

- [7] H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* 79 (1967) 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 553.
[8] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 610.
[9] Vgl. hierzu auch: a) S. Hüning, H. Pütter, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2524, 2532; b) G. Seitz, R. Schmiedel, K. Mann, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 463.

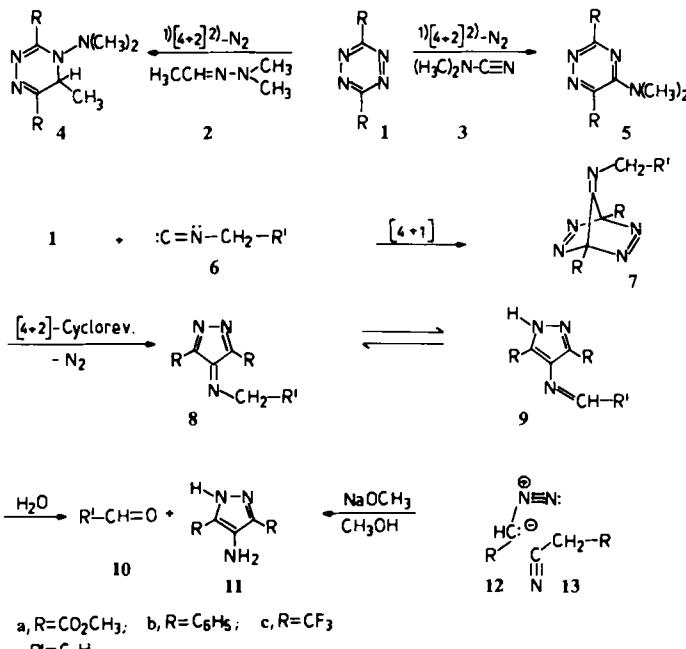
[4+1]-Cycloaddition von Isocyaniden an 1,2,4,5-Tetrazine: eine neue Pyrazol-Synthese

Von Peter Imming, Rolf Mohr, Eric Müller,
Wolfgang Overheu und Gunther Seitz*

Die hohe Reaktivität von 1,2,4,5-Tetrazinen **1** gegenüber donorsubstituierten CN-Mehrfachbindungen^[1] wie in Hydrazonen **2** oder Cyanamiden **3** macht aminosubstituierte Triazine **4** bzw. **5** durch Diels-Alder-Addition mit inversem Elektronenbedarf^[2] überraschend leicht zugänglich.

Wir fanden, daß sich die Isocyanid-Funktion in **6** anders verhält: Die Umsetzung von **1a-c** mit Benzylisocyanid **6** ist das erste Beispiel einer Synthese, bei der fünfgliedrige Heterocyclen durch [4+1]-Cycloaddition mit nachfolgender [4+2]-Cycloreversion resultieren.

Im ersten Schritt dürfte die bisher nur selten realisierte^[3] [4+1]-Cycloaddition von **6** an das in **1** *s-cis*-fixierte Azinsystem über eine [4+2]-Cycloaddition dominieren. Es entsteht das nicht isolierbare Tetraaza-norbornadien-imin-Derivat **7**, dessen hohe Winkelspannung die Stickstoffelminierung im Sinne einer [4+2]-Cycloreversion^[4] zur schnellen Folgereaktion macht; das resultierende, energiereiche Diazacyclopentadienon-imin-Derivat **8** tautomerisiert rasch zum aromatischen Pyrazol **9**. Die Hydrolyse



von **9a-c** führt quantitativ zu den pharmakologisch interessanten Aminopyrazolen **11a-c**. Die Struktur von **11a** und **11b** ließ sich durch unabhängige Synthese sichern^[5]. So führt z. B. die Kondensation von **12a** mit **13a** nach Umesterung ebenfalls zu **11a**, wenngleich in wesentlich geringerer Ausbeute.

[*] Prof. Dr. G. Seitz, P. Imming, R. Mohr, E. Müller, Dr. W. Overheu
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Arbeitsvorschrift

9a-c: Man löst 5 mmol **1a-c** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan, tropft bei ca. 0°C mmol **6**; gelöst in 10 mL Dichlormethan, hinzufügt und läßt bis zum Verschwinden der roten Farbe von **1** reagieren. **9a** ($F_p=161^\circ C$, Essigsäureethylester, Ausb. 65%) sowie **9c** ($F_p=180-181^\circ C$, Tetrachlorkohlenstoff, Ausb. 75%) erhält man nach Einengen, **9b** fällt nach kurzer Zeit kristallin aus ($F_p=220^\circ C$, Essigsäureethylester, Ausb. 70%).

11a, b: Durch Zugabe von Wasser wird **9a** vollständig zu **11a** hydrolysiert ($F_p=185^\circ C$, Essigsäureethylester, Ausb. 95%). **9b** wird zur Hydrolyse kurzzeitig in konz. Salzsäure erhitzt. Behandlung des Hydrochlorids mit wässriger Kaliumcarbonatlösung führt quantitativ zu **11b** ($F_p=208^\circ C$, Ethanol). – **9** und **11** ergaben korrekte C, H, N-Analysenwerte und passende Spektren (MS, IR, 1H -NMR).

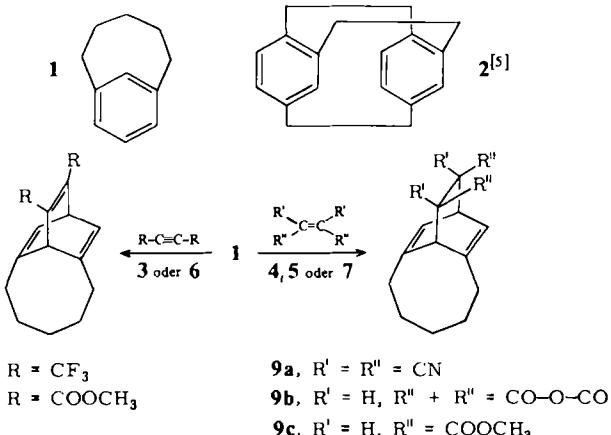
Eingegangen am 25. Juli 1980,
in veränderter Fassung am 5. Februar 1982 [Z 36 b]

- [1] G. Seitz, W. Overheu, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 312 (1979) 452; *Chem.-Ztg.* 103 (1979) 230.
[2] Übersicht: a) J. Sauer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 233; 79 (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 211; 6 (1967) 16; b) J. Sauer, R. Sustmann, *ibid.* 92 (1980) 773 bzw. 19 (1980) 779.
[3] Übersicht: a) J. Hamer, J. A. Turner in J. Hamer: *1,4-Cycloaddition Reactions*, Academic Press, New York 1967; b) P. Hoffmann, D. Marquarding, H. Kliemann, I. Ugi in S. Patai: *The Chemistry of the Cyano Group*, Wiley-Interscience, New York 1973, S. 853.
[4] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80 (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 321.
[5] Anwendung des Reaktionsprinzips: A. Bertho, H. Nüssel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 457 (1927) 278; M. Ruccia, *Atti Accad. Sci. Lett. Arti Palermo Pt. I*, 22 (1961-62) 119, zit. nach *Chem. Abstr.* 64 (1966) 8167d.

Diels-Alder-Reaktionen von [5]Metacyclophan

Von Lucas A. M. Turkenburg, Pieter M. L. Blok,
Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt*

[5]Metacyclophan **1**, die bisher kleinste Verbindung ihrer Klasse^[8], ist stark gespannt, was eine deutlich verminderte Aromatizität erwarten läßt. Dies zu prüfen, untersuchten wir die Reaktivität von **1** in Diels-Alder-Reaktionen. Dienophile Alkine wie **3** oder **6** (Tabelle 1) addieren sich an **1** erwartungsgemäß^[5] unter Bildung der 2,6-Pentamethylenbarrelene **8a** bzw. **8b**, aus Alkenen wie **4**, **5** oder **7** und **1** entstehen die 2,6-Pentamethylen-7,8-dihydrobarrelene **9**; Nebenprodukte wurden in keinem Fall beobachtet.



[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Dr. W. H. de Wolf, Drs. L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok
Vakgroep Organische Chemie, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Tabelle 1. Diels-Alder-Reaktionen von 1 und 2 [5].

Dienophil	1	2
4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion		C ₆ H ₆ , 20°C, 3 h, 79%
Hexafluor-2-butin 3	CDCl ₃ , 20°C, <1 h, 100%	
Tetracyanethen 4	CDCl ₃ , 20°C, 15 min, 100%	C ₆ H ₆ , 20°C, 20 h, 59%
Maleinsäureanhydrid 5	CDCl ₃ , 20°C, 15 min, 100%	C ₆ H ₆ , 100°C, 10 h, 53%
Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester 6	CDCl ₃ , 20°C, 5 h, 100%	C ₆ H ₆ , 170°C, 1 h, 61%
Maleinsäuredimethylester 7	C ₆ D ₁₂ , 65°C, 25 h, 77%	C ₆ H ₆ , 100°C, 10 h, 0%
Cyclopenten	C ₆ D ₁₂ , 80°C, 64 h, 0%	

In Tabelle 1 sind die Resultate der Diels-Alder-Reaktionen von 1 mit denen des reaktionsfähigen, ebenfalls nicht-anellierten Benzol-Derivates [2,1](1,2,4)Cyclophan 2^[5] verglichen. Es zeigt sich, daß 1 wesentlich reaktiver ist als 2, was besonders augenfällig durch das Verhalten gegenüber den beiden schwachen Dienophilen 6 und 7 demonstriert wird. 6 reagiert mit 1 schon bei Raumtemperatur quantitativ, während sich 2 erst bei 170°C umsetzt. Bei 7 ist für 2 die Grenze der Reaktionsfähigkeit offenbar unterschritten, hingegen reagiert 1 bei 65°C noch mit brauchbarer Geschwindigkeit. Erst bei Cyclopenten, das gegenüber 9,10-Dimethylanthracen in Dioxan nur ungefähr dreimal weniger reaktiv ist als 7^[9], konnte auch für 1 selbst bei 80°C keine Reaktion mehr festgestellt werden.

Damit ist 1 von allen nichtanellierten Benzol-Derivaten bei [4+2]-Cycloadditionen das bisher reaktivste, d. h. es hat den ausgeprägtesten Cyclohexatrien-Charakter.

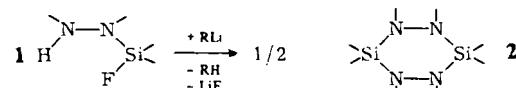
Eingegangen am 25. September 1981 [Z 37]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 744-749

- [5] A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, Angew. Chem. 92 (1980) 388; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 389.
[8] J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1977, 4667; L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 22 (1981) 3317.
[9] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Chem. Ber. 97 (1964) 3183.

Ein stabiles Diazasilacyclopropan**

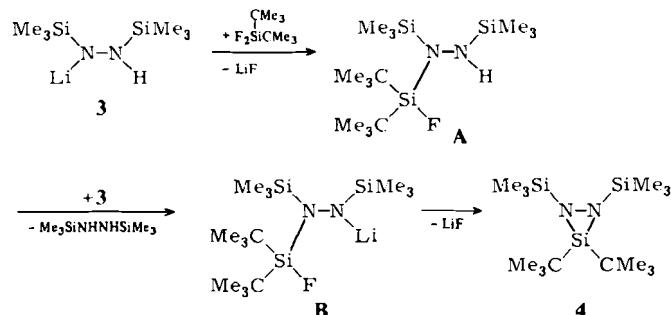
Von Johann Hluchy und Uwe Klingebiel*

Der erste dreigliedrige siliciumhaltige Ring, das Azadiazasilacyclopropan, wurde 1963 von Fink beschrieben^[1]. Inzwischen gelang auch die Synthese anderer Silicium-Element-Dreiringsysteme^[2-4]. Wir berichten nun über die Herstellung eines Diazasilacyclopropan.



Fluorsilylsubstituierte Hydrazine 1 reagieren mit Basen wie Butyllithium bevorzugt zu sechsgliedrigen Heterocyclen 2^[7]. Das die sperrige Di-*tert*-butyl(fluor)silylgruppe enthaltende Hydrazin-Derivat A, das durch Umsetzung

von einfach lithiiertem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin 3 mit Di-*tert*-butyldifluorsilan entsteht, reagiert mit überschüssigem 3 unter Bildung des Diazasilacyclopropans 4.



Das Zwischenprodukt A wird nicht isoliert, es reagiert mit 3 unter Ummetallierung über das Lithiumsalz B zum Produkt 4. Oberhalb +80°C und bei Versuchen zur destillativen oder gaschromatographischen Reinigung entsteht aus 4 Di-*tert*-butyl-bis(trimethylsilylamino)silan (Me₃SiNH)₂Si(CMe₃)₂. Das Diazasilacyclopropan 4 läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren bei -15°C aus *n*-Hexan reinigen.

Die bei siliciumhaltigen Kleinring-Verbindungen auftretende starke Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals ist auch bei 4 (in C₆F₆, TMS int.: $\delta = -30.73$) zu beobachten^[2,4].

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 38]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 750-754

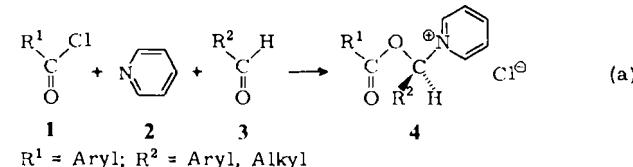
- [1] W. Fink, Helv. Chim. Acta 79 (1963) 720.
[2] D. Seyerth, J. Organomet. Chem. 100 (1975) 237; D. Seyerth, D. C. Annarelli, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2273.
[3] R. T. Conlin, P. P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 3715; D. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, ibid. 98 (1976) 6382.
[4] M. Baudler, H. Jongbloed, Z. Anorg. Allg. Chem. 458 (1979) 9.
[7] U. Klingebiel, G. Wendenburg, A. Meller, Z. Naturforsch. B 32 (1977) 1482.

Synthese und Eigenschaften von *N*-[1-(Arylcabonyloxy)alkyl]pyridiniumsalzen**

Von Ernst Anders* und Thomas Gaßner

Über die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acylchloriden in Pyridin ist wenig bekannt. Ketone wie Acetophenon reagieren mit Benzoylchlorid in Pyridin nur langsam und mit schlechten Ausbeuten zu speziellen 4-substituierten 1-Acyl-1,4-dihydropyridinen sowie teerartigen Nebenprodukten^[1]. Von einigen Aldehyden wurden nicht näher untersuchte Additionsprodukte beschrieben^[2].

Wir fanden, daß aus Aldehyden 3 und Arenkarbonsäurechloriden 1 in Pyridin 2 bei Raumtemperatur in 75-90% Ausbeute die *N*-[1-(Arylcabonyloxy)alkyl]pyridiniumchloride 4 entstehen (Beispiele: 4b, R¹=R²=C₆H₅, Fp=169°C, $\nu(\text{CO})=1740 \text{ cm}^{-1}$; 4d, R¹=C₆H₅, R²=n-



[*] Dr. E. Anders, T. Gaßner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.