

# 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien $\rightleftharpoons$ 4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraen

## Ein neues Valenzisomerenpaar und seine Rolle bei Pyrazol-Synthesen

Klaus Burger\*, Claus Zettl, Friedrich Hein und Helmut Schickaneder

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 25. Oktober 1978

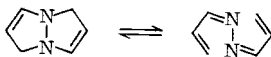
1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-diene vom Typ **1** unterliegen sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Photolyse einer Folge von electrocyclischen Prozessen unter Bildung von 4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraenen **3**. Der Einfluß des Substitutionsmusters auf die Auslösebedingungen der Reaktion sowie auf die Lage des Valenzisomeren-Gleichgewichts wird untersucht. Die Umsetzung von Aldazinen mit Alkinen führt über den beschriebenen Valenzisomerisierungsprozeß zu Pyrazolen. Der Mechanismus der Reaktion wird diskutiert.

### 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-diene $\rightleftharpoons$ 4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraene

#### A New Valence Isomeric Pair and its Part in Pyrazole Synthesis

1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dienes of type **1** undergo a sequence of electrocyclic reactions on thermolysis and photolysis to yield 4,5-diazaocta-1,3,5,7-tetraenes **3**. The influence of the substitution pattern upon the conditions necessary for initiation of the reaction and upon the valence isomeric equilibrium is studied. The reaction of aldazines with alkynes yields pyrazoles via the described valence isomerization process. The reaction mechanism will be discussed.

Bei der Synthese von 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dienen aus Azinen und Alkinen<sup>1–5)</sup> fanden wir in den Rohprodukten mit steigender Reaktionstemperatur zunehmende Mengen an 4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraenen. In einer Reihe von Fällen konnten wir diesen Isomerisierungsprozeß bereits bei Raumtemperatur bzw. während der säulenchromatographischen Auftrennung der Produktgemische an Kieselgel beobachten<sup>2, 4)</sup>. Wir nahmen diese Befunde zum Anlaß, die valenzisomere Beziehung des Paares 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien  $\rightleftharpoons$  4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraen zu untersuchen.

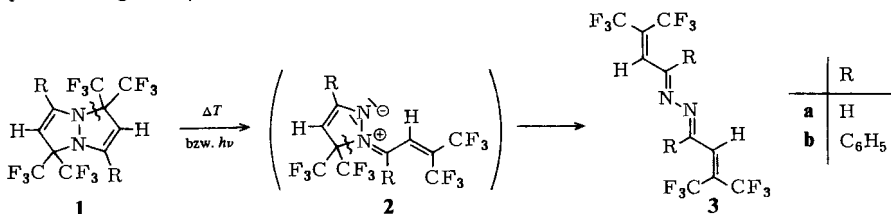


Für das Isomerenpaar 1,4-Dibenzoylbuta-1,3-dien  $\rightleftharpoons$  Furo[3,2-*b*]furan liegt das valenztautomere Gleichgewicht auch bei erhöhter Temperatur ausschließlich auf der Seite des Bicyclus<sup>6)</sup>. Das carbobicyclische Analogon ist bis 450°C stabil<sup>7)</sup>.

### Synthese von 4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraenen

4,4,8,8-Tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-diene des Typs **1** unterliegen sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Photolyse einer Umlagerung. Das aus **1a** durch zweistündiges Erhitzen auf 120°C hervorgehende Produkt zeigt im IR-Spektrum

zwei Absorptionen im Doppelbindungsbereich bei 1660 und 1595  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, mit lediglich zwei breiten Dubletts bei  $\delta = 7.30$  und  $8.42$  ( $J = 10$  Hz), legt einen symmetrischen Aufbau des Moleküls nahe, der auch durch das Auftreten einer intensiven Massenslinie bei  $m/e = [\text{M}/2]^+$  angezeigt wird. Die chemische Verschiebung der Signale der Vinylprotonen sowie die Größe der Kopplungskonstante sprechen für das Strukturelement  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ <sup>8)</sup>. Ein Fragmention  $m/e = 163$  mit beträchtlicher Intensität im massenspektrometrischen Zerfallsschema und zwei Signale mit Quartettstruktur bei  $\delta = -12.45$  und  $-19.7$  ( $^4J_{\text{FF}} = 6.5$  Hz) im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum für zwei geminale an ein  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom gebundene Trifluormethyl-Gruppen belegen das Strukturelement  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}-$ <sup>9-11)</sup>. Damit ist die Konstitution **3a** des Umlagerungsproduktes gesichert.



Die Umwandlung **1b**  $\rightarrow$  **3b** vollzieht sich bei 150°C im Verlaufe von 3 h quantitativ. Die Konstitutionszuordnung basiert auf dem Fehlen eines Resonanzsignals bei  $\delta \approx 8.4$  sowie auf intensiven Massenslinien bei  $m/e = 163$   $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}]^+$  und 103  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$  neben  $[\text{M}/2]^+$  im massenspektrometrischen Zerfallsmuster.

