

## Intramolekulare 1,3-Dipolare Cycloadditionen von *N*-Allyldiazoacetamiden und *N*-Allyldiazomalonamidestern<sup>1)</sup>

Hubert Sturm<sup>a</sup>, Karl-Hans Ongania<sup>a</sup>, John J. Daly<sup>b</sup> und Wilhelm Klötzer<sup>\*a</sup>

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck<sup>a</sup>,  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, und

Zentrale Forschungseinheiten, F. Hoffmann-La Roche & Co., AG Basel<sup>b</sup>,  
CH-4002 Basel

Eingegangen am 24. April 1980

Die *N*-Allyldiazoacetamide **1**, **1a** sind bei 20°C instabil. Sie reagieren langsam in einer intramolekularen 1,3-Dipolaren Cycloaddition zu *cis*-Hexahydropyrrolo[3,4-*c*]pyrazolderivaten. Die *N*-Allyldiazomalonamidester **4**, **4a** reagieren wesentlich schneller. Die *cis*-Verknüpfung eines der bicyclischen Reaktionsprodukte wird durch Röntgenanalyse von **10** belegt. Das zu **1** isostere Diallyldiazoketon **11** sowie der sekundäre *N*-Allyldiazomalonamidester **12** sind stabil und geben keine intramolekularen Cycloaddukte. Die qualitative Abschätzung der HO,LU-Orbitalenergien sowie der Atomkoeffizienten ist in Übereinstimmung mit den beobachteten Reaktivitäten und der Regiospezifität.

### Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloadditions of *N*-Allyldiazoacetamides and *N*-Allyldiazomalonamide Esters

The *N*-allyldiazoacetamides **1**, **1a** are unstable at 20°C and yield *cis*-hexahydropyrrolo[3,4-*c*]pyrazoles in the course of an intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition. The *N*-allyldiazomalonamide esters **4**, **4a** form the corresponding cycloadducts substantially faster. The *cis*-anellation of one of the bicyclic products is shown by the X-ray analysis of the derivative **10**. The diallyldiazoketone **11** which is isosteric to **1** and the secondary *N*-allylmalonamide ester **12** are stable and fail to furnish intramolecular cycloadducts. The qualitative appraisal of the HO,LU-energies and the atomic coefficients is in agreement with the observed reactivities and the regiospecificity.

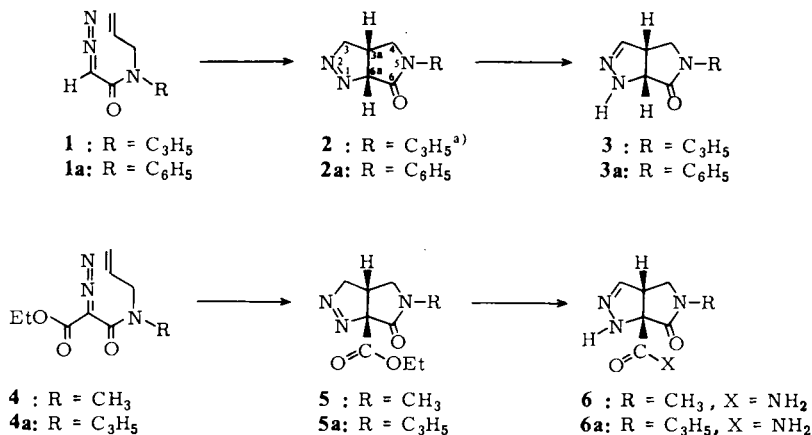
Im Vergleich zur umfangreichen Literatur über bimolekulare 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Diazoalkanderivaten sind intramolekulare Beispiele relativ selten<sup>2)</sup>.

Die kürzlich beschriebene intramolekulare Cycloaddition, die Allylaminaddukte der 5-Diazo-urazile eingehen<sup>1)</sup>, veranlaßte uns nach einfachen Modellen zu suchen, um den Geltungsbereich dieser Reaktion abzugrenzen und um sie qualitativ im Hinblick auf die HMO-Grenzorbnal-näherungen zu betrachten. *N*-Allyldiazoacetamide und *N*-Allyldiazomalonamidester (Schema 1) erschienen uns wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit dem erwähnten Beispiel<sup>1)</sup> am besten geeignet.

Die Diazocarbonsäureallylamide **1**, **1a**, **4** und **4a** werden nach bekannten Verfahren hergestellt (s. experimenteller Teil). Das *N,N*-Diallyldiazoacetamid **1** wurde bereits auf einem anderen Weg erhalten<sup>3)</sup> aber nicht vom stets mitvorhandenen Cycloisomeren **2** differenziert.

Auch die frisch hergestellten Allylamide **1a**, **4** und **4a** (Schema 1) enthalten bei der bald nach der Aufarbeitung vorgenommenen Überprüfung spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch nachweisbare Cycloisomere. Da die Cyclisierung von **1** nur bei 20°C ohne Bildung größerer Anteile an isomerem **3** und unidentifizierten Nebenprodukten verlief, wurde generell auf die Anwendung erhöhter Reaktionstemperaturen verzichtet. Die Diazoessigsäurederivate **1**, **1a** reagieren viel langsamer als die Diazomalsäurederivate **4**, **4a** (Tab. 1).

Schema 1



<sup>a)</sup> Alle angeführten Bicyclen sind Racemate. Wiedergegeben ist jeweils ein Enantiomeres.

Tab. 1. Reaktionen der Diazoverbindungen

Edukt	Lösungsmittel	Reaktionszeit bei 20–22°C	Produkt	Ausb.
<b>1</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> oder in Substanz	30 d	<b>2</b>	65% isoliert als <b>3</b>
<b>1a</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5 Monate	<b>2a</b>	80%
<b>4</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24 h	<b>5</b>	90%
<b>4a</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<12 h	<b>5a</b>	72% isoliert als <b>6a</b>
<b>11</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> oder in Substanz	>3 Monate <sup>a)</sup>	–	keine Reaktion
<b>12</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> oder in Substanz	18 Monate <sup>a)</sup>	–	keine Reaktion

<sup>a)</sup> Auch bei der Destillation stabil (s. exp. Teil).

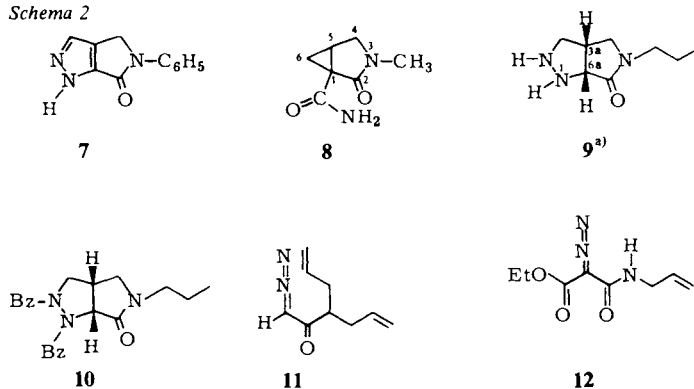
Die entstehenden substituierten 3,3a,4,5,6,6a-Hexahydropyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-one sind Derivate eines Ringsystems das unseres Wissens nur selten in der Lit.<sup>4,5)</sup> erwähnt ist.

Die schwierige Reindarstellung der nur spektroskopisch charakterisierten, öligen Verbindung **2** veranlaßte uns, die basenkatalysierte Isomerisierung zum kristallisierten  $\Delta^2$ -Isomeren **3** vorzunehmen.

Auch **2a**, **5** und **5a** lassen sich entweder säure- oder basenkatalysiert in die  $\Delta^2$ -Verbindungen **3a**, **6** und **6a** umwandeln, wobei im Falle von **5** und **5a** unter Anwendung von Ammoniak auch die 6a-ständige Estergruppe aminolysiert wird.

Als weitere charakteristische Folgeprodukte wurden das Tetrahydropyrrolo[3,4-c]-pyrazol-Derivat **7** durch Dehydrierung von **3a** und das bicyclische Cyclopropanderivat **8** durch Photolyse von **5** mit nachfolgender Aminolyse der Esterfunktion hergestellt (Schema 2).

Schema 2



<sup>a)</sup> **9** und **10** sind Racemate. Wiedergegeben ist ein Enantiomeres.

Das zu **1** isostere Diallyldiazoketon **11** gibt kein Cycloadditionsprodukt und ist auch bei erhöhter Temperatur stabil. Desgleichen zeigt auch der sekundäre *N*-Allyldiazomalonamidester **12**, welcher dem sonst reaktiveren Diazomalonamidestertyp angehört, nach langer Reaktionszeit bei 20°C oder beim Destillieren keine Tendenz zur intramolekularen Cycloaddition (Tab. 1, Schema 2).

### Spektroskopische Daten

Im IR-Spektrum zeigen die Edukte **1**, **1a**, **4** und **4a** Diazobanden bei 2110–2130 cm<sup>-1</sup> und Amidbanden bei 1615–1620 cm<sup>-1</sup>. Schon während der Aufarbeitung erscheinen zunehmend stärker werdende Lactambanden bei 1680–1700 cm<sup>-1</sup> für die cyclischen Produkte **2**, **2a**, **5** und **5a**. Der Endpunkt der Reaktion ist am Verschwinden der Diazobande erkennbar.

Die Cyclisierung kann auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verfolgt werden. In den Monoallylverbindungen **1a** und **4** verschwindet im Verlauf der Reaktion das Vinylmultipllett bei  $\delta = 4.8$ –6.1, während es bei den Diallylverbindungen **1** und **4a** abgeschwächt wird. In den Edukten **1** und **1a** nimmt das Singulett des  $\alpha$ -Protons bei  $\delta = 4.9$  graduell ab und wird durch ein Dublett bei tieferem Feld ( $\delta = 5.46$  bzw. 5.8) für das 6a-Proton in **2** bzw. **2a** abgelöst.

Die isomeren  $\Delta^2$ -Verbindungen **3**, **3a**, **6** und **6a** zeigen außer einem austauschbaren NH-Proton ein Singulett für 3-H bei  $\delta \approx 6.6$  bei sonst mit den  $\Delta^1$ -Verbindungen vergleichbaren spektroskopischen Daten.

## Röntgenanalyse

Die Stereochemie der Cyclisierung, die bei konzertiertem Verlauf zu *cis*-Bicyclen führen sollte<sup>6)</sup>, wurde in einem Falle durch Röntgenanalyse des kristallisierten Derivates **10** von **2** überprüft. Dazu wird **2** katalytisch zum *N*-Propyl-octahydroderivat **9** reduziert. Auch die Hydrierung des  $\Delta^2$ -Isomeren **3** führt zu **9**, womit gezeigt ist, daß die basenkatalysierte Isomerisierung von **2** zu **3** unter Erhaltung der Stereochemie an dem Brückenkopf-C-Atom verläuft. Das Octahydroderivat **9** wird mit Benzoessäureanhydrid in das Dibenzoylderivat **10** verwandelt, welches sich aufgrund der Röntgenanalyse als 3a,6a-*cis*-Derivat erwies (Abb. 1).

Tab. 2: Atomkoordinaten mit Standardabweichungen und thermischen Parametern

Atom	X	Y	Z	B	Atom	X	Y	Z	B
C(1)	0.3755(5)	0.2943(2)	0.669(4) *		O(26)	0.1360(4)	0.4344(2)	0.8207(4) *	
C(2)	0.5202(5)	0.3213(3)	0.6609(5) *		O(27)	0.0516(3)	0.2487(2)	0.8442(4) *	
N(3)	0.5948(4)	0.3249(2)	0.8014(4) *		O(28)	0.5814(3)	0.2823(2)	1.0085(4) *	
C(4)	0.5368(5)	0.2896(2)	0.8867(5) *		H(11)	0.3368(5)	0.2663(2)	0.5778(4) 7.4	
C(5)	0.4025(5)	0.2585(2)	0.8052(5) *		H(21)	0.5108(5)	0.3694(3)	0.6144(5) 7.4	
N(6)	0.2825(4)	0.2749(2)	0.8663(4) *		H(22)	0.5732(5)	0.2885(3)	0.6041(5) 7.4	
N(7)	0.2460(4)	0.3391(2)	0.8199(4) *		H(51)	0.4124(5)	0.2057(2)	0.8001(5) 7.4	
C(8)	0.2649(5)	0.3456(3)	0.6808(5) *		H(81)	0.1675(5)	0.3357(3)	0.6092(5) 7.4	
C(9)	0.2290(5)	0.3599(3)	0.8418(6) *		H(82)	0.2012(5)	0.3945(3)	0.6633(5) 7.4	
C(10)	0.2095(6)	0.4333(3)	0.8249(7) *		H(91)	0.7735(5)	0.3494(3)	0.9471(6) 7.4	
C(11)	0.6267(8)	0.4620(4)	0.9181(8) *		H(92)	0.8000(5)	0.3429(3)	0.7804(6) 7.4	
C(12)	0.1826(5)	0.3849(2)	0.8843(5) *		H(101)	0.6552(6)	0.4432(3)	0.7218(7) 7.4	
C(13)	0.1731(4)	0.3756(2)	1.0279(4) *		H(102)	0.8121(6)	0.4562(3)	0.8440(7) 7.4	
C(14)	0.2688(5)	0.3404(2)	1.1247(4) *		H(111)	0.6165(8)	0.5144(4)	0.9011(8) 7.4	
C(15)	0.2529(5)	0.3385(3)	1.2573(5) *		H(112)	0.6803(8)	0.4528(4)	1.0217(8) 7.4	
C(16)	0.1444(6)	0.3720(3)	1.2947(5) *		H(113)	0.5234(8)	0.4398(4)	0.8995(8) 7.4	
C(17)	0.0505(5)	0.4076(3)	1.2010(6) *		H(141)	0.3549(5)	0.3145(2)	1.0959(4) 7.4	
C(18)	0.0650(5)	0.4099(2)	1.0696(6) *		H(151)	0.3264(5)	0.3106(3)	1.3320(5) 7.4	
C(19)	0.1728(5)	0.2307(2)	0.8628(4) *		H(161)	0.1331(6)	0.3703(3)	1.3987(5) 7.4	
C(20)	0.2189(4)	0.1619(2)	0.8985(4) *		H(171)	-0.0347(5)	0.4336(3)	1.2310(6) 7.4	
C(21)	0.1421(6)	0.1111(3)	0.8278(6) *		H(181)	-0.0081(5)	0.4387(2)	0.9955(6) 7.4	
C(22)	0.1813(7)	0.0467(3)	0.8591(7) *		H(211)	0.0514(6)	0.1218(3)	0.7482(6) 7.4	
C(23)	0.2957(6)	0.0325(3)	0.9626(6) *		H(221)	0.1226(7)	0.0071(3)	0.8018(7) 7.4	
C(24)	0.3698(5)	0.0833(3)	1.0343(5) *		H(231)	0.3258(6)	-0.0179(3)	0.9872(6) 7.4	
C(25)	0.3341(5)	0.1481(2)	1.0019(5) *		H(241)	0.4573(5)	0.0725(3)	1.1173(5) 7.4	
					H(251)	0.3957(5)	0.1877(2)	1.0566(5) 7.4	

\*) Anisotrope Temperaturfaktoren

$$T = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}hl + B_{13}hl + B_{12}hk)]$$

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>23</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>12</sub>
C(1)	0.0133	0.0031	0.0081	-0.0025	0.0058	-0.0025
C(2)	0.0138	0.0043	0.0103	-0.0003	0.0065	-0.0033
N(3)	0.0103	0.0030	0.0112	0.0002	0.0064	-0.0028
C(4)	0.0096	0.0023	0.0104	0.0001	0.0064	0.0003
C(5)	0.0100	0.0022	0.0105	-0.0008	0.0076	-0.0006
N(6)	0.0100	0.0017	0.0097	0.0009	0.0061	-0.0004
N(7)	0.0127	0.0019	0.0099	0.0011	0.0052	-0.0002
C(8)	0.0151	0.0032	0.0087	0.0022	0.0053	0.0001
C(9)	0.0105	0.0039	0.0165	0.0026	0.0070	-0.0021
C(10)	0.0141	0.0039	0.0209	0.0031	-0.0000	-0.0058
C(11)	0.0244	0.0040	0.0270	-0.0059	0.0020	-0.0029
C(12)	0.0102	0.0018	0.0102	0.0003	0.0003	0.0004
C(13)	0.0094	0.0015	0.0092	-0.0002	0.0007	-0.0002
C(14)	0.0108	0.0022	0.0091	-0.0003	0.0021	0.0008
C(15)	0.0132	0.0031	0.0094	0.0002	0.0005	-0.0000
C(16)	0.0144	0.0034	0.0102	-0.0009	0.0061	-0.0001
C(17)	0.0134	0.0029	0.0151	-0.0018	0.0095	0.0004
C(18)	0.0106	0.0024	0.0143	-0.0005	0.0027	0.0005
C(19)	0.0093	0.0022	0.0093	-0.0010	0.0040	-0.0007
C(20)	0.0098	0.0020	0.0102	-0.0001	0.0074	0.0005
C(21)	0.0141	0.0024	0.0170	-0.0022	-0.0055	-0.0001
C(22)	0.0217	0.0021	0.0245	-0.0027	-0.0070	-0.0011
C(23)	0.0193	0.0020	0.0193	0.0003	-0.0001	0.0014
C(24)	0.0147	0.0027	0.0126	0.0021	0.0062	0.0020
C(25)	0.0116	0.0024	0.0105	0.0003	0.0061	0.0011
O(26)	0.0231	0.0024	0.0170	0.0028	0.0025	0.0054
O(27)	0.0091	0.0026	0.0183	0.0002	0.0050	-0.0001
O(28)	0.0122	0.0039	0.0114	0.0023	0.0029	0.0003

Der Einkristall von **10** ( $0.2 \times 0.3 \times 0.45$  mm) wurde aus 80proz. Ethanol erhalten. Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $M = 377.44$ ,  $a = 9.730$  (3),  $b = 20.304$  (6),  $c = 10.103$  (3),  $\beta = 102.5^\circ$  (1),  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.29$  g/cm<sup>3</sup>.

Die Beugungsintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter) gemessen: 1766 Reflexe mit  $I > 2\sigma$  wurden zur Strukturbestimmung mittels einer direkten Methode und zur Verfeinerung mit „full matrix least squares“ (G. M. Sheldrick, University of Cambridge, England, SHELX-System) bis zur Konvergenz bei  $R = 5.96\%$  verwendet.

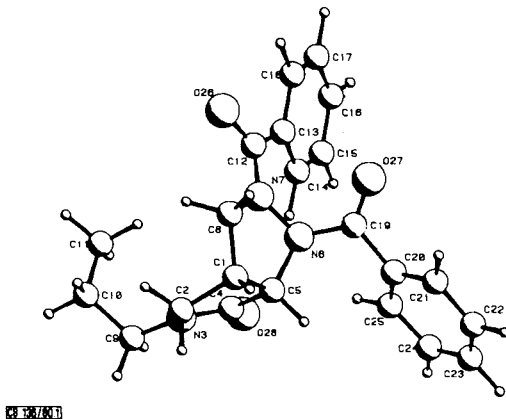


Abb. 1. Struktur von **10**

Tab. 3: Bindungslängen mit Standardabweichungen in Å

C2 --- C1	1.530 ( 0.007 )	O26 --- C12	1.227 ( 0.005 )
C5 --- C1	1.526 ( 0.006 )	C14 --- C13	1.394 ( 0.006 )
C8 --- C1	1.522 ( 0.007 )	C18 --- C13	1.395 ( 0.006 )
N3 --- C2	1.450 ( 0.006 )	C15 --- C14	1.382 ( 0.007 )
C4 --- N3	1.336 ( 0.006 )	C16 --- C15	1.377 ( 0.007 )
C9 --- N3	1.465 ( 0.006 )	C17 --- C16	1.370 ( 0.007 )
C5 --- C4	1.522 ( 0.006 )	C18 --- C17	1.376 ( 0.007 )
O28 --- C4	1.223 ( 0.005 )	C20 --- C19	1.487 ( 0.006 )
N6 --- C5	1.472 ( 0.005 )	O27 --- C19	1.209 ( 0.005 )
N7 --- N6	1.403 ( 0.005 )	C21 --- C20	1.381 ( 0.006 )
C19 --- N6	1.390 ( 0.005 )	C25 --- C20	1.366 ( 0.006 )
C8 --- N7	1.462 ( 0.006 )	C22 --- C21	1.379 ( 0.007 )
C12 --- N7	1.357 ( 0.006 )	C23 --- C22	1.383 ( 0.008 )
C10 --- C9	1.507 ( 0.008 )	C24 --- C23	1.372 ( 0.007 )
C11 --- C10	1.484 ( 0.009 )	C25 --- C24	1.383 ( 0.006 )
C13 --- C12	1.486 ( 0.006 )		

Tab. 4: Bindungswinkel mit Standardabweichungen in Grad

C5 --- C1 --- C2	103.8 ( 0.4 )	C13 --- C12 --- N7	120.8 ( 0.4 )
C8 --- C1 --- C2	115.7 ( 0.4 )	O26 --- C12 --- N7	117.8 ( 0.4 )
C8 --- C1 --- C5	104.1 ( 0.4 )	O26 --- C12 --- C13	121.4 ( 0.4 )
N3 --- C2 --- C1	103.7 ( 0.4 )	C14 --- C13 --- C12	125.2 ( 0.4 )
C4 --- N3 --- C2	114.3 ( 0.4 )	C18 --- C13 --- C12	115.7 ( 0.4 )
C9 --- N3 --- C2	121.7 ( 0.4 )	C18 --- C13 --- C14	118.8 ( 0.4 )
C9 --- N3 --- C4	123.8 ( 0.4 )	C15 --- C14 --- C13	119.8 ( 0.4 )
C5 --- C4 --- N3	107.9 ( 0.4 )	C16 --- C15 --- C14	120.3 ( 0.5 )
O28 --- C4 --- N3	127.3 ( 0.4 )	C17 --- C16 --- C15	120.5 ( 0.5 )
O28 --- C4 --- C5	124.8 ( 0.4 )	C18 --- C17 --- C16	119.8 ( 0.5 )
C4 --- C5 --- C1	104.5 ( 0.4 )	C17 --- C18 --- C13	120.7 ( 0.5 )
N6 --- C5 --- C1	105.8 ( 0.4 )	C20 --- C19 --- N6	114.2 ( 0.4 )
N6 --- C5 --- C4	110.2 ( 0.4 )	O27 --- C19 --- N6	121.8 ( 0.4 )
N7 --- N6 --- C5	103.7 ( 0.3 )	O27 --- C19 --- C20	123.6 ( 0.4 )
C19 --- N6 --- C5	121.2 ( 0.3 )	C21 --- C20 --- C19	118.4 ( 0.4 )
C19 --- N6 --- N7	117.0 ( 0.3 )	C25 --- C20 --- C19	121.7 ( 0.4 )
C8 --- N7 --- N6	109.3 ( 0.3 )	C25 --- C20 --- C21	119.9 ( 0.4 )
C12 --- N7 --- N6	125.8 ( 0.4 )	C22 --- C21 --- C20	119.9 ( 0.5 )
C12 --- N7 --- C8	124.2 ( 0.4 )	C23 --- C22 --- C21	120.5 ( 0.5 )
N7 --- C8 --- C1	104.5 ( 0.4 )	C24 --- C23 --- C22	119.3 ( 0.5 )
C10 --- C9 --- N3	111.4 ( 0.4 )	C25 --- C24 --- C23	120.9 ( 0.5 )
C11 --- C10 --- C9	112.8 ( 0.6 )	C24 --- C25 --- C20	119.5 ( 0.5 )

Tab. 5: Einige Torsionswinkel in Grad

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1 (C2-N3) C4	16.9	C12 (C13-C14) C15	176.
C2 (N3-C4) C5	-2.6	C13 (C14-C15) C16	-1.
N3 (C4-C5) C1	-12.9	C14 (C15-C16) C17	0.
C4 (C5-C1) C2	22.1	C15 (C16-C17) C18	-0.
C5 (C1-C2) N3	-23.3	C16 (C17-C18) C13	1
C1 (C5-N6) N7	-32.6	C17 (C18-C13) C14	-1
C5 (N6-N7) C8	36.7	C18 (C13-C14) C15	1
N6 (N7-C8) C1	-25.5	C5 (N6-C19) O27	-141
N7 (C8-C1) C5	4.1	C5 (N6-C19) C20	45
C8 (C1-C5) N6	17.0	N6 (C19-C20) C21	-141
C1 (C2-N3) C9	-168.3	C19 (C20-C21) C22	-179
C2 (N3-C9) C10	69.6	C20 (C21-C22) C23	1
N3 (C9-C10) C11	66.1	C21 (C22-C23) C24	0
N6 (N7-C12) C13	13.4	C22 (C23-C24) C25	-1
N6 (N7-C12) O26	-167.8	C23 (C24-C25) C20	1
N7 (C12-C13) C14	28.7	C24 (C25-C20) C21	-0
		C25 (C20-C21) C22	-0

## Diskussion der Ergebnisse

### a) Reaktivität des 1,3-dipolaren Molekülteils

Diazoessigsäureester geben bei der bimolekularen Cycloaddition mit olefinischen Dipolarophilen 3- oder 4-substituierte Pyrazoline. Mit Donor- oder konjugiert-substituierten Olefinen entstehen 4-substituierte Pyrazoline<sup>7)</sup>. Diese Additionsrichtung entspricht der beobachteten Regiospezifität in der vorliegenden Arbeit. Die umgekehrte Orientierung beim Additionsschritt würde energetisch ungünstige [3.2.1]Bicyclen<sup>8)</sup> liefern.

In Diazoalkanen führt die Absenkung der LU(Dipol)-Orbitalenergie durch Acceptorsubstituenten zur LU(Dipol)-HO(Dipolarophil)-Kontrolle der Cycloaddition mit Olefinen<sup>9-11)</sup>. Dies trifft auch für **1** und **1a** als einfach carbonylsubstituierte Diazoalkan-Dipole – intramolekular kombiniert mit dem Allylamid-Dipolarophil – zu.

Bei zunehmender Absenkung der LU(Dipol)-Orbitalenergie durch einen zusätzlichen Carbonylsubstituenten wie in den Verbindungen **4**, **4a** ist mit einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Grenzorbitalen und in der Folge mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit<sup>12)</sup> gegenüber dem dipolarophilen *N*-Allylamidteil des Moleküls zu rechnen. Durch die Acceptorsubstituenten wird auch der LU(Dipol)-Atomkoeffizient des terminalen Stickstoffs  $c_8$  (vgl. Abb. 2) vergrößert<sup>13)</sup>.

### b) Reaktivität des dipolarophilen Molekülteiles

Das Versagen der intramolekularen Cycloaddition beim Diallyldiazoketon **11** im Vergleich zum Eintritt der Reaktion beim isosteren **1** erklären wir durch die Annahme, daß im dipolarophilen Molekülteil des Diallylamidderivates **1** außer dem auch in **11** gegebenen Alkyldonoreffekt zusätzlich ein partieller Konjugationseffekt (homallylinteraktion)<sup>14)</sup> des einsamen N-Elektronenpaares wirksam wird. Durch die damit verbundene Anhebung des HO(Dipolarophil)<sup>15)</sup> wird die Energiedifferenz der beteiligten Grenzorbitale verringert sowie der terminale Atomkoeffizient des Allylamidsystems  $c_1$  vergrößert (Abb. 2). Dies sollte sich sowohl auf die Reaktivität als auch auf die Regiospezifität des Systems im Sinne der Bildung von **2** (beziehungsweise **2a**, **5** und **5a**) auswirken.

Zusätzlich werden noch in allen Fällen in denen Cyclisierung eintritt, Entropiefaktoren die Bildung des bicyclischen 5-Ringsystems im Verlauf dieser intramolekularen Version der 1,3-dipolaren Cycloaddition begünstigen<sup>10)</sup>.



Abb. 2. Atomkoeffizienten (c)

Eine orientierende HMO-Berechnung (Parameter nach *Streitwieser*<sup>16)</sup> und *Lischka*<sup>17)</sup> am Modell (Abb. 2) zeigt, daß die experimentell gefundene Regiospezifität den Koeffizientengrößen der reagierenden Zentren entspricht und daß die Differenz der Grenzorbitalenergien mit jener konzentrierter, orbitalkontrollierter Cycloadditionen vergleichbar sind.

Eine für die intramolekulare Cycloaddition ungünstige Konformation **12** wird als Grund für das Versagen der Reaktion beim sekundären *N*-Allylamid angenommen. Ähnliche Unterschiede der Reaktivität in Abhängigkeit von der Substitution am Amidstickstoff wurden auch bei intramolekularen [4 + 2]-Cycloadditionen festgestellt. Auch in diesen Beispielen tritt bei tertiären *N*-Pentadienylacrylamiden<sup>18)</sup> und *N*-( $\omega$ -Furylalkyl)acrylamiden<sup>19)</sup> glatte Cyclisierung ein, während die entsprechenden sekundären Amide aufgrund ungünstiger Konformationen unter vergleichbaren Bedingungen nicht reagieren.

Den Firmen *Hoffmann-La Roche*, Wien und Basel, danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit verbindlichst.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Kofler-Heizmikroskop. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol C-60-HL Gerät (TMS innerer Standard, Protonenaustausch mit D<sub>2</sub>O). IR-Spektren: Beckman Accu-Lab 2 Gerät. DSC: Polygram® SIL G/UV<sub>254</sub>-Fertigfolien, als Laufmittel Chloroform/Essigester (2:1).

*N,N*-Diallyl-2-diazoacetamid (**1**): Zu einer Lösung von 9.0 g (60 mmol) *N,N*-Diallyl-2-aminoacetamid<sup>20)</sup> in 200 ml Chloroform werden 5.7 g (67 mmol) feingepulvertes Natriumnitrit gegeben. Bei 20°C werden dann unter Rühren 5.4 g (90 mmol) Eisessig in 15 ml Wasser zugetropft. Nach 3 h wird die Chloroformphase mit Wasser gewaschen und getrocknet. Als Eindampfrestd erhält man 8.9 g (89%) gelbes, öliges **1**, *R*<sub>F</sub> 0.64. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2110 (C=N=N), 1610 cm<sup>-1</sup> (C=O), wie Lit.<sup>3)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.83 (d, *J* = 5 Hz, 4H, 2 NCH<sub>2</sub>), 4.93 (s, 1H, H–C=N=N), 4.8–6.1 (m, 6H, 2 Vinyl). Die Spektren wurden sofort nach der Isolierung angefertigt. Wegen der einsetzenden Cyclisierung zu **2**, *R*<sub>F</sub> 0.13, wurde auf eine weitergehende Charakterisierung verzichtet.

*5-Allyl-3,3a,4,5,6,6a-hexahydropyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on* (**2**): Eine Lösung von 8.8 g (53 mmol) **1** in 200 ml Methylenchlorid wird unter Stickstoff im Dunkeln bei 20°C 4 Wochen aufbewahrt, wobei die IR-Diazobande bei 2110 cm<sup>-1</sup> völlig verschwindet. Nach dem Einengen auf 200 ml wird die dunkelgefärbte Lösung durch Filtrieren über Silicagel aufgehellt und vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe, ölige Eindampfrestd, 8.0 g (91%) **2**, *R*<sub>F</sub> 0.13, wandelt sich bei Reinigungsversuchen durch Destillation oder Säulenchromatographie teilweise in das  $\Delta^2$ -Isomere **3**, *R*<sub>F</sub> 0.07, um. Daher wurde spektroskopisch das rohe **2** untersucht. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O Lactam). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.5–3.2 (m, 2H, 3a-H, 4-H), 3.62 (mc, 1H, 4-H), 3.8 (d, *J* = 5 Hz, 5-NCH<sub>2</sub>), 4.55–4.8 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 5.46 (d, *J* = 10 Hz, 1H, 6a-H), 4.8–6.1 (m, 3H, Vinyl).

*5-Allyl-1,3a,4,5,6,6a-hexahydropyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on* (**3**): 1.0 g (0.6 mmol) **2** in 10 ml wasserfreiem Ethanol werden bei 0°C mit 1 ml 0.5 *N* Natriumethylatlösung versetzt. Nach 30 min wird mit Eisessig neutralisiert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Der Eindampfrestd der organischen Phase wird kugelrohrdestilliert. Sdp. 150°C/0.4 Torr, 0.65 g (65%) **3**, Schmp. 90°C (aus Methanol), *R*<sub>F</sub> 0.07. – IR (KBr): 3300 (NH), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.1–4.4 (m, 5H, 3a-H, 4-H<sub>2</sub>, 5-NCH<sub>2</sub>), 4.08 (d, *J* = 10 Hz, 1H, 6a-H), 4.85–6.1 (m, 3H, Vinyl), 6.23 (s, 1H austauschbar, NH), 6.66 (s, 1H, 3-H).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (165.2) Ber. C 58.17 H 6.71 N 25.44 Gef. C 58.20 H 6.86 N 25.44

*N-Allyl-N-phenyl-2-diazoacetamid (1a)*: *N*-Allyl-*N*-phenyl-2-aminoacetamid wird analog dem *N,N*-Diallyl-2-aminoacetamid nach Lit.<sup>20)</sup> hergestellt. Farbloses Öl, Sdp. 108°C/0.2 Torr. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3370, 3300 (NH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.6 (s, 2H austauschbar, NH<sub>2</sub>), 3.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>–C=O), 4.25 (d, *J* = 7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.8–6.3 (m, 3H, Vinyl), 7.28 (mc, 5H, arom.). 5.0 g (26 mmol) des Aminoacetamids in 100 ml Chloroform werden bei 20°C unter Rühren mit 2 g (29 mmol) Natriumnitrit und dann tropfenweise mit 2.3 g (39 mmol) Eisessig in 10 ml Wasser versetzt. Nach 3 h wird die Chloroformphase gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand bleiben 4.6 g (88%) rohes öliges **1a**, *R*<sub>F</sub> 0.74. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2110 (C=N=N), 1610 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.23 (d, *J* = 7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.88 (s, 1H, H–C=N<sub>2</sub>), 4.84–6.1 (m, 3H, Vinyl), 7.28 (m, 5H, arom.). Bei Reinigungsversuchen wird zunehmend Cyclisierung zu **2a**, *R*<sub>F</sub> 0.18, beobachtet. Auf eine weitergehende Charakterisierung von **1a** wurde daher verzichtet.

*3,3a,4,5,6,6a-Hexahydro-5-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on (2a)*: Die Lösung von 4.6 g (23 mmol) **1a** in 50 ml Methylenchlorid zeigte erst nach 5monatigem Lagern unter N<sub>2</sub> im Dunkeln fast keine IR-Diazobande bei 2110 cm<sup>-1</sup> mehr. Durch Einengen der Lösung auf 10 ml und Kühlen erhält man 3.8 g (81%) **2a**, Schmp. 165°C (Zers.) (aus Ethanol), *R*<sub>F</sub> 0.18. – IR (KBr): 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O Lactam). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.7–3.2 (m, 1H, 3a-H), 3.1 (dd, *J* = 10 Hz (geminal), *J* = 3 Hz (vicinal), 1H, 4-H), 4.03 (dd, *J* = 10 Hz (geminal), *J* = 9 Hz (vicinal), 1H, 4-H), 4.76 (m, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 5.6 (d, *J* = 9 Hz, 6a-H), 7.05–7.55 (m, 5H, arom.).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (201.2) Ber. C 65.66 H 5.51 N 20.88 Gef. C 65.81 H 5.72 N 20.73

*1,3a,4,5,6,6a-Hexahydro-5-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on (3a)*: a) Die Lösung von 1.0 g (4.92 mmol) **2a** in 40 ml wasserfreiem Ethanol wird mit 1 ml 0.5 N Natriumethylatlösung versetzt. Nach 30 min wird mit Eisessig neutralisiert, auf 5–10 ml eingengt und gekühlt, wobei sich 0.9 g (90%) **3a** abscheiden, Schmp. 144°C (aus Ethanol), *R*<sub>F</sub> 0.11. – IR (KBr): 3260 (NH), 1682 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.3 (m, 1H, 3a-H), 3.55–4.35 (m, 2H, 4-H<sub>2</sub>), 4.3 (d, *J* = 10 Hz, 1H, 6a-H), 6.73 (s, 1H, 3-H), 6.9–7.8 (m, 5H, arom., 1H austauschbar, NH).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (201.2) Ber. C 65.66 H 5.51 N 20.88 Gef. C 65.38 H 5.54 N 20.62

b) 0.2 g (0.99 mmol) **2a** in 20 ml Methylenchlorid werden mit 1 ml gesättigter Ether/HCl-Lösung versetzt, wobei eine Fällung entsteht. Durch Schütteln der Suspension mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat tritt wieder Lösung ein. Die Methylenchloridphase hinterläßt 0.16 g (80%) **3a**, nach IR und <sup>1</sup>H-NMR übereinstimmend mit vorstehendem Produkt.

*N-Allyl-N-methyl-diazomalonsäure-amid-ethylester (4)*: Die Lösung von 1.15 g (11.4 mmol) Triethylamin und 0.83 g (11.6 mmol) Allylmethylamin in 70 ml Methylenchlorid wird bei 0°C tropfenweise mit 2.01 g (11.4 mmol) Diazomalonsäurechloridethylester<sup>21)</sup> in 10 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 15 min wird nacheinander mit 5proz. Essigsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die getrocknete, organische Phase hinterläßt 2.1 g gelbes öliges **4** (87%), *R*<sub>F</sub> 0.75, das bereits beträchtliche Anteile an **5**, *R*<sub>F</sub> 0.16, enthält. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2130 (C=N=N), 1620 cm<sup>-1</sup> (C=O), sofort nach der Isolierung angefertigt.

*3,3a,4,5,6,6a-Hexahydro-5-methyl-6-oxopyrrolo[3,4-c]pyrazol-6a-carbonsäure-ethylester (5)*: Die Lösung von 2.1 g (9.9 mmol) **4** in 50 ml Methylenchlorid zeigt bereits nach 24 h bei 20°C keine IR-Diazobande bei 2130 cm<sup>-1</sup> mehr. Der Eindampfrückstand kristallisiert beim Digerieren mit Ether. 1.9 g (90.4%) **5**, Schmp. 79°C (Zers.) (aus Ethanol), *R*<sub>F</sub> 0.16. – IR (KBr): 1745 (CO<sub>2</sub>Et), 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O Lactam). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.6 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.7 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.7–3.3 (m, 2H, 4-H, 3a-H), 3.63 (dd, *J* = 11 Hz (geminal), *J* = 9 Hz (vicinal), 1H, 4-H), 4.17 (q, *J* = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.56 (dd, *J* = 19 Hz (geminal), *J* = 5 Hz (vicinal), 1H, 3-H), 5.0 (dd, *J* = 19 Hz (geminal), *J* = 8.5 Hz (vicinal) 1H, 3-H).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (211.2) Ber. C 51.18 H 6.20 N 19.89 Gef. C 51.17 H 6.09 N 20.12



**1,3a,4,5,6,6a-Hexahydro-5-methyl-6-oxopyrrolo[3,4-c]pyrazol-6a-carboxamid (6):** Die Lösung von 1.0 g (4.7 mmol) **5** in 5 ml konz. Ammoniak wird 48 h bei 20°C gehalten. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.46 g (74%) **6**, Schmp. 189°C (aus Ethanol),  $R_F$  0.02. – IR (KBr): 3380, 3240 (NH), 1690, 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 2.77 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.23–3.8 (m, 3H, 3a-H, 4-H<sub>2</sub>), 6.62 (s, 1H, 3-H), 7.20, 7.36 (2s breit, 3H austauschbar,  $\text{NH}_2$ , NH).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (182.2) Ber. C 46.15 H 5.53 N 30.75 Gef. C 46.11 H 5.58 N 30.71

**N,N-Diallyl-diazomalonsäure-amid-ethylester (4a):** Wie bei der Herstellung von **4** angegeben werden aus 0.51 g (5.2 mmol) Diallylamin, 0.52 g (5.1 mmol) Triethylamin und 0.9 g (5.1 mmol) Diazomalonsäurechlorid-ethylester<sup>21)</sup> in 30 ml Methylenchlorid 1.0 g (82.8%) **4a** erhalten. Das gelbe, ölige **4a**,  $R_F$  0.83, enthält bereits kurz nach seiner Isolierung beträchtliche Anteile an cycloisomerem **5a**,  $R_F$  0.35. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2120 (C=N=N), 1615  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), unmittelbar nach der Isolierung angefertigt.

**5-Allyl-3,3a,4,5,6,6a-hexahydro-6-oxopyrrolo[3,4-c]pyrazol-6a-carbonsäure-ethylester (5a):** Die Lösung von 1.0 g (4.2 mmol) **4a** (enthaltend **5a**) in 30 ml Methylenchlorid weist nach 12 h bei 20°C keine IR-Diazobande bei 2120  $\text{cm}^{-1}$  mehr auf. Der ölige Eindampfreist, 1.0 g (100%) rohes **5a**, zeigt folgende spektroskopische Daten. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1735 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O Lactam). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.75–3.25 (m, 2H, 3a-H, 4-H), 3.7 (mc, 1H, 4-H), 3.85 (d,  $J$  = 5 Hz, 2H, 5- $\text{NCH}_2$ ), 4.3 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.55–6.1 (m, 5H, Vinyl, 3-H<sub>2</sub>). Für die Umwandlung in **6a** wurde das Rohprodukt verwendet.

**5-Allyl-1,3a,4,5,6,6a-hexahydro-6-oxopyrrolo[3,4-c]pyrazol-6a-carboxamid (6a):** Die Lösung von 1.0 g (4.2 mmol) **5a** in 5 ml konz. Ammoniak wird nach 24 h bei 20°C i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Ethanol, 0.63 g (72%) **6a**, Schmp. 137°C,  $R_F$  0.04. – IR (KBr): 3420, 3220 (NH), 1690, 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.4 (m, 3H, 3a-H, 4-H<sub>2</sub>), 3.75 (d,  $J$  = 5 Hz, 2H, 5- $\text{NCH}_2$ ), 6.65 (s, 1H, 3-H), 7.20, 7.35 (2s, 3H austauschbar,  $\text{NH}_2$ , NH).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$  (208.2) Ber. C 51.92 H 5.81 N 26.91 Gef. C 52.04 H 5.86 N 27.05

**1,4,5,6-Tetrahydro-5-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on (7):** Eine Suspension von 0.4 g (1.98 mmol) **3a** in 5 ml Wasser wird mit 0.27 g (1.98 mmol) Natriumacetat und dann langsam unter Rühren bei 0°C mit 0.32 g (4 mmol) Brom versetzt, wobei vorübergehend Lösung, dann aber erneut Kristallisation eintritt. Nach 30 min wird mit 2 N NaOH alkalisiert, wobei alles in Lösung geht. Die alkalische Lösung wird mit Chloroform extrahiert und dann mit Eisessig angesäuert, wobei 0.28 g (70.7%) **7** kristallisieren. Schmp. 223–224°C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3160 (NH), 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 4.75 (s, 2H, 4-H<sub>2</sub>), 6.9–7.95 (m, 6H, arom., heteroaromat.), 13.5 (s, breit, 1H austauschbar, NH).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  (199.2) Ber. C 70.01 H 6.14 N 11.13 Gef. C 69.82 H 6.23 N 11.08

**3-Methyl-2-oxo-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-carboxamid (8):** Eine Lösung von 1.1 g (5.2 mmol) **5** in 100 ml Dioxan wird 14 h bei 8°C mit einer 100-Watt-Hg-Mitteldrucklampe bestrahlt. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird mit 10 ml konz. Ammoniak 5 h im Autoklaven auf 100°C erhitzt. Der i. Vak. erhaltene ölige Eindampfreist kristallisiert aus Ethanol: 0.17 g (21.2%) **8**, Schmp. 178°C. – IR (KBr): 3340, 3180 (NH), 1678  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 0.98 (mc, 1H, 6-H), 1.55 (mc, 1H, 6-H), 2.3 (m, 1H, 5-H), 2.7 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.4 (mc, 2H, 4-H<sub>2</sub>), 7.33–7.66 (2s, 2H austauschbar,  $\text{NH}_2$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (154.2) Ber. C 54.54 H 6.54 N 18.17 Gef. C 54.74 H 6.68 N 18.19

**1,2,3,3a,4,5,6,6a-Octahydro-5-propylpyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on (Hydrochlorid) (9 · HCl):** a) 1.65 g (10 mmol) **2** in 20 ml Wasser werden an 400 mg 5proz. Palladium/Kohle hydriert. Die

Wasserstoffaufnahme (2 mmol) ist nach 4 h beendet. Nach Filtrieren vom Katalysator wird mit 2 N HCl angesäuert, i. Vak. der Trockenrückstand hergestellt und dieser aus wasserfreiem Ethanol/Ether umgefällt. 1.1 g (53.4%) **9**, Schmp. 160 °C (Zers. unter HCl-Abspaltung). – IR (KBr): 3210 (NH), 1685, 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$  (205.7) Ber. C 46.72 H 7.84 Cl 17.27 N 20.43

Gef. C 46.54 H 7.70 Cl 17.62 N 20.23

b) Das Isomere **3** wird unter den gleichen Bedingungen hydriert und aufgearbeitet. Die Wasserstoffaufnahme ist wesentlich langsamer und benötigt 48 h. Ausb. 41.9% **9**.

*1,2-Dibenzoyl-1,2,3,3a,4,5,6,6a-octahydro-5-propylpyrrolo[3,4-c]pyrazol-6-on* (**10**): 0.4 g (1.94 mmol) **9**, 0.9 g (4 mmol) Benzoesäureanhydrid und 0.16 g (1.94 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden 8 h in 50 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Die mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschene Benzolphase hinterläßt 0.49 g (67%) **10**. Schmp. 173–174 °C (aus Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$ ). – IR (KBr): 1685  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ), 1.3–1.8 (m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ), 2.8–3.9 (m, 6H, 3-H, 3a-H, 4-H<sub>2</sub>, 5-NCH<sub>2</sub>), 4.16 (dd,  $J$  = 11 Hz (geminal),  $J$  = 2 Hz (vicinal) 1H, 3-H), 4.78 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H, 6a-H), 7.2–8.0 (m, 10H, arom.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$  (377.4) Ber. C 70.01 H 6.14 N 11.13 Gef. C 69.82 H 6.23 N 11.08

*3-Allyl-1-diazo-5-hexen-2-on* (**11**): Eine Lösung von 6 g (37 mmol) Diallylacetylchlorid<sup>22)</sup> in 50 ml wasserfreiem Ether wird bei 0 °C in eine Ether/Diazomethanolösung, enthaltend ca. 0.1 mol Diazomethan, eingetropft. Nach 2 h wird i. Vak. eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand wird i. Vak. destilliert: 4.1 g (67.4%) **11**, Sdp. 61–62 °C/0.2 Torr. – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2100 (C=N=N), 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.74 (m, 1H, H-C-C=O), 2.35 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 4.8–5.2 (m, 4H, Vinyl), 5.2 (s, 1H, H-C=N=N), 5.3–6.2 (m, 2H, Vinyl).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.99 H 7.48 N 16.65

*N-Allyl-diazomalonsäureamid-ethylester* (**12**): Eine Lösung von 1.4 g (24.5 mmol) Allylamin in 50 ml wasserfreiem Ether wird bei 0 °C unter Rühren mit 2.0 g (11.3 mmol) Diazomalonsäurechlorid-ethylester<sup>21)</sup> versetzt. Nach 15 min wird die Etherphase nacheinander mit 5proz. Essigsäure und 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Der getrocknete Ethereindampfrest wird i. Vak. destilliert: 1.5 g (67%) **12**, Sdp. 90 °C/0.2 Torr. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3345 (NH), 2130 (C=N=N), 1685, 1635  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.28 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.96–6.20 (m, 3H, Vinyl), 7.70 (breit, 1H austauschbar, NH).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$  (197.2) Ber. C 48.73 H 5.62 N 21.31 Gef. C 48.41 H 5.58 N 20.96

<sup>1)</sup> Vorgehende Arbeit auf diesem Gebiet: S. Romani, P. Schönholzer und W. Klötzer, J. Heterocycl. Chem. **16**, 293 (1979).

<sup>2a)</sup> A. Padwa, New Synthetic Methods, Vol. 5, S. 25–29, Verlag Chemie N.Y. 1979. –

<sup>2b)</sup> A. Padwa und H. Ku, Tetrahedron Lett. **1979**, 4425.

<sup>3)</sup> R. R. Rando, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1629 (1971). Das dort aus **1** auf photochemischem Wege durch  $\text{N}_2$ -Abspaltung erhaltene *N*-Allyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-on könnte auch teilweise aus dem Cycloisomeren **2** entstanden sein.

<sup>4)</sup> L. Garanti, A. Sala und G. Zecchi, Synth. Commun. **6**, 269 (1976).

<sup>5)</sup> Ph. L. Southwick, N. Latif, J. E. Klijanowicz und J. G. O'Connor, Tetrahedron Lett. **1970**, 1767.

<sup>6)</sup> R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 548 (1977).

<sup>7)</sup> R. Huisgen, J. Koszinowski, A. Ohta und R. Schiffer, Angew. Chem. **92**, 198 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 202 (1980).

- <sup>8)</sup> W. Kirmse und D. Grassmann, Chem. Ber. **99**, 1746 (1966).  
<sup>9)</sup> R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717, 2721; Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).  
<sup>10)</sup> R. Huisgen, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).  
<sup>11)</sup> J. Geittner, R. Huisgen und R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1977**, 881.  
<sup>12)</sup> W. Bihlmaier, R. Huisgen, H. U. Reissig und S. Voss, Tetrahedron Lett. **1979**, 2621.  
<sup>13)</sup> R. Huisgen, H. U. Reissig und H. Huber, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3647 (1979).  
<sup>14)</sup> I. Morishima, K. Yoshikawa, M. Hashimoto und K. Bekki, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4283 (1975).  
<sup>15)</sup> Als grober Vergleich können die Ionisationspotentiale für 1-Buten (–9.6 eV) und für das isostere Allylamin (–9.1 eV) dienen. Letzteres weist somit gegenüber dem Alken eine erhöhte HO-Orbitalenergie auf. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition E-62, E-63. The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, 1971–1972. E. J. Gallegos und R. W. Kisev, J. Phys. Chem. **66**, 136 (1962).  
<sup>16)</sup> A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, N. Y. 1967.  
<sup>17)</sup> G. Derflinger und H. Lischka, Monatsh. Chem. **100**, 1003 (1969).  
<sup>18)</sup> H. W. Gschwend, A. O. Lee und H. P. Meier, J. Org. Chem. **38**, 2169 (1973).  
<sup>19)</sup> K. A. Parker und M. R. Adamchuk, Tetrahedron Lett. **1978**, 1689.  
<sup>20)</sup> A. J. Speziale und P. C. Hamm, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5581 (1956).  
<sup>21)</sup> L. Staudinger, J. Becher und H. Hirzel, Chem. Ber. **49**, 1978 (1916).  
<sup>22)</sup> R. Wojtowski, Roczn. Chem. **38**, 319 (1964).

[136/80]