

# PSEUDOAZULENE. REAKTIONEN VON FULVENEN MIT 3,6-DICARBOMETHOXY-1,2,4,5-TETRAZIN

WILLY FRIEDRICHSEN und HELMUT VON WALLIS

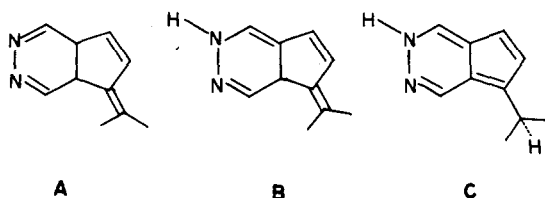
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstrasse 40-60, D-2300, Kiel, Deutschland

(Received in Germany 18 November 1971; Received in the UK for publication 28 March 1978)

**Zusammenfassung**—Fulvene (1) reagieren mit 3,6-Dicarbomethoxy-1,2,4,5-tetrazin (2) zu 4a,5-Dihydro-2H-cyclopenta[d]pyridazinen (3), die mit Mangandioxid in die Dehydroverbindungen 4 überführt werden können. Daraus sind durch 1,6-Addition von Wasserstoff Pseudoazaazulene des 2H-Cyclopenta[d]pyridazintyps (6) zugänglich. Durch oxidative C-C-Verknüpfung erhält man daraus Dehydrodimere (10); diese liefern bei der Hydrierung Bis-Pseudoazaazulene (11).

**Abstract**—Fulvenes (1) react with 3,6-dicarbomethoxy-1,2,4,5-tetrazine (2) to give 4a,5-dihydro-2H-cyclopenta[d]pyridazines (3), which can be transformed with mangandioxide to the dehydrocompounds 4. Through 1,6-addition of hydrogen pseudoazaazulenes of the 2H-cyclopenta[d]pyridazin type (6) are obtained. Oxidative C-C-connection of these compounds yields dehydrodimers (10), which on hydrogenation give bis-pseudoazaazulenes (11).

Ersetzt man im Azulen eine Doppelbindung durch ein Heteroatom (–N,O,S), so gelangt man zu Pseudoazulen; weitere Substitution einer Methingruppe durch Stickstoff führt zu einer grossen Zahl von Heteroanaloga. Wie wir fanden, sind die zu dieser Verbindungsklasse gehörenden 2H-Cyclopenta[d]pyridazine (C)<sup>1,2</sup> über die aus Fulvenen und 1,2,4,5-Tetrazinen durch eine Diels-Alder-Reaktion<sup>3</sup> entstehenden Primäraddukte A via B zugänglich.

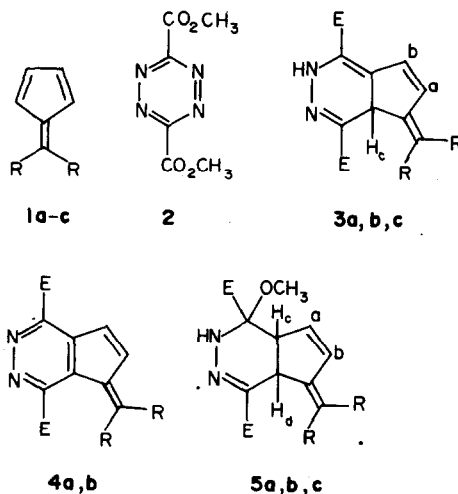


6,6-Diphenylfulven (1a) reagiert mit 3,6-Dicarbomethoxy-1,2,4,5-tetrazin (2)<sup>4</sup> unter Bildung des instabilen Dihydropyridazins 3a<sup>a</sup> und des daraus durch Luftoxidation bzw. mit überschüssigem 2<sup>5j</sup> hervorgehenden Dehydroproduktes 4a; mit 1b wurde lediglich 4b erhalten. 3c war nur in sehr geringer Ausbeute (0.7%) zu isolieren. Setzt man 1a,b mit 2 in Gegenwart von akt. Mangandioxid<sup>6</sup> um, so lassen sich 4a und 4b in 75 bzw. 64% Ausbeute gewinnen. Offensichtlich wird bei der Reaktion von 1 mit 2 die—auch oft isolierte—Zwischenstufe A durchlaufen,<sup>5</sup> da in Gegenwart von Methanol 5a,b,c erhalten werden. Diese Methanoladdukte können nicht aus Verbindungen des Typs B hervorgehen, da die letzteren in Methanol stabil sind.

Die für 5 angegebenen Strukturen stützen sich auf die

Beobachtung, dass H(d) (d) bei niedrigerem Feld erscheint als H(c) (m); H(c) und H(d) koppeln, wie sich durch Doppelresonanz (H(d)–{H(c)}) zeigen lässt, mit J = 7.0 Hz.

Bei der Reduktion (Pd/C) der Dehydroverbindung 4a wurde nur wenig 3a zurückgehalten; in 71% Ausbeute entstand ein neues Dihydroprodukt, das 2H-Cyclopenta[d]pyridazinderivat 6a. Analog liess sich aus 4b die Verbindung 6b in 84% Ausbeute darstellen;<sup>6</sup> 6c wurde aus einem Reaktionsansatz von 1c mit 2 durch Dehydrierung und anschliessende Reduktion in 10% Ausbeute gewonnen. Die UV-Spektren von 6 sind denen der bekannten Verbindung 7 sehr ähnlich; sie gestatten jedoch keine Entscheidung zwischen den beiden NH-



| 1, 3, 4, 5 | R                                                   |
|------------|-----------------------------------------------------|
| a          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                       |
| b          | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p-OCH <sub>3</sub> ) |
| c          | CH <sub>3</sub>                                     |

E = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

<sup>a</sup>Im NMR-Spektrum findet man  $\delta_{H(c)}$  bei 3.90 ppm als Singulett und  $\delta_{H(a)}$  und  $\delta_{H(b)}$  als AB-q. Aus diesem Grunde wird die Formulierung 3 bevorzugt.