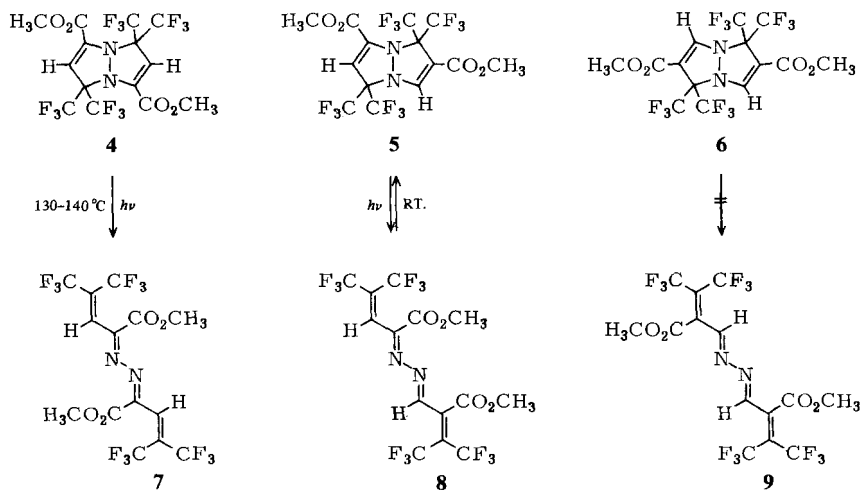
Wir erklären den Isomerisierungsprozeß als Folge zweier electrocyclischer Ringöffnungen im Sinne des Reaktionsschemas **1**  $\rightarrow$  **2**  $\rightarrow$  **3**<sup>12)</sup>. Allerdings ist es uns bislang noch nicht gelungen, die auf dem Wege **1**  $\rightarrow$  **3** durchlaufene dipolare Zwischenstufe **2** zu isolieren oder unter Adduktbildung abzufangen. Eine bei der Photolyse von **1a** unmittelbar nach Belichtungsstart zu beobachtende intensive Rotfärbung der Reaktionslösung, die im Verlaufe weniger Minuten verblaßt, könnte als Hinweis auf **2a** gewertet werden.

Die thermische Instabilität der Verbindungen **1** ist unvereinbar mit Befunden von Tipping et al.<sup>13)</sup>, die das 4,4,8,8-Tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (**1a**) durch 24stündiges Erhitzen von Hexafluoracetonazin mit Acetylen auf 170°C im Einschlußrohr erhalten haben wollen. Die Autoren erkannten nicht, daß sie anstelle des gesuchten Bicyclus **1a** wegen der hohen angewandten Reaktionstemperatur das offenkettige Valenzisomere **3a** in Händen hatten.

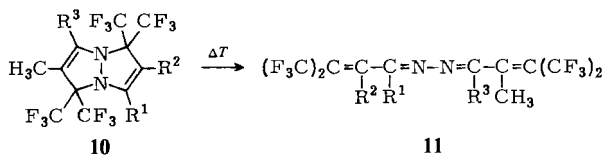
Am Beispiel der Propiolsäure-methylester-Addukte **4**–**6** läßt sich der Einfluß des Substitutionsmusters sowohl auf die Auslösebedingungen des Valenzisomerisierungsprozesses 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien  $\rightleftharpoons$  4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraen als auch auf die Lage des Valenzisomeren-Gleichgewichts deutlich aufzeigen.

**4** wird durch 3stündiges Erhitzen auf 130–140°C (Bad) quantitativ geöffnet. Das Heteropolyen **7** konnte bereits bei der Reaktion von Hexafluoracetonazin mit Propiolsäure-methylester im Temperaturbereich 70–80°C in untergeordneter Menge gefunden werden<sup>1,4,5)</sup>. Die Reaktion **4**  $\rightarrow$  **7** ist auch photochemisch induzierbar. Dagegen widersteht Verbindung **5** 15stündigem Erhitzen auf 170°C. Weder  $^1\text{H}$ - noch  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch konnten Anhaltspunkte für die Bildung des Heteropolyens **8** gewonnen werden. Die Umwandlung **5**  $\rightarrow$  **8** gelingt jedoch photochemisch innerhalb von 3 h quanti-

tativ. Überraschend erfolgt die Rückreaktion **8** → **5** bereits bei mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ebenfalls quantitativ. Mit dieser Reaktion ist ein neuer Syntheseweg für das 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-System vorgezeichnet.  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Azine wurden inzwischen mehrfach erfolgreich für die Synthese von Pyrazolen eingesetzt<sup>14-17</sup>.



Die Öffnung des Bicyclus **6**, der zwei Enhydrazin- $\beta$ -carbonester-Funktionen besitzt, konnte bislang weder thermisch noch photochemisch realisiert werden. Sowohl nach 30minütigem Erhitzen auf 200 °C als auch nach 3stündiger Photolyse konnte spektroskopisch nur das Ausgangsprodukt **6** neben geringen Mengen nicht identifizierter Zersetzungsprodukte gefunden werden.



Isomerisierung **10** → **11** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster

<b>10</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Temp.	Zeit
<b>a</b>	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Raumtemp.	mehrere Tage <sup>18)</sup>
<b>b</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100 °C	3.5 h
<b>c</b>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	180 – 190 °C	3.5 h
<b>d</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120 °C	1 h
<b>e</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	70 °C	8 h
<b>f</b>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	80 °C	8 h

Bestückt man einen Ring des 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-Skeletts mit einem Donor-Substituenten in C-6, z. B. einer Ethoxy-Funktion und variiert das Substitutionsmuster des anderen entsprechend **10a–d**, so zeichnet sich wiederum die am Beispiel der

Propiolsäureester-Addukte **4–6** ermittelte Ringöffnungstendenz ab. Maximale thermische Stabilität wird im Falle der Präsenz einer Enhydrazin- $\beta$ -carbonester-Funktion registriert. Die Thermolyse des 2,3-Dicarbonsäure-dimethylesters **10d** läßt jedoch erkennen, daß der von den Enhydrazin- $\alpha$ - und - $\beta$ -carbonester-Funktionen eingebrachte Stabilisierungsbeitrag nicht additiv ist.

Ersetzt man die 6-Ethoxy-Gruppe durch einen potenteren Donor, z.B. durch eine Diethylamino-Funktion (**10e, f**), so wird einerseits die Auslösetemperatur für den Isomerisierungsprozeß beträchtlich abgesenkt, andererseits der Stabilisierungseffekt der Enhydrazin- $\alpha$ - und - $\beta$ -carbonester-Funktion nivelliert.

