mit Ausbeuten von 60-95%.



Das Pyrazolin-Derivat, das sich aus Diazofluoren und **1** intermediär bildet, zerfällt unter den Reaktionsbedingungen zum Cyclopropan **23**.



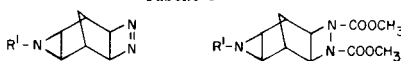
### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden in einer Büchi-Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte in Deuteriochloroform oder DMSO-d<sub>6</sub>/TMS mit einem 60 MHz-Gerät IM 360 von Varian (6). Die Zuordnung der Protonensignale bezieht sich auf die C-Numerierung des Diazotriacyclonadiens, **1**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der 3.4.5.9.10-Pentazatetracyclo[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]dodeca-3,9-diene **5** bzw. -dodeca-3-ene **6-8** und der 3.4.8-Triazatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]deca-3-ene **9b** bzw. -decane **10b**.

Äquimolare Mengen von **1** bzw. **2**, **3** oder **4** und organisches Azid werden als konzentrierte Lösungen in inerten Lösungsmitteln (Toluol, Ether, Methylchlorid u.a.) bis zur vollständigen Umsetzung auf 25-80° erwärmt. Durch Abfiltrieren und Waschen mit dem jeweiligen Lösungsmittel erhält man die Triazoline **5-8** oder die Aziridine **9b-10b** analysenrein (Tabelle 1, 2 und 4); <sup>1</sup>H-NMR von **5-8** (δ in ppm, Bereichsangaben); C-9: 0.8-1.2 (**5**), 1.2-2.2 (**6**), 1.2-2.7 (**7,8**) 2 AB-d; C-1, C-6: 2.4-3.3 2 bs; C-8: 3.0-4.2 AB-d; C-7: 4.2-4.8 AB-d; C-2, C-5: 4.2-5.0 bs; <sup>1</sup>H-NMR von **9b** und **10b** (δ in ppm, Bereichsangaben); C-9: 1.5-2.4 2 AB-d; C-1, C-6: 2.5-3.3 bs; C-7, C-8: 3.4-3.6 m; C-2, C-5: 4.2-4.8 bs.

Tabelle 4



R <sup>1</sup>	Fp. °C	Lösungs- mittel	9b (exo/endo)		10b (exo/endo)		C%		H%		N%	
			Temp. °C	Zeit Std.	Ausbeute % d. Th.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
9b, Methylsulfonyl	133 Zers.	Toluol	80	8	70	45.0	44.7	5.2	5.4	19.7	19.5	
10b, Methylsulfonyl	100	Toluol	75	12	70	43.5	43.4	5.1	5.0	12.7	12.8	
9b, Perfluorbutylsulfonyl	115 Zers.	Toluol	25	20	75	30.8	30.7	1.9	2.0	9.8	9.7	
9b, Oktylsulfonyl	96 Zers.	Toluol	80	8	78	57.8	57.5	8.1	7.9	13.5	13.1	
9b, Phenylsulfonyl	119 Zers.	Toluol	80	24	95	56.7	56.5	4.8	4.7	15.2	15.3	
10b, Phenylsulfonyl	146 Zers.	Toluol	80	36	83	51.9	51.7	4.8	4.4	10.7	10.3	
9b, 4-Chlorphenylsulfonyl	125 Zers.	Toluol	80	3	71	50.4	50.6	3.9	3.5	13.5	13.6	
9b, 4-Methylphenylsulfonyl	126 Zers.	Toluol	80	3	70	58.1	58.1	5.2	5.3	14.5	14.2	
9b, 2-Naphthylsulfonyl	135 Zers.	Toluol	80	24	70	62.7	62.3	4.6	4.3	12.9	13.0	
10b, 2-Naphthylsulfonyl	120	Toluol	80	12	70	56.8	56.9	4.8	4.9	9.5	9.1	
9b,		187 Zers.	Dioxan	80	30	85	50.3	50.7	4.2	4.6	16.7	16.9
9b,		255 Zers.	Dioxan	80	3	75	62.0	62.3	4.8	4.5	15.5	15.3
9b,		150 Zers. (b)	Dioxan	70	8	83	47.9	47.7	3.7	3.9	12.9	13.0
9b,		135 Zers. (b)	Dioxan	80	8	92	45.7	45.3	3.5	3.3	12.3	12.0
10b,		250 Zers. (b)	Dioxan	100	96	70	44.4	44.2	3.9	3.8	9.1	8.7
9b,		250 Zers. (b)	Dioxan	100	8	82	59.8	59.5	4.4	4.1	12.3	11.9
9b,		155 Zers.	Toluol	50	6	71	57.3	57.7	4.5	4.7	17.8	17.4
9b,		150 Zers.	Dioxan	80	16	70	53.7	53.6	3.5	3.3	22.4	22.1
9b,		92 Zers.	Dioxan	80	48	70	64.7	64.5	5.1	5.4	30.2	30.0

