

[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.

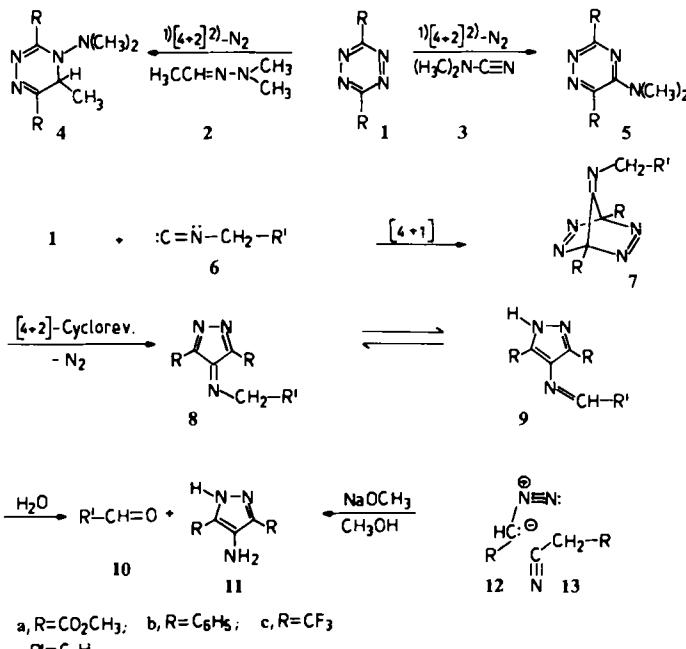
## [4+1]-Cycloaddition von Isocyaniden an 1,2,4,5-Tetrazine: eine neue Pyrazol-Synthese

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<sup>[1]</sup> wie in Hydrazonen **2** oder Cyanamiden **3** macht aminosubstituierte Triazine **4** bzw. **5** durch Diels-Alder-Addition mit inversem Elektronenbedarf<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> [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<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>. 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** ( $\text{Fp}=161^\circ\text{C}$ , Essigsäureethylester, Ausb. 65%) sowie **9c** ( $\text{Fp}=180\text{--}181^\circ\text{C}$ , Tetrachlorkohlenstoff, Ausb. 75%) erhält man nach Einengen, **9b** fällt nach kurzer Zeit kristallin aus ( $\text{Fp}=220^\circ\text{C}$ , Essigsäureethylester, Ausb. 70%).

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

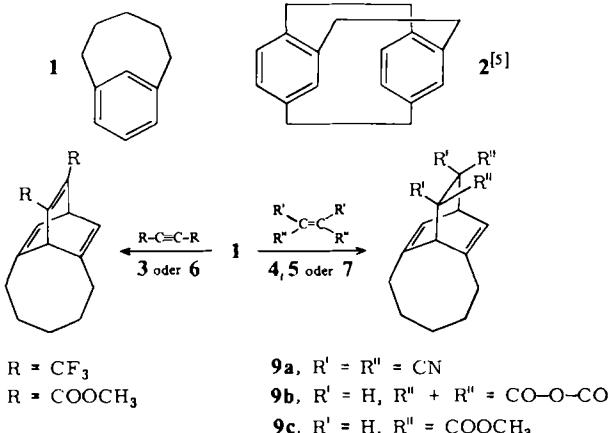
Eingegangen am 25. Juli 1980,  
in veränderter Fassung am 5. Februar 1982 [Z 36b]

[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<sup>[8]</sup>, 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<sup>[5]</sup> 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)