## Synthese von Pyrazolen

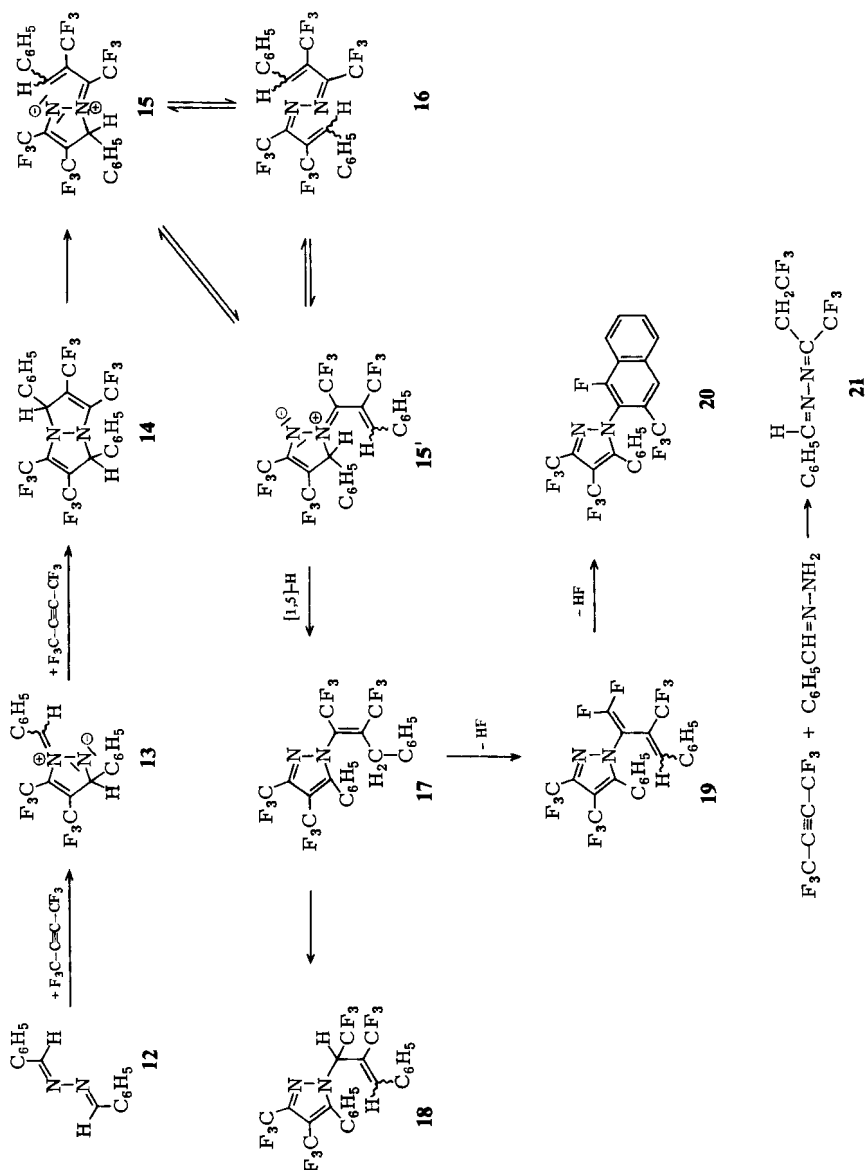
Bringt man Benzalazin (**12**) mit einem Überschuß an Hexafluor-2-butin in Xylol im Einschlußrohr bei 110–120°C zur Reaktion, so entsteht quantitativ ein 1:2-Addukt, das im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu Signalen bei  $\delta = 6.08$  (q,  $^3J_{\text{HF}} = 7.5$  Hz; 1H,  $\text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ), 6.67–7.53 (m, 10H; Aromatenprotonen) und 7.65 (s, breit; 1H,  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) führt. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt die Präsenz von vier magnetisch verschiedenen Trifluormethyl-Gruppen bei  $\delta = -11.6$  (dq,  $J = 7.5$  Hz, 7.5 Hz; 3F,  $\text{CH}-\text{CF}_3$ ),  $-16.4$  (q,  $J = 7$  Hz; 3F,  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ),  $-17.5$  (q,  $J = 7.5$  Hz; 3F,  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ) und  $-23.9$  (q,  $J = 7$  Hz; 3F,  $=\text{C}-\text{CF}_3$ ). Diese Daten schließen mit Sicherheit sowohl die Konstitution eines 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-diens als auch die eines offenkettigen 4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraens für das 1:2-Addukt aus.

Anhand der chemischen Verschiebungswerte und der aus den Kopplungskonstanten erkennbaren paarweisen Beziehung der Trifluormethyl-Gruppen lassen sich zwei Molekülbruchstücke ableiten, nämlich  $\text{F}_3\text{C}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CF}_3$  bzw.  $\text{F}_3\text{C}-\overset{||}{\underset{||}{\text{C}}}-\overset{||}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CF}_3$  und  $\text{F}_3\text{C}-\overset{|}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{||}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CF}_3$ . Im Verein mit dem massenspektrometrischen Zerfallsmuster, das u. a. intensive Massenlinien bei  $m/e = 532 \text{ M}^+$ , 361  $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3]^+$ , 293  $[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_2]^+$ , 280  $[\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2]^+$  und 253  $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6]^+$  zeigt, gelingt die Konstitutionszuordnung im Sinne eines 1-Allylpyrazols **18**. Allerdings bleibt die Stereochemie der Allylseitenkette

unsicher, da sich die Kopplungskonstanten  $^4J_{\text{HF}}$  für die Anordnungen  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CF}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CF}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$  nur wenig unterscheiden<sup>19, 20)</sup>. Für ein aus Benzalazin und Acetylen-

dicarbonsäure-dimethylester erhaltenes 1:2-Addukt<sup>21, 22)</sup> liegt inzwischen eine Röntgenstrukturanalyse vor<sup>22)</sup>, die unsere Konstitutionszuordnung voll bestätigt.

Vermindert man die Reaktionstemperatur auf 70°C, so fällt neben **18** ein zweites 1:2-Addukt an, das durch nachträgliches Erhitzen in Lösung bereits ab 70°C quantitativ in **18** übergeführt werden kann. Die Signalarmut der NMR-Spektren [ $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.84$  (s, breit; 2H), 7.41 (s; 10H). –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -19.4$  (q,  $J = 8.3$  Hz; 6F),  $-22.3$  (q,  $J = 8.3$  Hz; 6F)] dokumentiert einen symmetrischen Aufbau. Die Signalagen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum und die charakteristische  $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante sprechen für das Vorliegen zweier identischer  $\text{F}_3\text{C}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CF}_3$ -Funktionen, wie dies für den Fall eines „criss-cross“-Cycloaddukts **14** zu erwarten wäre. Die IR-Absorption bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$  kann mit der CC-Doppelbindung der Enhydrazin-Funktion erklärt werden.



Die am Modell des Hexafluoracetoneazins gewonnenen mechanistischen Kenntnisse über die „criss-cross“-Cycloaddition<sup>1, 23)</sup> sowie die eingangs beschriebenen möglichen Folgereaktionen erlauben die Aufstellung eines allgemeinen Reaktionsschemas. Demnach reagiert das Benzalazin **12** mit dem angebotenen Alkin unter „criss-cross“-Cycloaddition (**12** → **14**). Das Durchlaufen einer Azomethinimin-Zwischenstufe **13** ist gesichert<sup>1, 24)</sup>. Für die sich anschließende Valenzisomerisierung gemäß **14** → **16** gibt es inzwischen mehrere Beispiele<sup>2 - 5, 22)</sup>. Als Zwischenstufe dieses Prozesses postulierten wir

ein Ylid **15**<sup>3)</sup>, das formal als 1,5-Dipol aufgefaßt werden kann<sup>25)</sup>. Trägt das Pyrazol-System wie in **15** ein C-5-Wasserstoffatom, so kann bei Erfüllung der stereochemischen Voraussetzungen (**15**  $\rightleftharpoons$  **15'**) neben dem electrocyclischen Prozeß **14**  $\rightleftharpoons$  **15**  $\rightleftharpoons$  **16** eine [1,5]-sigmatrope H-Verschiebung<sup>17, 22, 26)</sup> ins Spiel kommen. Das auf diesem Wege gebildete 1-Propenylpyrazol **17** erfährt schließlich via De- und Reprotonierung die Umwandlung in das thermodynamisch stabilere 1-Allylpyrazol **18**.

Ein Indiz für das Durchlaufen einer Carbanion-Stufe im Rahmen des Umlagerungsprozesses **17**  $\rightarrow$  **18** liefert die Umsetzung von Benzalazin (**12**) mit Hexafluor-2-butan in Acetonitril bei 70°C. Aus dem entstehenden Produktgemisch kann durch Säulenchromatographie neben **14a** und **18** eine weitere Verbindung isoliert werden, die nach dem Massenspektrum die Molmasse 512 besitzt. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum mit fünf Signalen bei  $\delta = +6.0$  (s, breit; 1F),  $-3.0$  (d,  $J = 3$  Hz; 1F),  $-14.0$  (s, breit; 3F),  $-16.5$  (q,  $J = 7$  Hz; 3F),  $-24.0$  (q,  $J = 7$  Hz; 3F) erlaubt bereits einen detaillierten Einblick in die Konstitution. Aufgrund der chemischen Verschiebungswerte sollten folgende Bruchstücke im

Molekül vorhanden sein:  $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CF}_3 \\ || \quad || \end{array}$ . Die Signal-

lagen der letzteren Funktion sind praktisch deckungsgleich mit denen von Verbindung **18** und lassen einen mit gleichem Substitutionsmuster versehenen Pyrazolring vermuten. Diese Annahme wird durch das massenspektrometrische Zerfallsmuster gestützt; wie **18** zeigt das Produkt eine intensive Massenslinie bei  $m/e = 280$ . Das Fragmentation  $m/e = 232$  ordnen wir der Seitenkette zu. Die zwei IR-Absorptionen im Doppelbindungsbe- reich bei 1742 und 1648  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für eine  $\text{C}=\text{CF}_2$ -<sup>19)</sup> und eine  $\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$ - Doppelbindung, wie sie **19** enthält. Eine Alternativ-Struktur der Seitenkette  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  kann aufgrund des Fehlens der charakteristischen  $^4J_{\text{FF}}$ - Kopplung<sup>19)</sup> ausgeschlossen werden.

**19** unterliegt beim Erhitzen auf 200°C (Bad) einem electrocyclischen Ringschluß mit nachfolgender HF-Eliminierung<sup>27)</sup> unter Bildung von **20**. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum läßt das intakte Pyrazol-System [ $\delta = -16.5$  (q,  $J = 7$  Hz; 3F),  $-24.3$  (q,  $J = 7$  Hz; 3F)] und im Verein mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Substitutionsmuster des Naphthalinringes erkennen.

Die Reaktionsfolgen **14**  $\rightarrow$  **18** und **14**  $\rightarrow$  **19** belegen das Passieren einer Carbanion-Zwischenstufe, die durch Protonierung in **18** bzw. durch Fluorid-Eliminierung in **19** übergeführt wird, und stützen darüber hinaus unsere mechanistischen Vorstellungen über den Valenzisomerisierungsprozeß 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien  $\rightleftharpoons$  4,5-Diazaocta-1,3,5,7-tetraen, da sie indirekt die Ylid-Zwischenstufe (**15**) beweisen.

Nach Verbindung **19** kann ein weiteres 1:2-Cycloaddukt eluiert werden, für das die NMR-Spektren [<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.13$  (s, breit; 2H), 7.16–7.73 (m; 10H, Aromatenprotonen). – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -18.3$  (m; 6F),  $-21.0$  (m; 6F)] einen symmetrischen Aufbau anzeigen. Wir schreiben dem Produkt die Konstitution eines „criss-cross“-Cycloaddukts **14b** zu, dessen beide Phenylreste *cis* bezüglich des Bicyclus plaziert sind.

Als letzte mit Tetrachlorkohlenstoff eluierbare Fraktion fällt schließlich eine Verbindung der Elementarzusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$  an. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine von einer Trifluormethyl-Gruppe flankierte Methylen-Funktion [ $\delta = 3.73$  (q,  $^3J_{\text{HF}} =$

10.2 Hz)], ein Phenylrest [ $\delta = 6.94 - 8.13$ ] sowie ein verbreitertes Singulett [ $\delta = 8.52$ ] für das Proton einer  $N=C-H$ -Funktion zu erkennen. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bestätigt die 2,2,2-Trifluorethyl-Gruppe mit einem Signal bei  $\delta = -17.1$  ( $^3J_{\text{HF}} = 10.2$  Hz), das eine zusätzliche Quartett-Aufspaltung durch eine weitere Trifluormethyl-Gruppe  $\delta = -8.3$  mit einer Kopplungskonstante von  $^5J_{\text{FF}} = 4.2$  Hz zeigt. Aus den chemischen Verschiebungswerten und aus der Größe der Kopplungskonstanten kann auf ein Frag-

ment  $= \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array}$  geschlossen werden<sup>28)</sup>. Damit wird die Konstitution **21** wahr-

scheinlich, die durch Synthese aus Benzaldehydhydrazon und Hexafluor-2-butin bestätigt wird.

Mit der Umsetzung von Aldazinen mit Alkinen steht eine Pyrazol-Synthese mit breitem Anwendungsbereich zur Verfügung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen; dem Bund der Freunde der Technischen Universität München sind wir für Mittel zum Kauf einer Photolampe zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Allg. Vorbemerkungen s. Lit.<sup>1)</sup> — Belichtungsapparatur: Hg-Hochdrucklampe TQ 150 (Fa. Dema) 150 Watt.

1,1,1,10,10,10-Hexafluor-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen (**3a**): Methode A: 4.00 g (10.5 mmol) 4,4,8,8-Tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (**1a**)<sup>1)</sup> werden 2 h im Einschlußrohr auf 120°C (Bad) erhitzt. Ausb. 3.60 g (91%) **3a**, gelbe Flüssigkeit mit Sdp. 72°C/12 Torr.

Methode B: Eine Lösung von 1.90 g (5.0 mmol) **1a** in 700 ml wasserfreiem Benzol wird 4 h belichtet. Ausb. 1.90 g (100%) **3a**.

IR (Film): 1660, 1595  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.30$  (d, breit,  $J = 10$  Hz; 2H,  $C=C-H$ ), 8.42 (d, breit,  $J = 10$  Hz; 2H,  $N=C-H$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -12.45$  (q,  $J = 6.5$  Hz; 6F),  $-19.7$  (dq,  $J = 1.5$  Hz, 6.5 Hz; 6F).

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{N}_2$  (380.2) Ber. C 31.60 H 1.06 N 7.37

Gef. C 31.49 H 1.09 N 7.43

1,1,1,10,10,10-Hexafluor-4,7-diphenyl-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen (**3b**): Methode A: 2.00 g (3.9 mmol) 2,6-Diphenyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (**1b**)<sup>1)</sup> werden 3 h im Einschlußrohr auf 150°C erhitzt. Ausb. 1.96 g (98%) **3b**, gelbe Kristalle mit Schmp. 133°C (aus Hexan).

Methode B: Eine Lösung von 1.06 g (2 mmol) **1b** in 700 ml wasserfreiem Benzol wird 5 h belichtet. Ausb. 1.06 g (100%) **3b**.

IR (KBr): 1680, 1597, 1568  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.30 - 7.90$  (m). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -14.65$  (q,  $J = 6.5$  Hz; 6F),  $-16.80$  (q,  $J = 6.5$  Hz; 6F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2$  (532.4) Ber. C 49.64 H 2.27 N 5.26

Gef. C 49.71 H 2.46 N 5.18

1,1,1,10,10,10-Hexafluor-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (**7**): Methode A: 1.50 g (3.0 mmol) 4,4,8,8-Tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (**4**)<sup>1)</sup> werden 3 h auf 130–140°C (Bad) erhitzt. Ausb. 1.50 g (100%) **7** mit Schmp. 99°C (aus Hexan/Chloroform 6 : 1).

Methode B: Eine Lösung von 1.00 g (2.0 mmol) **4** in 150 ml wasserfreiem Benzol wird 3 h belichtet. Ausb. 1.00 g (100%) **7**.

IR (KBr): 1755, 1678, 1598  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.97 (s; 6H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.16 (q,  $J$  = 1.5 Hz; 2H,  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta$  = -14.2 (q, breit,  $J$  = 7.5 Hz; 6F), -16.8 (q, breit,  $J$  = 7.5 Hz; 6F)  $^{29)}$ .

1,1,1,10,10,10-Hexafluor-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-3,7-dicarbonsäure-dimethylester (**8**): Methode B: 1.50 g (3.0 mmol) 4,4,8,8-Tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (**5**)  $^{11)}$  in 150 ml wasserfreiem Benzol werden 3 h belichtet. Ausb. 1.50 g (100%) **8**, gelbe Flüssigkeit mit Sdp. 76°C/0.1 Torr  $^{30, 31)}$ .