(a) aus Toluol/Ligroin, wen nicht anders angegeben. (b) aus DMF/Toluol.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der 3.4.8-Triazatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]deca-3-ene **9a** bzw. -decane **10a**:

Verbindung **5** oder **6** werden in inerten Lösungsmitteln (Ether, Dioxan, Toluol u.a.) unter Zusatz katalytischer Mengen Trifluoressig- bzw. Schwefelsäure gelöst oder suspendiert und 1-3 Stdn. auf 30-80° erwärmt. Nach teilweisem Einengen im Rotationsverdampfer filtriert man die Aziridin-Derivate **9a** oder **10a** ab und wäscht mit wenig Lösungsmittel nach (Tabelle 3); <sup>1</sup>H-NMR von **9a** und **10a** ( $\delta$  in ppm, Bereichsangaben); C-9: 0.6-2.0 2 AB-d; C-1, C-6: 2.5-3.3 bs; C-7, C-8: 1.6-3.3 bs; C-2, C-5: 4.2-4.8 bs.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der 7-Arylamino-8-halogen-3.4-diazatetracyclo[4.2.1.0<sup>2,3</sup>.0<sup>7,9</sup>]nona-3-ene **11-13** und der 7-Arylamino-8-hydroxi-3.4-diazatetracyclo[4.2.1.0<sup>2,3</sup>.0<sup>7,9</sup>]nona-3-ene **14**:

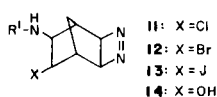
Verbindung **5** suspendiert man in 2-20 proz. Wäßriger Halogenwasserstoff- bzw. Schwefelsäure und erwärmt 1-3 Stdn. auf 50-100°. Verbindungen **11-14** werden durch Abfiltrieren und Extrahieren mit Methylenchlorid aus der wässrigen Phase erhalten (Tabelle 5); <sup>1</sup>H-NMR von **11-14** ( $\delta$  in ppm, Bereichsangaben); C-9: 1.0-1.9 2 AB-d; C-1, C-6: 2.2-3.0 bs und m; C-7, C-8: 2.5-3.5 und 3.8-4.5 m; C-2, C-5: 4.6-5.2 2 bs.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der 4.9.10-Triaza-3-oxatetracyclo[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]dodeca-4.9-diene **15** bzw. -dodeca-4-ene **16-17**:

Methode A:

Zu einer Lösung von **1** bzw. **2** oder **3** und Aldoxim in Methylenchlorid tropft man bei 0-25° unter Rühren äquimolare Mengen wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung. Die Isoxazoline **15-17** können aus der

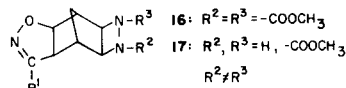
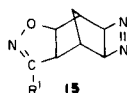
Tabelle 5



R <sup>1</sup>	Fp. °C (a)	wäßrige Säure (b)	Temp. °C	Zeit Stdn.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
11, 4-Chlorphenyl	158 Zers.	3.5 % HCl	100	3	81	55.3	55.6	4.7	4.5	14.9	14.7
12, 4-Chlorphenyl	185 Zers.	7.5 % HBr	100	3	86	47.8	47.9	4.0	4.3	12.9	12.8
14, 4-Chlorphenyl	216 Zers.	10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	3	50	59.2	59.6	5.4	5.3	15.9	15.5
11, 4-Bromphenyl	193 Zers.	3.5 % HCl	100	3	78	47.8	47.5	4.0	4.4	12.9	12.6
13, 4-Bromphenyl	183 Zers.	8.5 % HJ	60	3	90	37.3	37.4	3.1	3.0	10.0	9.8
14, 4-Bromphenyl	214 Zers.	10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	3	60	50.6	50.9	4.6	4.8	13.6	13.5
11, 4-Methylphenyl	143 Zers.	3 % HCl	100	3	63	64.2	63.8	6.2	6.3	16.0	15.9
12, 4-Methylphenyl	161 Zers.	10 % HBr	100	1	74	54.9	54.7	5.3	5.4	13.7	13.4
12, 3-Trifluormethylphenyl	148 Zers.	10% HBr	100	3	80	46.7	46.3	3.6	3.7	11.6	11.3
13, 3-Trifluormethylphenyl	146 Zers.	6 % HJ	40	3	87	41.2	41.0	3.2	3.3	10.3	10.2
11, 2-Thiazolyl	218 Zers.	3 % HCl	100	3	75	47.1	47.4	4.3	4.7	22.0	19.8
12, 2-Thiazolyl	215 Zers.	5 % HBr	100	3	80	40.1	40.5	3.7	3.5	18.7	18.5
13, 2-Thiazolyl	168 Zers.	7 % HJ	80	3	43	34.7	34.3	3.2	3.0	16.2	16.0
11, 5-Benzisothiazolyl	204 Zers.	3.5 % HCl	80	3	85	55.2	55.5	4.3	4.3	18.4	18.3
12, 5-Benzisothiazolyl	206 Zers.	2 % HBr	100	1	80	48.1	48.1	3.7	3.6	16.0	15.7

(a) aus Toluol/Ligroin. (b) Konzentration in Gew.-%.