<sup>b</sup>6a entsteht direkt aus 4a und nicht, wie sich unabhängig nachweisen liess, durch eine Pd-katalysierte (H-Verschiebung aus 3a.

Tautomeren<sup>c</sup> und der Möglichkeit, dass ein Gleichgewicht zwischen ihnen vorliegt.<sup>d</sup> Auch die für **6b** und **6c** beobachteten Kopplungskonstanten  $J_{H(a)H(b)} = 4.0 \text{ Hz}$  lassen eine sichere Zuordnung nicht zu.<sup>2c,11</sup>

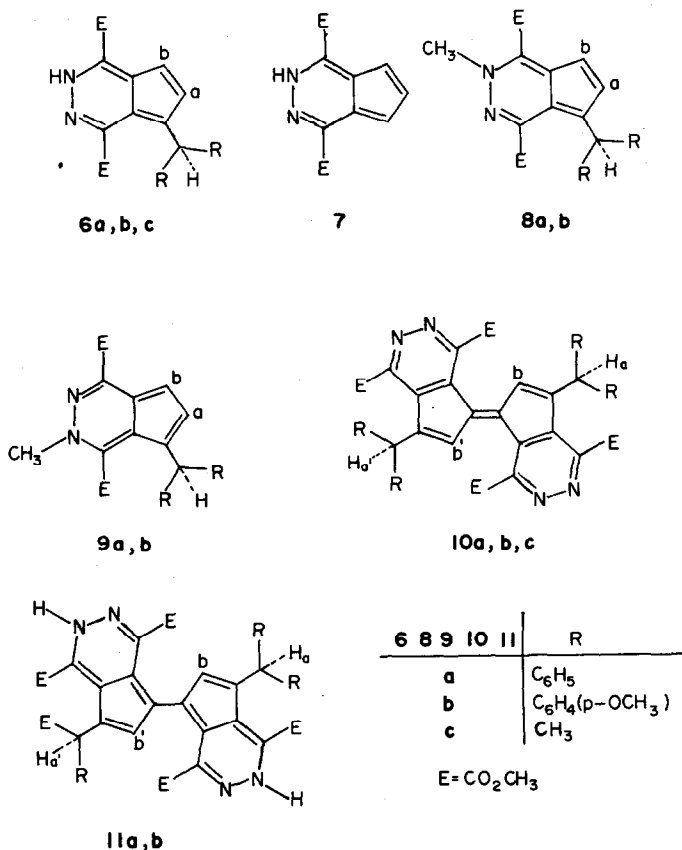
Bei der Methylierung von **6a** und **6b**, die mit Methyljodid/Natriumcarbonat<sup>11b</sup> nur schlecht, vorzüglich<sup>12</sup> jedoch mit N,N'-Dicyclohexyl-O-methylisoharnstoffether<sup>13</sup> gelang, wurden die Derivate beider Tautomeren (**8a**, **8b**; **9a**, **9b**) erhalten; **8a** und **9a** waren zudem auf analogem Wege auch aus **3a** zugänglich.

Die Zuordnung der erhaltenen Isomeren stützt sich bei **8b** und **9b** auf den bekannten Befund,<sup>2c,10,11b</sup> dass 5-substituierte Cyclopenta[d]pyridazine gegenüber den 7-substituierten Verbindungen eine geringfügig grössere Kopplungskonstante  $J_{H(a)H(b)}$  aufweisen und bei **8a** und **9a** auf die Ähnlichkeit ihrer UV-Spektren mit denen von **8b** und **9b**.

Bei der Dehydrierung von **6** mit akt. Mangandioxid<sup>6,14</sup> wurden nun nicht die Dehydroprodukte **4** zurückgehalten, sondern es entstanden <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-

spektroskopisch symmetrische Dehydromere, die nicht, wie man vermuten könnte, über N, sondern über C-5 verknüpft sind (**10a**, **b**, **c**);<sup>15</sup> **10b** konnte aus **6b** auch mit Azobisisobutyronitril erhalten werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10c** findet man neben dem Methinproton H(a) (m, 3.2 ppm) nur ein Vinylproton (d) bei 6.85 ppm; H(b) tritt in **10a** und **10b** als Dublett bei 6.44 bzw. 6.47 ppm mit der charakteristischen Allylkopplung von 1.6 Hz auf. Das Proton H(a) erscheint in diesen beiden letzteren Verbindungen nicht als Dublett, sondern als verbreitertes Singulett. Dies ist, wie sich an **10a** nachweisen liess, auf eine Fernkopplung mit aromatischen Protonen zurückzuführen;<sup>16</sup> Strahlt man bei 7.34 ppm ein, so erhält man für H(a) und H(b) ein AB-Quartett; aus der Grösse der Kopplungskonstanten ist zu entnehmen, dass die Verknüpfung der beiden Monomereinheiten nicht über C-6, sondern über C-5 eingetreten ist.<sup>e</sup>

Bei der Hydrierung nahmen **10a** und **10b** ein Mol Wasserstoff auf; die isolierten, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch symmetrischen Verbindungen enthalten zwei NH-Pro-



<sup>c</sup>Im Rahmen des HMO-Modells<sup>8</sup> findet man, dass im 2H-Cyclopenta[d]pyridazin-system eine Alkylsubstitution in 5-bzw. 7-Stellung eine nur sehr geringe bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums zur Folge hat (0.043β bzw. 0.038β). Ähnliche Werte wurden auch für das 1H-Pyridazinsystem gefunden.<sup>9</sup>

<sup>d</sup>Sowohl 1,4-Dimethyl-<sup>10</sup> als auch 1,4-Dicarbomethoxy-2H-cyclopenta[d]pyridazin<sup>7</sup> sind <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch symmetrisch.

<sup>e</sup>Wie die Lokalisierungsenergien,<sup>17</sup> die nach dem HMO-Modell<sup>8</sup> berechnet wurden, zeigen, sollten radikalische Substitutionen—in Analogie zur elektrophilen Substitution<sup>18</sup>—in 5- und 7-Stellung des 2H-Cyclopenta[d]pyridazinsystems gegenüber der 6-Stellung begünstigt sein.

tonen. Die UV-Maxima stimmen in ihrer Lage mit denen von **6a** und **6b** fast überein; lediglich die Extinktionskoeffizienten sind grösser. Bei den Dihydro-dimeren handelt es sich also um **11a** und **11b** (bzw. den NH-Tautomeren); mit Mangandioxid<sup>6</sup> wurden aus ihnen **10a** und **10b** zurückgehalten.

Der hier beschriebene Weg zur Darstellung von Bis-Pseudoazulen sollte sich auf andere Pseudoazulene<sup>1</sup> übertragen lassen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub>- bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung mit den Varian-Geräten A-60 und EM 360 unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die IR-

Spektren wurden mit einem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, die Massenspektren mit einem CH4 der Fa. Atlas, die UV-Spektren mit den Geräten RPQ 20a der Fa. Zeiss und UV 25 der Fa. Beckman angefertigt. Die Elementaranalysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien I. Beetz, 8640 Kronach/Ofr. und Beller, 34 Göttingen durch geführt. Die HMO-Rechnungen wurden mit dem Hewlett-Packard-Tischrechner hp 9810 A vorgenommen. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel (0.05–0.2 mm, Merck; HF<sub>254</sub> für die Dünnschichtchromatographie, Merck) verwendet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

**Reinigung der Lösungsmittel und Darstellung der Ausgangsmaterialien.** Acetonitril, Benzol, Chloroform, Dichlormethan, Diethylether und Dioxan wurden nach der Destillation über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bas.) Super (Woelm) filtriert. **1a**<sup>19</sup>, **1b**<sup>20</sup>, **1c**<sup>21</sup>; **2**: Diazoesigsäureethylester<sup>22</sup> wurde zum Dinatrium-salz der Bisdiazoesigsäure umgesetzt,<sup>7</sup> dieses durch Aufkochen mit Methanol gereinigt und auf folgendem Wege—in Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>24</sup>—in die Bisdiazoesigsäure überführt: 15.1 g (0.07 mol) des Dinatriumsalzes wurden in 225 ml Wasser auf dem Dampfbad zur klaren Lösung erhitzt, diese Lösung unter starkem Rühren zu gekühlter (Eis/Kochsalz) verdünnter Schwefelsäure (aus 31 ml konz. Säure und 69 ml Wasser bereitet) getropft, die ausgefallene Säure abgesaugt, zweimal mit Eiswasser gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 7.2–9.6 g (60–80%); Schmp. 139–141°C (Lit.<sup>24</sup>: 50% vom Schmp. 140–142°C). Die Veresterung und die Dehydrierung wurden nach der Literaturvorschrift vorgenommen.

**5 - Benzhydryliden - 1,4 - dicarbomethoxy - 4a,5 - dihydro - 2H - cyclopenta[d]pyridazin (3a), 5 - Benzhydryliden - 1,4-dicarbomethoxy-5H-cyclopenta[d]pyridazin (4a).** 1.15 g (5.0 mmol) **1a** und 0.91 g (4.6 mmol) **2** wurden in 15 ml Ether 15 h bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt. Dabei fiel **3a** in gelben Kristallen aus. Ausb. 1.33 g (72%); Schmp. 167–172°C (Z.). IR(KBr): 3330, 1720, 1680 cm<sup>-1</sup>; UV(Acetonitril): λ(lge) = 253 (4.10), 290 (4.21), 400 nm (4.12); NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.39 ppm (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.90 (s, H(c)), 3.92 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.87 (d, J = 5.5 Hz, H(b)), 7.02 (d, J = 5.5 Hz, H(a)), 7.22–7.38 (m, 10 H), 8.94 (s, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); MS (70 eV): m/e = 400 (60%, M<sup>+</sup>). Die chromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge (Kieselgel, Essigester) lieferte neben weiteren 50 mg (2.7%) **3a** noch 62 mg (3.5%) **4a** (s.u.).

**1,4 - Dicarbomethoxy - 5 - isopropyliden - 4a,5 - dihydro - 2H - cyclopenta[d]pyridazin (3c):** 1 ml (8.3 mmol) **1c** und 0.79 g (4 mmol) **2** wurden in 20 ml Benzol 15 Min. bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt, nach dem Filtrieren die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 3 ml Ether aufgenommen und die Lösung auf –78°C abgekühlt. Dabei schied sich **3c** ab; es wurde abgesaugt und durch Waschen mit Ether vom überschüssigen **1c** befreit. Ausb. 7.7 mg (0.7%) gelbe Kristalle. Die Substanz liess sich nicht umkristallisieren. IR(KBr): 3320, 1720, 1700 cm<sup>-1</sup>; NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75 ppm (s, CH<sub>3</sub>, W<sub>1/2</sub> = 3.0 Hz), 2.03 (s, CH<sub>3</sub>, W<sub>1/2</sub> = 3.0 Hz), 3.22 (br.s, H(c)), 3.82 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.90 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.85, 6.88 (AB-q mit J = 5.8 Hz).

**4a:** 2.30 g (10 mmol) **1a** und 1.98 g (10 mmol) **2** wurden in 25 ml Ether 15 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan mit 5 g akt. Mangandioxid<sup>6</sup> 8 h bei Raumtemp. gerührt und nach der Filtration der Abdampfückstand mit Essigester an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Ausb. 3.00 g (75%) rotorangefarbene Kristalle vom Schmp. 205–206°C (Z., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether). IR(KBr): 1735, 1720 cm<sup>-1</sup>; UV(Acetonitril): λ(lge) = 237 (4.27), 316 (3.99), 381 nm (4.14); in Acetonitril/HCl tritt eine Verschiebung der Maxima mit Farbvertiefung ein: λ(lge) = 245 (4.23), 300 (3.89), 355 (4.21), 460 nm (4.28)<sup>23</sup>; NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.35 ppm (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.12 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.07–7.65 (m, 12 H); MS(70 eV):

m/e = 398 (100%, M<sup>+</sup>). C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (398.4) Ber.: C, 72.35; H, 4.55; N, 7.03. Gef.: C, 72.07; H, 4.65; N, 7.30%.

**5 - Bis - (4,4' - dimethoxybenzhydryliden) - 1,4 - dicarbomethoxy - 5H - cyclopenta[d]pyridazin (4b):** Aus 2.90 g (10 mmol) **1b** und 1.98 g (10 mmol) **2** wurden wie vorstehend beschrieben 3.03 g (64%) rote Blättchen vom Schmp. 143–145°C (Z., Methanol; Spuren von Wasser können die Kristallisation stark verzögern) erhalten. IR(KBr): 1730, 1718 cm<sup>-1</sup>; UV(Acetonitril): λ(lge) = 249 (4.28), 290 (3.74), 360 (4.25), 440 nm (4.30); NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.42 ppm (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.92 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.12 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.83–7.63 (m, 10 H); NMR(CDCl<sub>3</sub> + CF<sub>3</sub>COOH): δ = 3.44 ppm (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 4.15 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.15 (s, 8 H, W<sub>1/2</sub> = 7.5 Hz), 7.65, 7.85 (AB-q; J = 5.0 Hz, H(b), H(a)); MS(70 eV): m/e = 458 (100%, M<sup>+</sup>). C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (458.5) Ber.: C, 67.08; H, 5.10; N, 5.90. Gef.: C, 66.94; H, 5.09; N, 6.36%. (+0.5 mol Methanol).

**5 - Benzhydryliden - 1,4 - dicarbomethoxy - 1 - methoxy - (4aH,7aCH) - 1,4a,5,7a - tetrahydro - 2H - cyclopenta[d]pyridazin (5a).** 0.48 g (2.1 mmol) **1a** und 0.41 g (2.1 mmol) **2** wurden in 25 ml Methanol p.a. 13 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit CHCl<sub>3</sub>/Ether an Kieselgel (HF<sub>254</sub>) chromatographiert. Ausb. 0.57 g (63%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 170–173°C (Z., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan). IR(KBr): 3310, 1755, 1730 cm<sup>-1</sup>; UV(Methanol): λ(lge) = 207 (4.07), 238 (3.85), 275 nm (3.93); NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.12 ppm (s, OCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.7–4.0 (m, H(c)), 3.90 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.79 (d, J = 7.0 Hz, H(d)), 5.75 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(b)H(c)</sub> = 2.0 Hz, H(b)), 6.48 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(a)H(c)</sub> = 2.0 Hz, H(a)), 7.0–7.4 (m, 11 H, 1 H mit D<sub>2</sub>O austauschbar); NMR(CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (3/1)): δ = 2.96 ppm (s, 3 H), 3.16 (s, 3 H), 3.87 (ddd, J<sub>H(a)H(c)</sub> = 2.0 Hz, J<sub>H(b)H(c)</sub> = 2.0 Hz, J<sub>H(c)H(d)</sub> = 7.0 Hz, H(c)), 4.45 (s, 3 H), 4.93 (d, J<sub>H(c)H(d)</sub> = 7.0 Hz, H(d)), 5.73 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(b)H(c)</sub> = 2.0 Hz, H(b)), 6.50 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(a)H(c)</sub> = 2.0 Hz, H(a)), 7.08–7.29 (m, 11 H, 1 H mit D<sub>2</sub>O austauschbar); MS(70 eV): m/e = 432 (80%, M<sup>+</sup>). C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (432.5) Ber.: C, 69.43; H, 5.59; N, 6.48. Gef.: C, 69.55; H, 5.83; N, 6.68%. Zusätzlich wurden 24 mg (3%) **4a** isoliert und durch Vergleich der IR-Spektren identifiziert.

**5 - Bis(4,4' - dimethoxybenzhydryliden) - 1,4 - dicarbomethoxy - 1 - methoxy - 4aH,7aCH) - 1,4a,5,7a - tetrahydro - 2H - cyclopenta[d]pyridazin (5b).** 0.25 g (0.86 mmol) **1b** und 0.20 g (1 mmol) **2** wurden in 25 ml Methanol p.a. 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (71%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 176–177°C (Z., Methanol). IR(KBr): 3295, 1740, 1715 cm<sup>-1</sup>; UV(Methanol): λ(lge) = 207 (4.04), 244 (3.92), 298 nm (3.83); NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.13 ppm (s, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.7–4.0 (m, H(c)), 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.84 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.92 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.77 (d, J<sub>H(c)H(d)</sub> = 7.0 Hz, H(d)), 5.72 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(b)H(c)</sub> = 2.0 Hz, H(b)), 6.52 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(a)H(c)</sub> = 2.0 Hz, H(a)), 6.7–7.2 (m, 9 H, 1 H mit D<sub>2</sub>O austauschbar); MS(70 eV): m/e = 492 (M<sup>+</sup>). C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (492.5) Ber.: C, 65.84; H, 5.73; N, 5.69. Gef.: C, 65.91; H, 5.73; N, 5.50%.

**1,4 - Dicarbomethoxy - 5 - isopropyliden - 1 - methoxy - (4aH,7aCH) - 1,4a,5,7a - tetrahydro - 2H - cyclopenta[d]pyridazin (5c).** 0.48 ml (4 mmol) **1c** und 0.41 g (2.1 mmol) **2** wurden in 10 ml Methanol p.a. 15 Min. bei Raumtemp. gerührt, danach die Lösung mit Ether versetzt und abgekühlt. Dabei kristallisierten 0.29 g (45%) **5c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 138–139°C (Z., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether) aus. IR(KBr): 3320, 3270, 1745, 1720 cm<sup>-1</sup>; UV(Methanol): λ(lge) = 208 (Schulte 3.55), 240 (3.95), 268 nm (Schulter, 3.33); NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3 ppm (s, CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, CH<sub>3</sub>), 3.17 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.7–4.0 (m, H(c)), 4.18 (d, J<sub>H(c)H(d)</sub> = 7.5 Hz, H(d)), 5.52 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(b)H(c)</sub> = 3.0 Hz, H(b)), 6.68 (dd, J<sub>H(a)H(b)</sub> = 6.0 Hz, J<sub>H(a)H(c)</sub> = 3.0 Hz, H(a)), 7.05 (s, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); MS(70 eV): m/e = 308 (40%, M<sup>+</sup>). C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (308.3) Ber.: N, 9.09. Gef.: N, 9.32%.

**1,4 - Dicarbomethoxy - 5 - diphenylmethyl - 2H - cyclopenta[d]pyridazin (6a).** 78 mg (0.2 mmol) **4a** wurden in 4.5 ml Essigester mit 66 mg Pd/C (5%) bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff hydriert (28 Min.), die Lösung über Natriumsulfat filtriert und der Abdampfückstand durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, PCS-

<sup>1</sup>Hochfeldverschiebung unter dem Einfluss des C-S-Substituenten.

<sup>2</sup>Die Zuordnung liess sich durch Synthese der deuterierten Verbindung aus **1a** und **2** in CD<sub>3</sub>OD belegen (Gelbliche Kristalle vom Schmp. 148–154°C (Z., Ether)).

<sup>3</sup>Die Substanz zersetzte sich während der Messung.

Fertigplatten der Fa. Merck) mit Ether getrennt. (1) Fraktion ( $R_F = 0.54$ ): 13 mg (19%)<sup>1</sup> gelbe Kristalle der Verbindung **3a**; durch Schmp. und IR-Spektrum identifiziert. (2) Fraktion  $R_F = 0.47$ : 48 mg (71%)<sup>1</sup> **6a**; violette Kristalle vom Schmp. 195°C (Z., Ether). IR(KBr): 3220, 1740, 1720  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 295$  (4.42), 335 (3.63), 500 nm (2.87); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.71$  ppm (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.14 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.25 (s, H(c)), 6.92–7.45 (m, 12 H), 11.37 (s, NH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar); Molmasse (osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ): 416 (Ber. 400).  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (400.4) Ber.: C, 71.99; H, 5.03; N, 7.00. Gef.: C, 71.98; H, 5.13; N, 6.69%. 3. Fraktion ( $R_F = 0.15$ ): 11 mg (18%) rotorangefarbene Kristalle der Verbindung **4a**.

1,4-Dicarbomethoxy-5-[bis-(4-methoxyphenyl)]methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (**6b**). 220 mg (0.48 mmol) **4b** wurden in 5 ml Essigester mit 307 mg Pd/C (5%) bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff hydriert (32 Min.), die Lösung über Natriumsulfat filtriert und der Abdampfdruckstand an Kieselgel (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, PSC-Fertigplatten der Fa. Merck) mit  $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$  (10/1) chromatographiert. (1) Fraktion ( $R_F = 0.60$ ): 10 mg (6%)<sup>1</sup> einer gelben, nicht kristallisierenden Verbindung, die beim Stehen an der Luft **4b** lieferte. Wahrscheinlich lag **3b** vor. (2) Fraktion ( $R_F = 0.52$ ): 135 mg (84%)<sup>1</sup> **6b**; violette Kristalle vom Schmp. 145–146°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ ). IR(KBr): 3280, 1713–1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 226$  (4.53), 293 (4.40), 330 (3.67), 500 nm (2.77); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.73$  ppm (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.77 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.12 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.12 (s, H(c)), 6.7–7.08 (m, 8 H), 7.25, 7.40 (AB-q, J = 4.0 Hz, H(b), H(a)), 11.5 (s, NH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar); MS(70 eV):  $m/e = 460$  (30%, M<sup>+</sup>).  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$  (460.5) Ber.: C, 67.82; H, 5.25; N, 6.08. Gef.: C, 67.63; H, 5.09; N, 6.38. (3) Fraktion ( $R_F = 0.22$ ): 60 mg (27%) rotorangefarbene Kristalle der Verbindung **4b**.

1,4-Dicarbomethoxy-5-isopropyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (**6c**). 0.75 ml (6.2 mmol) **1c** und 0.99 g (5 mmol) **2** wurden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  20 Min. bei Raumtemp. gerührt, danach die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Essigester mit Pd/C (5%) 45 Min. hydriert, vom Katalysator abfiltriert und der Abdampfdruckstand zunächst an Kieselgel (0.05–0.2 mm) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  (10/1) und danach die violette Fraktion noch zweimal an Kieselgel (HF<sub>254</sub>) mit Ether chromatographiert. Es wurden 0.14 g (10%) eines violetten, nicht kristallinen, zersetzlichen Feststoffs (**6c**) erhalten. IR(KBr): 3200, 1730, 1720  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 215$  (4.43), 292 (4.44), 333 (3.70), 500 nm (2.93); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  ppm (d, J = 7.0 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.54 (m, H(c)), 4.03 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.10 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.39, 7.66 (AB-q, J = 4.0 Hz, H(b), H(a)).

1,4-Dicarbomethoxy-5-diphenylmethyl-2-methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (**8a**), 1,4-Dicarbomethoxy-7-diphenylmethyl-2-methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (**9a**). (a) 400 mg (1 mmol) **6a** wurden mit 240 mg (1 mmol) N,N'-Dicyclohexyl-O-methylisoharnstoffether<sup>13</sup> in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  20 h bei 50°C gerührt, danach der ausgefallene N,N'-Dicyclohexylharnstoff (DCH) abfiltriert, mit Ether gewaschen und die eingedampfte Lösung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  (20/1) an Kieselgel (HF<sub>254</sub>) chromatographiert. (1) Fraktion (**8a**,  $R_F = 0.86$ ): 266 mg (64%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 131–132°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ ). IR(KBr): 1735, 1715  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 273$  (4.32), 290 (4.39), 330 (3.82), 455 nm (2.80); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.63$  ppm (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.10 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.25 (s, N-CH<sub>3</sub>), 6.13 (s, H(c)), 6.9–7.3 (m, 12 H); MS (70 eV):  $m/e = 414$  (30%, M<sup>+</sup>).  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (414.5) Ber.: C, 72.45; H, 5.35; N, 6.76. Gef.: C, 72.85; H, 5.28; N, 6.81%. (2) Fraktion (**9a**,  $R_F = 0.79$ ): 90 mg (22%) rote Kristalle vom Schmp. 221–222°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ ). IR(KBr): 1740, 1722  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 284$  (4.46), 350 (3.61), 460 nm (2.66); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.62$  ppm (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.10 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.17 (s, N-CH<sub>3</sub>), 5.89 (s, H(c)), 7.0–7.4 (m, 12 H).  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (414.5) Ber.: C, 72.45; H, 5.35; N, 6.76. Gef.: C, 72.53; H, 5.40; N, 6.82%.

(b) 400 mg (1 mmol) **3a** und 250 mg (1.1 mmol) N,N'-Dicyclohexyl-O-methylisoharnstoffether wurden unter N<sub>2</sub> 1.5 h auf 60°C erwärmt, danach 20 h bei Raumtemp. mit 1.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt, vom ausgefallenen DCH abfiltriert und der Abdampfdruckstand

wie bei a. chromatographisch aufgearbeitet. Dabei wurden 63 mg (15%) **8a** und 29 mg (7%) **9a** isoliert.

(c) **6a** wurde mit einem Überschuss Methyljodid in Gegenwart von Natriumcarbonat **3d** in gereinigtem Aceton bei Raumtemp. gerührt. Wie ein dünnschichtchromatographischer Vergleich zeigte, waren **8a** und **9a** in geringer Menge im Verhältnis 3:1 entstanden.

1,4-Dicarbomethoxy-5-(bis[4-methoxyphenyl])methyl-2-methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (**8b**), 1,4-Dicarbomethoxy-7-(bis[4-methoxyphenyl])methyl-2-methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin (**9b**). (a) Eine Lösung von 278 mg (0.6 mmol) **6b** und 144 mg (0.61 mmol) N,N'-Dicyclohexyl-O-methylisoharnstoffether<sup>13</sup> in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 12 h unter N<sub>2</sub> bei 50°C gerührt, vom DCH abfiltriert und der Abdampfdruckstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  an Kieselgel (HF<sub>254</sub>) chromatographiert. (1) Fraktion (**8b**,  $R_F = 0.84$ ): 155 mg (54%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 102–103°C (Z., Ether). IR(KBr): 1722  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 228$  (4.47), 288 (4.40), 334 (3.72), 460 nm (2.82); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.64$  ppm (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.73 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.07 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.20 (s, N-CH<sub>3</sub>), 5.95 (s, H(c)), 6.63–7.07 (m, 10 H); MS(70 eV):  $m/e = 474$  (30%, M<sup>+</sup>).  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$  (474.5) Ber.: C, 68.34; H, 5.52; N, 5.90. Gef.: C, 68.32; H, 5.67; N, 5.80%. (2) Fraktion (**9b**,  $R_F = 0.75$ ): 45 mg (16%) violette Kristalle vom Schmp. 169–171°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ ). IR(KBr): 1745, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 226$  (4.46), 283 (4.51), 352 (3.60), 462 nm (2.67); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.60$  ppm (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.73 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.02 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.08 (s, N-CH<sub>3</sub>), 5.67 (s, H(c)), 6.63–7.25 (m, 10 H); MS (70 eV):  $m/e = 474$  (30%, M<sup>+</sup>).  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$  (474.5) Ber.: C, 68.34; H, 5.52; N, 5.90. Gef.: C, 68.24; H, 5.57; N, 5.89%.

(b) **6b** wurde mit überschüssigem Methyljodid in Aceton in Gegenwart von Natriumcarbonat **3d** bei Raumtemp. gerührt. Wie ein dünnschichtchromatographischer Vergleich zeigte, waren **8b** und **9b** in geringer Menge im Verhältnis 3:1 entstanden.

1,1',4,4'-Tetracarbomethoxy-7,7'-bis(diphenylmethyl)-bi-5H-cyclopenta[d]pyridazin-5,5'-yliden (**10a**). 160 mg (0.4 mmol) **6a** wurden mit 261 mg akt. Mangandioxid<sup>6</sup> in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  18 h bei Raumtemp. gerührt, die Lösung über Natriumsulfat filtriert und der Abdampfdruckstand mit Essigester an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Ausb. 145 mg (91%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 214–216°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ ). IR(KBr): 1730–1740  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 219$  (4.79), 315 (4.00), 460 nm (4.02); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.58$  ppm (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.68 (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 5.84 (s, 2 H, H(b), H(b')),  $W_{1/2} = 3.0$  Hz<sup>2</sup>, 6.44 (d, 2 H, H(a), H(a')), J = 1.6 Hz<sup>2</sup>, 7.0–7.5 (m, 20 H); Molmasse (osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ): 800 (Ber. 797).  $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8$  (796.8) Ber.: C, 72.35; H, 4.55; N, 7.03. Gef.: C, 71.90; H, 4.84; N, 6.79%.

1,1',4,4'-Tetracarbomethoxy-7,7'-bis-(4,4'-dimethoxyphenylmethyl)-bi-5H-cyclopenta[d]pyridazin-5,5'-yliden (**10b**). (a) 239 mg (0.52 mmol) **6b** und 400 mg akt. Mangandioxid<sup>6</sup> wurden in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 Min. bei Raumtemp. gerührt und danach die Lösung wie bei **10a** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 216 mg (91%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 199–201°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ ). IR(KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 230$  (4.89), 284 (4.14), 310 (3.99), 374 (4.08), 476 nm (4.01); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.68$  ppm (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.73 (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.81 (s, 4  $\text{OCH}_3$ ), 5.75 (s, 2 H, H(b), H(b')),  $W_{1/2} = 3.0$  Hz<sup>2</sup>, 6.47 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, H(a), H(a')), 6.7–7.1 (m, 16 H).  $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{12}$  (917.0) Ber.: C, 68.11; H, 4.84; N, 6.11. Gef.: C, 68.45; H, 4.84; N, 6.32%.

(b) 80 mg (0.17 mmol) **6b** und 16.4 mg (0.10 mmol) Azobisisobutyronitril wurden in 20 ml Benzol unter Argon 11 h unter Rückfluss erwärmt; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden aus dem Rückstand durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel HF<sub>254</sub>) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  16 mg (20%) **10b** erhalten.

1,1',4,4'-Tetracarbomethoxy-7,7'-diisopropyl-bi-5H-cyclopenta[d]pyridazin-5,5'-yliden (**10c**). 1.5 ml (12.4 mmol) **1c** und 1.98 g (10 mmol) **2** wurden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  20 Min. bei Raumtemp. gerührt, danach die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Essigester mit Pd/C (5%) bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff hydriert (45 Min.), vom Katalysator über Natriumsulfat

<sup>1</sup> Bezogen auf zurückgewonnenes **4**.

<sup>2</sup> Einstrahlung bei 7.34 ppm führte zu einem AB-q.

abfiltrierte, die entstandene violette Verbindung (**6c**) durch Chromatographie an Kieselgel abgetrennt und sofort mit Mangandioxid<sup>6</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dehydriert. Anschliessend wurde die Lösung über Natriumsulfat filtriert und der Abdampfrückstand durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (60 F<sub>254</sub>; PSC-Fertigplatten) mit Ether aufgearbeitet. Ausb. 158 mg (6%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 194–196°C (Z., Ether). IR(KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 218$  (4.46), 313 (4.13), 367 (4.20), 468 nm (4.07); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  ppm (d, 4  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Hz), 3.2 (m, 2 H, H(a), H(a')), 3.98 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.08 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.85 (d,  $J = 1.7$  Hz, H(b), H(b')).  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8$  (548.8) Ber.: C, 61.31; H, 5.14; N, 10.21. Gef.: C, 61.20; H, 5.05; N, 10.11%.

1,1',4,4' - Tetracarbomethoxy - 7,7' - bis - (diphenylmethyl) - 5,5' - bi - 3H - cyclopenta[d]pyridazin (**11a**). 331 mg (0.42 mmol) **10a** wurden in 40 ml Essigester mit 105 mg Pd/C (5%) bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff hydriert (45 Min.), der Katalysator über Natriumsulfat abfiltriert und der Abdampfrückstand mit Essigester an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Ausb. 320 mg (96%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 222–223°C (Z.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether). IR(KBr): 3320, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 267$  (4.51), 272 (4.52), 290 (4.50), 350 (4.02), 498 nm (3.14); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.12$  ppm (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.72 (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.27 (s, 2 H, H(a), H(a')), 7.08–7.30 (m, 22 H), 11.0 (s, 2 H, NH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).  $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$  (798.9) Ber.: C, 72.17; H, 4.79; N, 7.01. Gef.: C, 72.11; H, 5.09; N, 7.17.

1,1',4,4' - Tetracarbomethoxy - 7,7' - bis - (4,4' - dimethoxyphenylmethyl) - 5,5' - bi - 3H - cyclopenta[d]pyridazin (**11b**). 241 mg (0.26 mmol) **10b** wurden in 30 ml Essigester mit 138 mg Pd/C (5%) bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff hydriert und danach die Lösung wie bei **11a** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 215 mg (89%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 158–160°C (Z., Ether). IR(KBr): 3260, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; UV(Acetonitril):  $\lambda(\text{Ige}) = 229$  (4.81), 279 (4.57), 295 (4.49), 350 (4.01), 494 nm (3.26); NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.12$  ppm (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.77 (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , 4  $\text{OCH}_3$ ), 6.14 (s, 2 H, H(a), H(a')), 6.69–7.17 (m, 18 H), 11.4 (s, 2 H, NH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).  $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{12}$  (919.0) Ber.: C, 67.97; H, 5.05; N, 6.10. Gef.: C, 62.68; H, 5.01; N, 6.20%. Aus **11a** und **11b** konnten mit akt. Mangandioxid<sup>6</sup> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) die Dehydroverbindungen **10a** und **10b** in hoher Ausbeute zurückerhalten werden.

**Danksagung**—Wir danken Frau Regine Schmidt für die sorgfältige Durchführung präparativer Arbeiten; dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>Übersicht: H. J. Thimpe und A. V. El'cov, *Z. Chem.* **15**, 172 (1975).  
<sup>2</sup>Neuere Literatur: \*C. Reichardt und P. Miederer, *Liebigs Ann. Chem.* **740** (1973); \*L. A. W. Hickernell, *Diss. Abstr. B* **34**, 3702 (1974) (C.A. **81**, 37461 (1974)); \*A. G. Anderson, D. M. Forkey, L. D. Grina, L. W. Hickernell, T. Tober und M. T. Willis, *J. Org. Chem.* **40**, 2196 (1975); \*A. G. Anderson und L. W. Hickernell, *J. Chem. Engng Data* **21**, 260 (1976) (c.a. **85**, 55264 (1976)).  
<sup>3</sup>T. Sasaki, K. Kanematsu und T. Kataoka, *J. Org. Chem.* **40**, 1201 (1975).  
<sup>4</sup>1,2,4,5-Tetrazine können mit Olefinen<sup>5</sup> in einer Diels–Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf reagieren: \*J. Sauer,

- A. Mielert, D. Lang und D. Peter, *Chem. Ber.* **98**, 1435 (1965);  
<sup>5</sup>H. Wollweber, *Diels–Alder-Reaktionen*, Thieme Verlag, Stuttgart (1972).  
<sup>5a</sup>A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier und G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2772 (1972); \*R. N. Warrener, J. A. Elix und W. S. Wilson, *Austr. J. Chem.* **26**, 389 (1973); \*P. L. Watson und R. N. Warrener, *Ibid.* **26**, 1725 (1973); \*M. Christl, *Angew. Chem.* **85**, 666 (1973), *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.* **12**, 660 (1973); \*D. J. Anderson und A. Hassner, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **45** (1974); \*G. C. Johnson und R. H. Levin, *Tetrahedron Letters*, 2320 (1974); \*R. E. Moerck und M. Battiste, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **783** (1974); \*D. N. Reinholdt und C. G. Kouwenhoven, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 321 (1974); \*G. Seitz und Th. Kämpchen, *Arch. Pharm.* **308**, 237 (1975); \*G. Seitz und Th. Kämpchen, *Chem. Ztg.* **99**, 292 (1975); \*G. Seitz und Th. Kämpchen, *Ibid.* **99**, 503 (1975); \*B. Burg, W. Dittmar, H. Reim, A. Steigel und J. Sauer, *Tetrahedron Letters*, 2897 (1975); \*M. Takahashi, N. Suzuki und Y. Igari, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 2605 (1975); \*R. N. Warrener, G. J. Collin, G. H. Hutchison und M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **373** (1976).  
<sup>6</sup>J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hams, A. B. A. Jensen und T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1104** (1952).  
<sup>7</sup>G. Heinrichs, Dissertation, Universität München (1968).  
<sup>8</sup>E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim (1968).  
<sup>9</sup>R. Borsdorf, *J. Prakt. Chem.* **32**, 211 (1966).  
<sup>10</sup>D. Lloyd und N. W. Preston, *J. Chem. Soc. C*, 610 (1970).  
<sup>11a</sup>A. G. Anderson und D. M. Forkey, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 924 (1969); \*A. G. Anderson, D. M. Forkey und L. D. Grina, *J. Org. Chem.* **37**, 3499 (1972).  
<sup>12a</sup>W. Loch, Dissertation, Universität Kiel (1976); \*I. Bütche, Dissertation, Universität Kiel (1976). Wir danken Herrn Dr. W. Loch für diesen Hinweis.  
<sup>13</sup>E. Schmidt und F. Moosmüller, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 235 (1955). Herrn Prof. Dr. E. Vowinkel sei für Hinweise und für die Überlassung des Präparates gedankt.  
<sup>14</sup>Übersicht: A. J. Fatiadi, *Synthesis* **65**, 133 (1976).  
<sup>15</sup>C–C-Dimere von Pseudoazulenen wurden beschrieben: \*I. M. Aitken und D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* **3487** (1956); \*D. Leaver, J. Smolicz und W. H. Stafford, *Ibid.* **740** (1962); \*H. L. Ammon und L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 681 (1966); \*S. Hünig und F. Linhart, *Liebigs Ann. Chem.* **317** (1976).  
<sup>16</sup>E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, Berlin (1976).  
<sup>17</sup>A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York (1961).  
<sup>18</sup>H. L. Ammon, P. H. Watts, A. G. Anderson, D. M. Forkey, L. D. Grina und G. Johnson, *Tetrahedron* **26**, 5707 (1970).  
<sup>19</sup>W. Friedrichsen, M. Betz, E. Büldt, H.-J. Jürgens, R. Schmidt, I. Schwarz und K. Visser, *Liebigs Ann. Chem.* **440** (1978).  
<sup>20</sup>R. Allmann, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, H.-J. Jürgens und M. Betz, *Tetrahedron* **32**, 147 (1976).  
<sup>21</sup>G. Crane, C. E. Boord und A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1237 (1945).  
<sup>22</sup>C. Grundmann und G. Ottmann, *Liebigs Ann. Chem.* **582**, 173 (1953).  
<sup>23</sup>M. A. Battiste und D. J. Barton, *Tetrahedron Letters*, 1227 (1967).