IR (Film): 1745, 1635, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.88 (s; 3H,  $3\text{-CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.98 (s; 3H,  $7\text{-CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.16 (q,  $J$  = 1.5 Hz; 1H,  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 8.36 (q,  $J$  = 2.2 Hz; 1H,  $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta$  = -13.7 (dq,  $J$  = 1 Hz, 6.5 Hz; 3F), -16.3 (q,  $J$  = 6.5 Hz; 3F), -17.0 (q,  $J$  = 9 Hz; 3F), -22.6 (dq,  $J$  = 1.5 Hz, 9 Hz; 3F).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (496.2) Ber. C 33.89 H 1.63 N 5.65 7: Gef. C 34.11 H 1.72 N 5.88

8: Gef. C 34.19 H 1.65 N 5.69

4-Ethoxy-1,1,1,10,10,10-hexafluor-3-methyl-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-7-carbonsäure-methylester (**11b**): 0.50 g (1.0 mmol) 6-Ethoxy-7-methyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2-carbonsäure-methylester (**10b**)  $^{18)}$  werden 3.5 h auf 100°C (Bad) erhitzt. Ausb. 0.50 g (100%) **11b**, gelbes Öl mit Sdp. 138–140°C  $^{31)/0.9}$  Torr.

IR (Film): 1758, 1727, 1676, 1610, 1572  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.39 (t,  $J$  = 7.3 Hz; 3H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.27 (h,  $J$  = 2 Hz; 3H,  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.91 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.42 (q,  $J$  = 7.3 Hz; 2H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 7.38 (q,  $J$  = 1.5 Hz; 1H,  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -13.8 (q, breit,  $J$  = 6.5 Hz; 3F), -15.9 (q, breit,  $J$  = 6.5 Hz; 3F), -16.5 (q, breit,  $J$  = 9 Hz; 3F), -20.0 (qq,  $J$  = 9 Hz, 2 Hz; 3F).

4-Ethoxy-1,1,1,10,10,10-hexafluor-3-methyl-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-8-carbonsäure-methylester (**11c**): 0.50 g (1.0 mmol) 6-Ethoxy-7-methyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3-carbonsäure-methylester (**10c**)  $^{18)}$  werden 3.5 h auf 180–190°C (Bad) erhitzt. Ausb. 0.50 g (100%) **11c**, gelbes Öl mit Sdp. 145–147°C  $^{31)/1}$  Torr.

IR (Film): 1758, 1677, 1602, 1552  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.41 (t,  $J$  = 7.2 Hz; 3H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.20 (h,  $J$  = 2 Hz; 3H,  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.86 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.52 (q,  $J$  = 7.2 Hz; 2H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 8.58 (q,  $J$  = 2.5 Hz; 1H,  $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -16.65 (qq,  $J$  = 8.5 Hz, 1.8 Hz; 3F), -17.5 (q,  $J$  = 9 Hz; 3F), -20.4 (qq,  $J$  = 8.5 Hz, 2 Hz; 3F), -22.5 (dq,  $J$  = 2.5 Hz, 9 Hz; 3F).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (496.3) Ber. C 36.31 H 2.44 N 5.64 11b: Gef. C 36.18 H 2.59 N 5.80

11c: Gef. C 36.35 H 2.55 N 5.88

4-Ethoxy-1,1,1,10,10,10-hexafluor-3-methyl-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**11d**): 1.11 g (2.0 mmol) 6-Ethoxy-7-methyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**10d**)  $^{18)}$  werden 1 h auf 120°C (Bad) erhitzt. Ausb. 1.11 g (100%) **11d**, gelbes Öl mit Sdp. 120–122°C  $^{31)/0.005}$  Torr.

IR (Film): 1760, 1740 (breit), 1677, 1612, 1570  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (t,  $J$  = 7.2 Hz; 3H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.28 (h,  $J$  = 2 Hz; 3H,  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 3.87 (s; 3H,  $8\text{-CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.95 (s; 3H,  $7\text{-CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.46 (q,  $J$  = 7.2 Hz; 2H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -15.7 bis -16.7 (6F), -18.5 (q, breit,  $J$  = 7.8 Hz; 3F), -19.7 (q, breit,  $J$  = 7.5 Hz; 3F).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$  (554.3) Ber. C 36.84 H 2.55 N 5.05

Gef. C 36.76 H 2.63 N 5.44



**4-Diethylamino-1,1,1,10,10,10-hexafluor-3-methyl-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-7-carbonsäure-methylester (11e):** 1.05 g (2.0 mmol) 6-Diethylamino-7-methyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2-carbonsäure-methylester (**10e**)<sup>18)</sup> werden 8 h auf 70°C (Bad) erhitzt. Ausb. 1.05 g (100%) **11e**, gelbe Kristalle mit Schmp. 58°C (aus Hexan bei -30°C).

IR (KBr): 1742, 1673, 1585, 1513 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.24 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.23 (h, *J* = 2 Hz; 3H, (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C=C-CH<sub>3</sub>), 3.05–3.97 (m; 4H, N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.82 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.42 (q, *J* = 1.7 Hz; 1H, (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C=C-H). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -14.5 (q, breit, *J* = 6.5 Hz; 3F), -16.3 (q, *J* = 6.5 Hz; 3F), -16.9 (q, breit, *J* = 8.5 Hz; 3F), -20.3 (qq, *J* = 2.0 Hz, 8.5 Hz; 3F).

**4-Diethylamino-1,1,1,10,10,10-hexafluor-3-methyl-2,9-bis(trifluormethyl)-5,6-diazadeca-2,4,6,8-tetraen-8-carbonsäure-methylester (11f):** 1.05 g (2.0 mmol) 6-Diethylamino-7-methyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3-carbonsäure-methylester (**10f**)<sup>18)</sup> werden 8 h auf 80°C (Bad) erhitzt. Ausb. 1.05 g (100%) **11f**, gelbes Öl mit Sdp. 135°C<sup>31)</sup>/0.005 Torr.

IR (Film): 1750, 1665, 1575, 1520 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 (t, *J* = 7.2 Hz; 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.21 (t, *J* = 7.2 Hz; 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.21 (h, *J* = 2 Hz; 3H, (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C=C-CH<sub>3</sub>), 3.05–3.90 (m; 4H, N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.83 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.40 (q, breit; *J* = 4 Hz; 1H, N=C-H). — <sup>19</sup>F-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = -16.65 (q, breit, *J* = 9 Hz; 3F), -18.8 (q, *J* = 9 Hz; 3F), -20.1 (dq, *J* = 4 Hz, 9 Hz; 3F), -20.4 (qq, *J* = 2 Hz, 9 Hz; 3F).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (523.3) Ber. C 39.02 H 3.27 N 8.03 **11e**: Gef. C 39.11 H 3.16 N 8.10

**11f**: Gef. C 39.07 H 3.43 N 8.27

**Umsetzung von Benzalazin mit Hexafluor-2-butin in Xylol bei 120°C:** Eine Lösung von 1.04 g (5.0 mmol) Benzalazin (**12**) in 10 ml wasserfreiem Xylol wird mit 3.24 g (20 mmol) Hexafluor-2-butin 4 Tage im Einschlußrohr auf 120°C erhitzt. Ausb. 2.66 g (100%) 1-[1,2-Bis(trifluormethyl)-3-phenyl-2-propenyl]-5-phenyl-3,4-bis(trifluormethyl)pyrazol (**18**) mit Schmp. 73–74°C (aus Hexan).

IR (KBr): 1635, 1608, 1565, 1508 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.08 (q, *J* = 7.5 Hz; 1H, F<sub>3</sub>C-C-H), 6.67–7.53 (m; 10H, Aromatenprotonen), 7.65 (s, breit; 1H, C=C-H). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -11.6 (dq, *J* = 7.5 Hz, 7.5 Hz; 3F), -16.4 (q, *J* = 7 Hz; 3F), -17.5 (q, *J* = 7.5 Hz; 3F), -23.9 (q, *J* = 7 Hz; 3F).

**Umsetzung von Benzalazin (12) mit Hexafluor-2-butin in Xylol bei 70°C:** Eine Lösung von 2.08 g (10 mmol) **12** in 20 ml wasserfreiem Xylol wird mit 4.05 g (25 mmol) Hexafluor-2-butin im Einschlußrohr 18 Tage auf 70°C erhitzt. Die Trennung des anfallenden Produktgemisches erfolgt durch Säulenchromatographie (Eluent Tetrachlorkohlenstoff). Ausb. 0.80 g (15%) 4,8-Diphenyl-2,3,6,7-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (**14a**) mit Schmp. 112°C (nach DC, Laufmittel Tetrachlorkohlenstoff, und anschließender Umkristallisation aus Chloroform).

IR (KBr): 1670 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.84 (s, breit; 2H, N-C-H), 7.41 (s; 10H, Aromatenprotonen). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -19.4 (q, *J* = 8.3 Hz; 6F), -22.3 (q, *J* = 8.3 Hz; 6F).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (532.3) Ber. C 49.64 H 2.27 N 5.26 **18**: Gef. C 49.43 H 2.22 N 5.44

**14a**: Gef. C 49.41 H 2.40 N 5.29

Als zweite Fraktion wird mit Tetrachlorkohlenstoff **18** eluiert. Ausb. 4.25 g (80%) mit Schmp. 73–74°C (aus Hexan).

**Umsetzung von Benzalazin (12) mit Hexafluor-2-butin in Acetonitril bei 70°C:** Eine Lösung von 2.08 g (10 mmol) **12** in 15 ml wasserfreiem Acetonitril wird mit 4.05 g (25 mmol) Hexafluor-2-butin im Einschlußrohr 10 Tage bei 65–70°C gehalten. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgetrennt. Eluent Tetrachlorkohlenstoff.

1. Fraktion: 0.42 g (8 %) **14a**.

2. Fraktion: 1.32 g (26 %) 1,1-Difluor-4-phenyl-2-[5-phenyl-3,4-bis(trifluormethyl)pyrazol-1-yl]-3-(trifluormethyl)buta-1,3-dien (**19**) mit Schmp. 63–64°C (aus Hexan).

IR (KBr): 1742, 1648, 1560, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.25–7.80 (m). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = +6.0 (s, breit; 1 F), –3.0 (d,  $J$  = 3 Hz; 1 F), –14.0 (s, breit; 3 F), –16.5 (q,  $J$  = 7 Hz; 3 F), –24.0 (q,  $J$  = 7 Hz; 3 F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{F}_{11}\text{N}_2$  (512.3) Ber. C 51.58 H 2.16 N 5.47

Gef. C 51.81 H 2.09 N 5.49

3. Fraktion: 0.70 g (13 %) 4,8-Diphenyl-2,3,6,7-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (**14b**) mit Schmp. 86°C (aus Hexan).

IR (KBr): 1655  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.13 (s, breit; 2H, N–C–H), 7.16–7.73 (m; 10H, Aromatenprotonen). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –18.3 (m; 6 F), –21.0 (m; 6 F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2$  (532.3) Ber. C 49.64 H 2.27 N 5.26

Gef. C 49.76 H 2.38 N 5.31

4. Fraktion: 1.27 g (24 %) **18**.

5. Fraktion: 0.38 g (13 %) **21** mit Sdp. 75°C/0.1 Torr<sup>31)</sup> nach Reinigung durch DC (Laufmittel Tetrachlorkohlenstoff).

IR (Film): 1643, 1596, 1570  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.73 (q,  $J$  = 10.2 Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{--CF}_3$ ), 6.94–8.13 (m; 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.52 (s, breit; 1H, N=C–H). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –8.3 (q,  $J$  = 4.2 Hz; 3 F), –17.1 (tq,  $J$  = 10.2 Hz, 4.2 Hz; 3 F).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$  (282.2) Ber. C 46.82 H 2.86 N 9.93

Gef. C 46.75 H 2.94 N 9.97

1-Fluor-2-[5-phenyl-3,4-bis(trifluormethyl)pyrazol-1-yl]-3-(trifluormethyl)naphthalin (**20**): 1.03 g (2 mmol) **19** werden 2 h auf 200°C (Bad) erhitzt. Ausb. 0.90 g (90 %) **20** mit Schmp. 112°C (aus Hexan).

IR (KBr): 1607, 1560  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.20–7.52 (m; 5H), 7.60–8.36 (m; 5H). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = +45.0 (s; 1 F), –16.5 (q,  $J$  = 7 Hz; 3 F), –19.0 (s, breit; 3 F), –24.3 (q,  $J$  = 7 Hz; 3 F).

$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2$  (492.3) Ber. C 53.67 H 2.05 N 5.69

Gef. C 54.01 H 2.01 N 5.78

## Literatur

- <sup>1)</sup> K. Burger, F. Hein, C. Zettl und H. Schickaneder, Chem. Ber. **112**, 2609 (1979), vorstehend.
- <sup>2)</sup> K. Burger, vorgetragen beim 2. Lakeland Symposium on Heterocyclic Chemistry, Grasmere/England, April 1975.
- <sup>3)</sup> Vorläuf. Mitteil.: K. Burger, H. Schickaneder und W. Thenn, Tetrahedron Lett. **1975**, 1125.
- <sup>4)</sup> H. Schickaneder, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.
- <sup>5)</sup> K. Burger, H. Schickaneder und M. Pinzel, Chem.-Ztg. **100**, 90 (1976).
- <sup>6)</sup> G. Maier und M. Weißler, Tetrahedron Lett. **1969**, 4987.
- <sup>7)</sup> J. E. Baldwin und M. S. Kaplan, Chem. Commun. **1969**, 1354.
- <sup>8)</sup> R. T. Hobgood jr. und J. H. Goldstein, J. Mol. Spectrosc. **12**, 76 (1964).
- <sup>9)</sup> W. J. Middleton, J. Org. Chem. **30**, 1307 (1965).
- <sup>10)</sup> A.-M. Weidler-Kubaneck und M. H. Litt, J. Org. Chem. **33**, 1844 (1968).
- <sup>11)</sup> V. A. Pattison, J. Org. Chem. **35**, 2096 (1970).
- <sup>12)</sup> J. Elguero, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 1925; Literaturzusammenfassung über elektrocyclische Ringöffnungen von Fünfringheterocyclen siehe dort.
- <sup>13)</sup> T. P. Forshaw und A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C **1971**, 2404.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> R. L. Stern und J. G. Krause, J. Org. Chem. **33**, 212 (1968). – <sup>14b)</sup> R. L. Stern und J. G. Krause, J. Heterocycl. Chem. **5**, 263 (1968).

- <sup>15</sup> <sup>15a)</sup> E. E. Schweizer, C. S. Kim, C. S. Labaw und W. P. Murray, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 7. — <sup>15b)</sup> T. A. Albright, S. Evans, C. S. Kim, C. S. Labaw, A. B. Russiello und E. E. Schweizer, J. Org. Chem. **42**, 3691 (1977).
- <sup>16)</sup> K. Burger, H. Schickaneder und A. Meffert, Z. Naturforsch., Teil B, **30**, 622 (1975).
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> P. Frêche, Dissertation, L'Université de Rennes 1976, und dort zitierte Lit. Wir danken Herrn Prof. E. Levas für die Überlassung eines Exemplars der Dissertation. — <sup>17b)</sup> P. Frêche, A. Gorgues und E. Levas, Tetrahedron **33**, 2069 (1977).
- <sup>18)</sup> K. Burger und F. Hein, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>19)</sup> R. E. Banks, Fluorocarbons and their Derivatives, S. 234ff., Macdonald Technical & Scientific, London 1970.
- <sup>20)</sup> R. Fields in Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 5a, S. 121ff., E. F. Mooney, Edit., Academic Press, London-New York 1972.
- <sup>21)</sup> C. Zettl, Versuche 1976.
- <sup>22)</sup> S. Evans, R. C. Gearhart, L. J. Guggenberger und E. E. Schweizer, J. Org. Chem. **42**, 452 (1977).
- <sup>23)</sup> K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. **108**, 1460 (1975).
- <sup>24)</sup> K. Burger und F. Hein, Chem.-Ztg. **102**, 152 (1978).
- <sup>25)</sup> K. Burger, H. Schickaneder und C. Zettl, Synthesis **1976**, 803.
- <sup>26)</sup> C. W. Spangler, Chem. Rev. **1976**, 187, und dort zitierte Lit.
- <sup>27)</sup> Elektrocyclischer Ringschluß mit Eliminierung: siehe C. Jutz, Topics in Current Chemistry, Springer, Berlin-Heidelberg, Bd. **73**, 125 (1978).
- <sup>28)</sup> C. G. Krespan, J. Org. Chem. **34**, 42 (1969).
- <sup>29)</sup> Siehe Lit. <sup>1)</sup> und dort Fußnote <sup>42)</sup>.
- <sup>30)</sup> Die Rückumwandlung **8** → **5** erfolgt bei Raumtemp. im Verlaufe weniger Tage.
- <sup>31)</sup> Innentemp. des Ofens bei der Kugelfrohrdestillation.