Tabelle 6



R <sup>1</sup>	Fp. °C (a)	Methode A oder B	Temp. °C	Zeit Stdn.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
15, Methyl	98	A	5	1	80	61.0	60.8	6.3	6.5	23.7	23.4
16, Methyl	128	A	10	1	90	52.8	52.5	5.8	5.9	14.2	13.9
15, <i>t</i> -Butyl	132 Zers.	A	10	1	81	65.7	65.6	7.8	7.5	19.1	18.8
16, <i>t</i> -Butyl	140	A	10	1	80	56.9	56.6	6.9	6.7	12.5	12.1
15, Cyclohexyl	115 Zers.	A	0	1	72	68.5	68.3	7.8	7.9	17.1	16.7
15, Phenyl	173 Zers.	B (Ether)	25	10	77	70.3	70.7	5.5	5.8	17.6	17.3
15, 4-Bromphenyl	196 Zers.	B (Ether)	25	10	65	52.8	53.1	3.8	3.6	13.2	13.0
17, 4-Bromphenyl	141	B (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	25	3	60	50.8	51.0	4.3	4.2	11.1	11.0
15, 4-Chlorphenyl	185 Zers.	B (Ether)	25	10	73	61.4	61.8	4.4	4.0	15.3	15.5
15, 4-Methylphenyl	181 Zers.	B (Ether)	25	10	50	71.1	71.2	6.0	5.9	16.6	16.7
15, 4-Nitrophenyl	212 Zers.	B (Ether)	25	10	65	59.2	59.5	4.1	4.3	19.7	19.6
16, 4-Nitrophenyl	169	B (Ether)	25	10	72	53.7	53.6	4.5	4.6	13.9	14.0
17, 4-Nitrophenyl	167	B (Ether)	25	10	80	55.8	55.8	4.7	4.4	16.3	16.1
15, 4-Methoxyphenyl	160 Zers.	B (Ether)	25	10	60	66.9	67.0	5.6	5.3	15.6	15.4
15, 4-Dimethylaminophenyl	182 Zers.	A	10	1	51	68.1	68.3	6.4	6.6	19.9	20.0
15, 2-Furanyl	110 Zers.	A	10	1	53	62.9	63.0	4.8	5.0	18.3	18.6
16, 2-Furanyl	120	A	25	1	50	55.3	55.1	4.9	4.7	12.1	12.0
16, 3-Thiophenyl	160	A	25	1	66	52.8	53.0	4.7	4.3	11.5	11.2
15, 3-Thiophenyl	148 Zers.	A	25	1	75	58.7	58.9	4.5	4.7	17.1	16.9
15, 4-Pyridyl	125 Zers.	A	10	1	50	65.0	65.4	5.0	5.3	23.3	23.4
15, 1-Naphthyl	93 Zers.	A	10	1	71	74.7	74.3	5.2	5.5	14.5	14.3
15, 9-Anthracenyl	185 Zers.	B (Ether)	25	6	55	77.8	77.4	5.1	5.0	12.4	12.4

(a) aus Toluol/Ligroin.

abgetrennten, getrockneten organischen Phase durch Einengen isoliert werden (Tabelle 6).

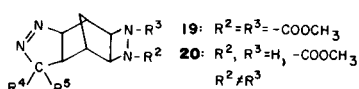
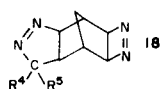
## Methode B:

Die Lösung von **1** bzw. **2** oder **3** und Triethylamin (10% molarer Überschuß) in Ether oder Methylchlorid wird bei 0-25° mit dem Chloroxim-Derivat versetzt. Die Isoxazoline **15-17** werden abgesaugt, mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet (Tabelle 6); <sup>1</sup>H-NMR von **15-17** (δ in ppm, Bereichsangaben); C-9: 0.75-1.25 (**15**), 1.6-2.5 (**16**, **17**) 2 AB-d; C-1, C-6: 2.5-3.2 bs; C-7: 4.1-4.7 AB-d; C-8: 2.8-3.6 AB-d; C-2, C-5: 4.4-4.9 bs.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der 3,4,9,10-Tetraaza-tetracyclo[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]dodeca-3,9-diene **18** bzw. -dodeca-3-ene **19-20**:

Äquimolare Mengen von **1**, **2** oder **3** und Diazoverbindung werden in Ether, Petrolether oder Toluol auf 25-80° erwärmt. Nach teilweisem Einengen erhält man die Pyrazolin-Derivate **18-20** durch Absaugen und Waschen mit dem jeweiligen Lösungsmittel (Tabelle 7); <sup>1</sup>H-NMR von **18-20** (δ in ppm, Bereichsangaben); C-9: 0.5-1.2 (**18**), 0.7-2.1 (**19**, **20**) 2 AB-d; C-1, C-6: 1.8-2.6 und 3.0-3.5 bs; C-7, C-8: 1.4-2.2 und 3.8-4.7 m; C-2, C-5: 4.2-4.9 2 bs; H (Pyrazolinring): 4.5-5.3 m.

Tabelle 7



R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Fp. °C (a)	Lösungs- mittel	Temp. °C	Zeit Stdn.	Ausbeute % d. Th.	C%		H%		N%	
							Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
18, H	H	112 Zers.	Ether	25	12	85	59.2	59.0	6.3	6.1	34.5	34.2
19, H	H	156 Zers.	Ether	25	12	95	51.4	51.6	5.7	5.4	20.0	19.8
18, Phenyl	H	172 Zers.	Toluol	25	12	60	70.6	70.3	5.9	6.1	23.5	23.1
18, Phenyl	Phenyl	203 Zers.	Toluol	80	8	63	76.4	76.2	5.7	6.0	17.8	17.4
19, Phenyl	Phenyl	130 Zers.	Toluol	80	8	67	66.7	66.9	5.4	5.3	13.0	12.9
19, 4-Chlorphenyl	H	156 Zers.	Ether	34	5	81	55.3	55.7	4.9	4.7	14.3	14.1
20, 4-Chlorphenyl	H	90	Ether	35	20	75	55.7	55.7	5.1	5.4	16.8	16.5
18, 4-Chlorphenyl	H	149 Zers.	Ether	25	12	61	61.6	61.7	4.8	5.0	20.5	20.3
20, 4-Methylphenyl	H	92	Ether	35	20	64	65.3	65.7	6.5	6.5	17.9	18.0

(a) aus Toluol/Ligroin.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese des 3.4.9.10-Tetraazatetra-cyclo[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]dodeca-4.9-diens **21**, -dodeca-4-ens **22** bzw. des Spiro-Derivates **23**:

Äquimolare Mengen von **1** bzw. **2** und Diazoessigsäureethylester bzw. Diazofluoren werden in gesättigter Toluollösung 24 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Abkühlen auf 25° saugt man die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Petrolether nach und kristallisiert sie aus Toluol/Ligroin um. **21**: Fp. 134° Zers., 85% Ausbeute; **22**: Fp. 135° Zers., 93% Ausbeute; **23**: Fp. 191° Zers., 95% Ausbeute; <sup>1</sup>H-NMR von **21** und **22** ( $\delta$  in ppm, Bereichangaben); C-9: 1.1-2.0 2 AB-d; C-1, C-6: 2.6-3.2 2 bs; C-7, C-8: 2.9-3.9 2 AB-d; C-2, C-5: 4.3-4.6 bs; <sup>1</sup>H-NMR von **23** ( $\delta$  in ppm); C-9: 1.2 und 2.4 2 AB-d; C-1, C-6: 2.9 bs; C-7, C-8: 1.7 bs; C-2, C-5: 4.55 bs.  
 Anal. ber. für **21**: C, 56.4; H, 6.0; N, 23.9. Gef.: C, 56.2; H, 6.1; N, 23.8.  
 Anal. ber. für **22**: C, 51.1; H, 5.7; N, 15.9. Gef.: C, 51.3; H, 5.6; N, 15.7.  
 Anal. ber. für **23**: C, 84.5; H, 5.6; N, 9.9. Gef.: C, 84.3; H, 5.8; N, 10.0.

## LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Herrn Prof. Dr. Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet.
- (2) N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5668 (1969).
- (3) DE-OS 2 615 878, DE-OS 2 742 034, Z. Acker, *Pflanzenbau*, **149**, 128 (1980).
- (4) C. Grundmann in "Methoden der organischen Chemie", Stickstoffverbindungen I, Band X/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 815-820, S. 837-869.
- (5) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall in "Methoden der organischen Chemie", Stickstoffverbindungen I, Band X/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, S. 807-809. DE-OS 2 754 832.
- (6) Herrn Dr. Böck danken wir für die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren.