

Notiz

Azulen[6,5-*d*]isoxazole: Derivate eines neuartigen Ringsystems

Eckehard V. Dehmlow* und Dietmar Balschukat (unter teilweiser Mitarbeit von Peter P. Schmidt und Carsten Gröning)

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

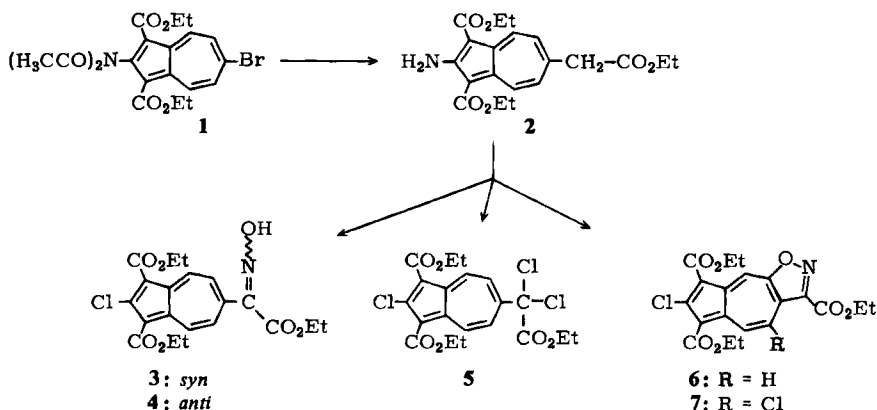
Eingegangen am 15. Mai 1986

Azulen[6,5-*d*]isoxazoles: Derivatives of a New Ring System

Diazotation of diethyl 2-amino-6-(ethoxycarbonylmethyl)-1,3-azulenedicarboxylate (**2**) yields azuleno-isoxazoles **6** and **7** among other products. **9** is another representative of the novel ring system. Reaction paths for the unexpected formation of **6**, **7**, and **9** are scrutinized.

Im Rahmen synthetischer Arbeiten zur Darstellung 2,6-disubstituierter Azulene sind wir auf die neuartige Bildung der Titelverbindungen gestoßen, über die hier berichtet wird. Unser Ausgangsprodukt, der Azulendicarbonester **2**, war aus **1**¹⁾ leicht zugänglich. Seine Diazotierung in Toluol/Benzol mit HCl-Gas und Isopentylnitrit lieferte ein Gemisch von 11% **3**, 24% **4**, 4% **5**, 15% **6** und 0.5% **7**, welches durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden konnte (Schema 1). Die Struktur der Verbindungen folgt aus den empirischen Formeln und spektroskopischen Daten relativ zwanglos. Die Zuordnung der *syn*-/*anti*-Isomeren **3** und **4** ergibt sich aus der Analogie zu den Benzaldoximen²⁾.

Schema 1

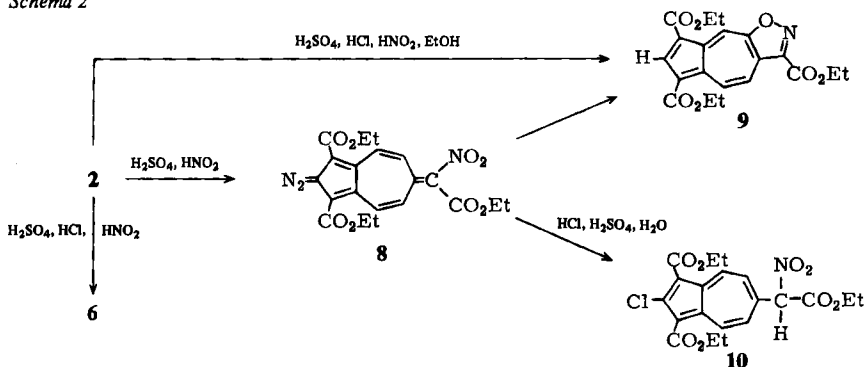


Die Bildung der Oxime **3** und **4** über die entsprechende Isonitrosoverbindung ist nicht unerwartet, zumal dieser Reaktionstyp bereits bei dem weniger aciden 2-analogen 6-Methylderivat beschrieben wurde³⁾.

Die naheliegende Vermutung, daß **3** die Vorstufe von **6** und **7** ist, bestätigte sich nicht: weder unter den ursprünglichen Reaktionsbedingungen noch in Anwesenheit von *N*-Chlor-succinimid wurden aus **3** oder **4** Azuleno-isoxazole erhalten. Dementsprechend muß die Einführung der Chlorsubstituenten in **5** und **7** sowie der Isoxazolringschluß zu **6** und **7** auf der Stufe eines frühen Zwischenprodukts, einer Diazonium- oder einer Diazoazulenochinonmethid-Verbindung, erfolgen.

Zur Erhellung dieser Problematik wurden die folgenden Versuche durchgeführt: Bei Diazotierung von **2** in wäßrigem Dioxan mit HCl, H₂SO₄ und Natriumnitrit entstand **6** mit 71% Ausbeute als alleiniges Produkt, während in Dioxan/Ethanol (10:1) neben **6** 13% des Reduktionsprodukts **9** erhalten wurden. In Abwesenheit von Chlorwasserstoff und Ethanol unter sonst gleichen Bedingungen erhielt man 30% der labilen Diazoverbindung **8**. Bereits beim Aufarbeiten ging **8** in einer unübersichtlichen Redoxreaktion teilweise in das schon erwähnte Azuleno-isoxazol **9** über. Dieses wurde besser beim Stehenlassen einer Dichlormethanolösung von **8** am Tageslicht erhalten (40% Ausbeute). Behandelte man **8** in wäßrigem Dioxan mit HCl und H₂SO₄, so entstand **10**. Dieses ging am Licht nicht in **6** über, so daß **8** und **10** keine Zwischenprodukte der **6**-Bildung sein können.

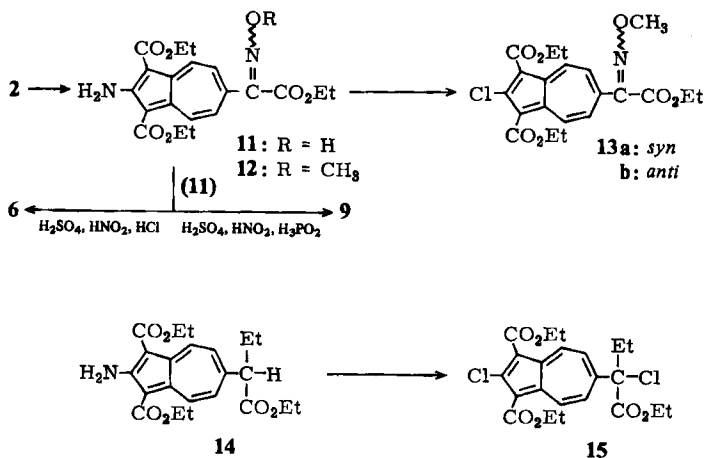
Schema 2



Zur weiteren Aufklärung der Reaktionswege zu **6** wurde **2** mit Natriummethanolat und Isoamylnitrit in das Oxim **11** verwandelt (Schema 3). Nach Ausweis des NMR-Spektrums entstand hier nur das *syn*-Isomere. Es konnte durch Diazotierung in Gegenwart von HCl und H₂SO₄ wiederum in **6** (72%) übergeführt werden. Diese Reaktion war merklich schneller als diejenige von **2**. Bei gleichzeitiger Gegenwart von unterphosphoriger Säure wurden nur 28% **6**, daneben 30 bzw. 33% der *syn/anti*-isomeren Oxime **3/4** erhalten. Arbeitete man jedoch in Abwesenheit von Chlorwasserstoff und in Anwesenheit von H₃PO₂, so entstand **9** mit 84% Ausbeute. Schließlich trat bei Abwesenheit von sowohl HCl als auch H₃PO₂ nur Zersetzung ein, weder **8** noch **9** waren nachweisbar.

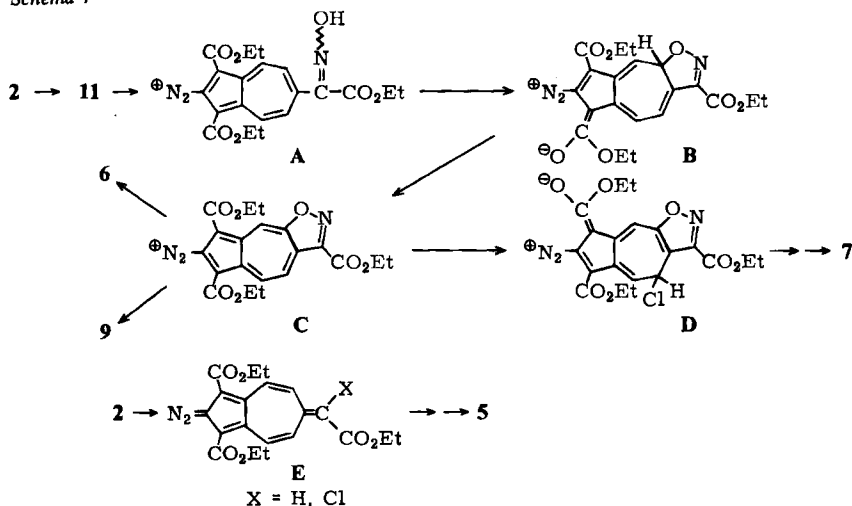
Methylierung von **11** lieferte ein Gemisch der stereoisomeren *O*-Methyloxime **12**, deren Diazotierung (wieder in HCl-Gegenwart) problemlos zu den chromatographisch trennbaren *syn/anti*-isomeren Verbindungen **13a,b** führte. Hier wurden keine 5(7)-Chlor-substituierten Azulene gefunden. Derartige Derivate fehlten ebenfalls bei der in hoher Ausbeute verlaufenden Umwandlung von **14** in **15**.

Schema 3



Wir schlagen für die Bildung der Azuleno-isoxazole folgenden Mechanismus vor: **2** geht zunächst durch Nitrosierung in **11** über, das zu **A** diazotiert wird. Intramolekulare nucleophile Addition des Oximrestes an den stark positivierten Siebenring liefert **B**, welches leicht zu **C** oxidiert werden kann. Die Zersetzung des Diazonium-Salzes liefert dann **6** oder **9**. Es ist anzunehmen, daß die Bildung von **B** aus **A** reversibel ist. Nur so läßt sich nämlich verstehen, daß bei der Diazotierung von **11** in Anwesenheit von Chlorid zu 71% **6** entsteht, während bei gleichzeitiger Gegenwart des Reduktionsmittels H_3PO_2 (verlangsamte Oxidation) 28% **6** und 66% der Oxime 3/4 erhalten werden. Eine analoge Michael-artige Addition von Chlorid an **C** ergibt **D**, das letztendlich zu **7** führt. Über Diazoazulenoquinonmethide **E** schließlich kann man die Bildung von **5** verstehen, wenn man ähnliche Additions-/Oxidationsprozesse postuliert.

Schema 4



Die vorliegende Arbeit wurde durch die *E. Merck AG*, Darmstadt, sowie den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: in CH_2Cl_2 , Spektrophotometer 34 der Firma Beckman. — IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Gerät Acculab 8 der Fa. Beckman. — ^1H -NMR-Spektren: Lösungen in CDCl_3 , Bruker-Geräte AM 300 bzw. WP 80, TMS interner Standard. — Schmelzpunkte: Geräte nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi.

Diethyl-2-amino-6-(ethoxycarbonylmethyl)-1,3-azulendicarboxylat (2): 25 g (55.6 mmol) **1**¹⁾ wurden in 150 ml absol. Ethanol tropfenweise mit einer Lösung aus 3.83 g (0.17 mol) Natrium in 200 ml absol. Ethanol und 53 ml (0.35 mol) Diethylmalonat versetzt. Es wurde 15 h gerührt, in 200 ml Wasser gegossen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit CH_2Cl_2 extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der überschüssige Malonester i. Vak. abdestilliert. Der verbleibende viskose Rückstand wurde 4 h in einem Gemisch aus 550 ml Ethanol und 220 ml 6 M H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde in 300 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet (Na_2SO_4) und aus Toluol kristallisiert (gelbe Nadeln). Schmp. 133–135°C, 14.9 g (72%) Ausbeute. — ^1H -NMR: δ 8.93 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H); 7.37 (d, $J = 11.2$, 2H); 4.43 (q, 4H); 4.10 (q, 2H); 3.73 (s, 2H); 1.43 (t, 6H); 1.23 (t, 3H). — IR: 805, 1735, 3370, 3495 cm^{-1} . — UV/VIS: 455.5 nm ($\log \epsilon = 3.43$), 369.5 (3.88), 395.5 (3.91), 330.5 (4.83), 319.5 (4.72), 265.5 (4.33), 246.5 (4.53).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (373.4) Ber. C 64.33 H 6.21 N 3.75 Gef. C 64.07 H 6.42 N 4.16

Diazotierung von **2** in Benzol/Toluol

Durch eine Lösung von 2.0 g (5.43 mmol) **2** in 50 ml Benzol/Toluol (4:1) wurde unter Rühren und Eiskühlung ein schwacher Strom HCl -Gas geleitet, wobei sich ein roter Niederschlag bildete. Nach 3–4 h wurden unter weiterer Kühlung 2.34 ml (17.6 mmol) Isopentylnitrit innerhalb von 15 min zugesetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, wonach die Färbung nach Violett umgeschlagen war. Die Lösung wurde mit 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Es wurde aus Toluol kristallisiert, und anschließend wurden die Kristalle und die Mutterlauge getrennt chromatographiert (Kieselgel).

a) Chromatographie der Mutterlauge; Laufmittel CH_2Cl_2 : 1. Fraktion, gelbe Zone, unumgesetztes **2**, 0.55 g. 2. Fraktion: violette Zone, *Diethyl-2-chlor-6-[dichlor(ethoxycarbonylmethyl)-1,3-azulendicarboxylat (5)*, Schmp. 68–70°C, 70 mg (3.9%, bezogen auf umgesetztes **2**). — ^1H -NMR: δ 9.52 (d, $J = 11.4$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 11.4$, 2H), 4.51 (q, 4H), 4.37 (q, 2H), 1.48 (t, 6H), 1.29 (t, 3H). — UV/VIS: 526.8 nm ($\log \epsilon = 2.77$), 360 (3.96), 314.7 (4.81), 304.5 (4.71), 268.7 (4.21), 246.5 (4.43).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{O}_6$ (461.7) Ber. C 52.03 H 4.15 Gef. C 51.95 H 4.40

3. Fraktion, violette Zone, *Triethyl-7-chlorazuleno[6,5-*d*]isoxazol-3,6,8-tricarboxylat (6)*, Schmp. 155–157°C, blaue Nadeln aus Ethanol, 250 mg (15%, bezogen auf umgesetztes **2**). — ^1H -NMR: δ 10.04 (s, 1H), 9.31 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J = 11.2$, 1H), 4.62 (q, 2H), 4.52 (q, 2H), 4.50 (q, 2H), 1.54 (t, 3H), 1.51 (t, 3H), 1.49 (t, 3H). — IR: 1685, 1725 cm^{-1} . — UV/VIS: 542.5 ($\log \epsilon = 3.15$), 367.5 (3.94), 323.5 (4.60), 308.5 (4.64), 258 (4.48).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClNO}_7$ (419.8) Ber. C 57.22 H 4.32 N 3.34 Gef. C 57.12 H 4.44 N 2.99

b) Chromatographie der Kristalle; Lösungsmittel Petrolether (40–60°C)/Ethylacetat (4:1): 1. Fraktion, violette Zone, *Triethyl-4,7-dichlorazuleno[6,5-*d*]isoxazol-3,6,8-tricar-*

oxylat (7), Schmp. 134–136°C, grüne Nadeln aus Ethanol, 10 mg (0.5%, bezogen auf umgesetztes 2). — ¹H-NMR: δ 9.97 (s, 1H), 9.48 (s, 1H), 4.59 (q, 2H), 4.54 (q, 2H), 4.53 (q, 2H), 1.51 (t, 3H), 1.49 (t, 3H), 1.48 (t, 3H). — IR: 1685, 1720, 1745 cm⁻¹. — UV/VIS: 553.5 nm (log ε = 3.17), 368.7 (3.87), 361 (3.88), 327.5 (4.65), 313 (4.73), 260 (4.41).

C₂₀H₁₇Cl₂NO₇ (454.3) Ber. C 52.88 H 3.77 N 3.08 Gef. C 52.93 H 4.04 N 2.88

2. Fraktion, violette Zone, *Diethyl-2-chlor-6-[(ethoxycarbonyl)(syn-hydroxyimino)methyl]-1,3-azulendicarboxylat* (3). Schmp. 188–190°C, violette Nadeln aus Toluol, 400 mg (24%, bezogen auf umgesetztes 2). — ¹H-NMR: δ 9.69 (s, 1H), 9.51 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 7.99 (d, *J* = 10.2, 2H), 4.51 (q, 4H), 4.50 (q, 2H), 1.48 (t, 6H), 1.41 (t, 3H). In [D₆]DMSO-Lösung: δ 12.99 (s, 1H), 9.38 (dd, *J* = 10.1 und 1.2 Hz, 2H), 8.08 (dd, *J* = 10.1 und 1.2, 2H), 4.44 (q, 2H), 4.41 (q, 2H), 1.39 (t, 6H), 1.33 (t, 3H). — IR: 1663, 1687, 1740, 3270 cm⁻¹. — UV/VIS: 535.5 nm (log ε = 2.75), 384.5, (3.88), 366.5 (4.11), 323 (4.80), 264.5 (4.16), 241.5 (4.45).

3. Fraktion, rotviolette Zone, *Diethyl-2-chlor-6-[(ethoxycarbonyl)(anti-hydroxyimino)methyl]-1,3-azulendicarboxylat* (4), Schmp. 222–223°C, 180 mg (11%, bezogen auf umgesetztes 2), violette Kristalle aus Toluol. — ¹H-NMR: δ 9.53 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 10.2, 2H), 4.50 (q, 4H), 4.36 (q, 2H), 1.48 (t, 6H), 1.32 (t, 3H). In [D₆]DMSO-Lösung: δ 12.96 (s, 1H), 9.40 (dd, *J* = 10.1 und 1.0, 2H), 7.84 (dd, *J* = 10.1 und 1.0, 2H), 4.41 (q, 4H), 4.25 (q, 2H), 1.38 (t, 6H), 1.24 (t, 3H). — IR: 1668, 1690, 1720, 3320 cm⁻¹. — UV/VIS: 520 nm (log ε = 2.74), 358 (4.03), 314 (4.82), 264.5 (4.28), 241.5 (4.51).

C₂₀H₂₀ClNO₇ (421.8) Ber. C 56.95 H 4.78 N 3.32 Gef. C 56.87 H 5.12 N 3.20

Diazotierung von 2 in wäßrigem Dioxan/HCl/H₂SO₄: 300 mg (0.80 mmol) 2 in 10 ml Dioxan wurden, mit 1 ml konz. H₂SO₄ und 2 ml konz. HCl versetzt, bei 0°C gerührt. Nach 20 min wurden 300 mg (4.35 mmol) NaNO₂ in 2 ml Wasser zugetropft. Die Farbe der Lösung schlug nach Grün um. Sie wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde in Wasser gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ über Kieselgel filtriert, das Filtrat zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert. Die Substanz, Schmp. 156–158°C, erwies sich als 6, 240 mg (71%).

Diazotierung von 2 in Dioxan/Ethanol/Wasser: Umsetzung von 300 mg 2 wie oben, aber in Dioxan/Ethanol (10:1), ergab ein Rohprodukt, dessen Chromatographie mit CH₂Cl₂/CH₃OH drei Fraktionen lieferte, deren erste nicht rein erhalten wurde. Die 2. Fraktion erwies sich als 6 (110 mg, 33%). Als dritte Fraktion wurden 40 mg (13%) 9 (s.u.) erhalten.

Diazotierung von 2 in wäßrigem Dioxan/H₂SO₄ (ohne HCl): 1.0 g (0.27 mmol) 2 in 30 ml Dioxan wurden bei 0°C mit 3.3 ml konz. H₂SO₄ versetzt. Nach 5 min wurde mit 3.3 ml Wasser verdünnt und 1.0 g NaNO₂ in 6 ml Wasser zugetropft. Es wurde 3 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt, dann wurde mit Wasser verdünnt, zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert und der Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mit CH₂Cl₂ als Laufmittel unter Lichtausschluß chromatographiert. 1. Fraktion: rote Zone, *Diethyl-2-diazo-6-[(ethoxycarbonyl)nitromethylen]-2,6-dihydro-1,3-azulendicarboxylat* (8), Schmp. 105–110°C (Zers.), rote Blättchen (aus CH₂Cl₂/Pentan (1:4) bei -40°C), 340 mg (29.5%). — ¹H-NMR: δ 8.01 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 12.6, 1H), 7.75 (dd, *J* = 12.7 und 2.3, 1H), 6.43 (dd, *J* = 12.6 und 2.3, 1H), 4.42 (q, 2H), 4.41 (q, 2H), 4.30 (q, 2H), 1.42 (t, 3H), 1.41 (t, 3H), 1.32 (t, 3H). — IR: 1340, 1530, 1615, 1700, 2150 cm⁻¹. — UV/VIS: 507 nm (log ε = 4.33), 477.5 (4.45), 359.5 (4.16), 316 (4.33), 289 (4.47).

C₂₀H₁₉N₃O₈ (429.4) Ber. C 55.95 H 4.46 N 9.78 Gef. C 55.42 H 4.98 N 9.44

2. Fraktion: violette Zone, *Triethyl-azuleno[6,5-*d*]isoxazol-3,6,8-tricarboxylat* (**9**), Schmp. 151–151.5°C, blaue Nadeln aus Ethanol, 180 mg (17.4%). — ¹H-NMR: 10.23 (s, 1H), 9.77 (d, *J* = 11 Hz, 1H), 8.92 (s, 1H), 8.61 (d, *J* = 11, 1H), 4.63 (q, 2H), 4.49 (q, 2H), 4.47 (q, 2H), 1.54 (t, 3H), 1.49 (t, 3H), 1.48 (t, 3H). — UV/VIS: 554 nm (log ε = 3.22), 352.5 (3.86), 321 (4.66), 303.5 (4.52), 256.5 (4.56). — MS (EI): *m/z* 385 (M⁺).

C₂₀H₁₉NO₇ (385.4) Ber. C 62.33 H 4.97 N 3.64 Gef. C 62.30 H 4.96 N 3.60

9 entstand auch beim mehrtägigen Stehenlassen einer CH₂Cl₂-Lösung von **8** am Tageslicht (40% nach Chromatographie).

Diethyl-2-chlor-6-[(ethoxycarbonyl)nitromethyl]-1,3-azulendicarboxylat (**10**) entstand durch 2-tägiges Rühren einer Mischung aus 57 mg (0.13 mmol) **8**, 20 ml Dioxan, 1.2 ml konz. HCl und 4 Tropfen konz. H₂SO₄ unter Lichtausschluß, Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Ether, Trocknen, Entfernen des Ethers und Filtrieren des Rückstands über Kieselgel in CH₂Cl₂. 39 mg (67%) eines rot-violetten Öls, das auch bei tiefer Temperatur im Kühlschrank nicht kristallisierte. — ¹H-NMR: δ 9.53 (dd, *J* = 9.7 und 1.2 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 9.7 und 1.2, 2H), 6.39 (s, 1H), 4.51 (q, 4H), 4.38 (q, 1H), 4.37 (q, 1H), 1.48 (t, 6H), 1.31 (t, 3H). — IR: 860, 1390, 1570, 1690, 1750 cm⁻¹. — UV/VIS: 527.5 nm (log ε = 2.69), 359.5 (3.94), 313.5 (4.80), 304 (4.70), 245 (4.49). — MS (EI): *m/z* 437 (M⁺).

Diethyl-2-amino-6-[(ethoxycarbonyl)(hydroxyimino)methyl]-1,3-azulendicarboxylat (**11**): Eine Lösung von 600 mg (26.1 mmol) Natrium in 5 ml absol. Ethanol wurde mit 50 ml absol. Ether verdünnt, und es wurde eine Lösung von 4.0 g (10.7 mmol) **2** und 5 ml (34.1 mmol) Isopentylnitrit in 200 ml Ether hinzugegotropft. 1 h nach beendeter Zugabe wurde mit 500 ml Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit 400 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wurde nach Trocknen (Na₂SO₄) i. Vak. bei möglichst tiefer Temperatur zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Ethanol kristallisiert, Schmp. 186–188°C, 1.3 g (30%), gelbe Kristalle. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ 12.66 (s, 1H), 9.03 (d, *J* = 10.3 Hz, 2H), 7.92 (s, breit, 2H), 7.53 (d, *J* = 10.3, 2H), 4.39 (q, 4H), 4.25 (q, 2H), 1.39 (t, 6H), 1.24 (t, 3H). — IR: 1640, 1660, 1695, 1724, 3260, 3342, 3498 cm⁻¹. — UV/VIS: 418.5 nm (log ε = 4.07), 333 (4.78), 249 (4.56). — MS (EI): *m/z* 402 (M⁺).

Diethyl-2-amino-6-[(ethoxycarbonyl)(methoxyimino)methyl]-1,3-azulendicarboxylat (**12**): 500 mg (1.24 mmol) **11** und 1.0 g Ag₂O (4.34 mmol) wurden mit 10 ml Methyljodid 1 h erhitzt. Es wurde filtriert und mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zur Trockene eingedampft. Schmp. 103–108°C (aus Ethanol), 480 mg (93%) orangefarbene Kristalle. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte ein Isomerengemisch der *syn*- und *anti*-Verbindungen im Verhältnis von etwa 1:1 an: δ 9.10 (dd, *J* = 10.2 und 1.3 Hz, 2H), 9.05 (dd, *J* = 10.2 und 1.3, 2H), 7.84 (s, breit, 2H), 7.77 (dd, *J* = 10.2 und 1.3, 2H), 7.41 (dd, *J* = 10.2 und 1.3, 2H), 4.47 (q, 12H), 4.08 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 1.47 (t, 12H), 1.41 (t, 3H), 1.35 (t, 3H). — IR: 1585, 1611, 1677, 1690, 1724, 1740, 3312, 3417 cm⁻¹. — UV/VIS: 435.5 nm (log ε = 4.26), 420 (4.24), 337 (4.85), 249 (4.62). MS (EI): *m/z* 416 (M⁺).

Diethyl-2-chlor-6-[(ethoxycarbonyl)(syn- und anti-methoxyimino)methyl]-1,3-azulendicarboxylat (**13a, b**): Aus 200 mg (0.48 mmol) **12** bei Umsetzung mit Isopentylnitrit/HCl-Gas in Toluol/Benzol analog wie bei der 2-Diazotierung mit anschließender Chromatographie mit CH₂Cl₂.

1. Fraktion: violette Zone, 130 mg (62%) **13a**, Schmp. 88–89.5°C, violette Blättchen aus Ether/Pentan bei –40°C. — ¹H-NMR: δ 9.47 (dd, *J* = 10.1 und 1.3 Hz, 2H), 7.95 (dd, *J* = 10.1 und 1.3, 2H), 4.50 (q, 4H), 4.48 (q, 2H), 4.14 (s, 3H), 1.47 (t, 6H), 1.41 (t, 3H). — IR: 1683, 1735 cm⁻¹. — UV/VIS: 534 nm (log ε = 2.75), 388.5 (4.04), 366 (4.15), 329 (480), 243.5 (4.48).

2. Fraktion: rote Zone, 40 mg (19%), **13b**, Schmp. 144.5–145.5°C, rotviolette Blättchen aus Ethanol. — ¹H-NMR: δ 9.51 (dd, *J* = 9.8 und 1.2, 2H), 7.56 (dd, *J* = 9.8 und 1.2, 2H), 4.50 (q, 4H), 4.38 (q, 2H), 4.07 (s, 3H), 1.47 (t, 6H), 1.34 (t, 3H). — IR: 1680, 1735 cm⁻¹. — UV/VIS: 513.5 nm (log ε = 2.74), 358 (3.99), 314 (4.77), 263 (4.25), 242.5 (4.51).

C₂₁H₂₂ClNO₇ (435.9) Ber. C 57.87 H 5.09 N 3.21 **13a**: Gef. C 58.30 H 5.12 N 3.45

13b: Gef. C 57.90 H 4.95 N 3.30

Diethyl-2-amino-6-[1-(ethoxycarbonyl)propyl]-1,3-azulendicarboxylat (14): Die Darstellung erfolgte analog der von **2**, aber mit Diethyl-2-ethylmalonat. Ausb. 90% einer öligen Substanz, die ohne Reinigung in **15** umgewandelt wurde. — ¹H-NMR: δ 8.90 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 7.63 (s, breit, 2H), 7.42 (d, *J* = 11, 2H), 4.40 (q, 4H), 4.10 (q, 2H), 3.50 (t, 1H), 2.0 (m, 1H), 1.50 (t, 6H), 1.24 (t, 3H), 0.96 (t, 3H). — MS: *m/z* 401 (M⁺).

Diethyl-2-chlor-6-[1-chlor-1-(ethoxycarbonyl)propyl]-1,3-azulendicarboxylat (15): Durch Diazotierung von **14** mit Isopentylnitrit/HCl-Gas analog wie bei **2**. 86% rote Kristalle aus Ethanol, Schmp. 70–71°C. — ¹H-NMR: δ 9.49 (dd, *J* = 10.1 und 1.4 Hz, 2H), 7.90 (dd, *J* = 10.1 und 1.4, 2H), 4.50 (q, 4H), 4.27 (q, 1H), 4.26 (q, 1H), 2.61 (dq, 1H), 2.49 (dq, 1H), 1.48 (t, 6H), 1.22 (t, 3H), 0.98 (t, 3H). — IR: 870, 1680, 1740 cm⁻¹. — UV/VIS: 507 nm (log ε = 2.77), 356.5 (4.16), 313.3 (4.91), 304.5 (4.82), 269 (4.41), 241 (4.59).

C₂₂H₂₄Cl₂O₆ (453.3) Ber. C 58.03 H 5.31 Gef. C 57.95 H 5.30

Diazotierungen von **11**

a) In Dioxan/H₂O/HCl/H₂SO₄ mit NaNO₂ unter den Bedingungen der 2-Diazotierung: 72% **6**.

b) Wie zuvor, aber bei zusätzlicher Anwesenheit von H₃PO₂: Chromatographie mit CH₂Cl₂ lieferte als 1. Fraktion 28% **6**. Elution mit CH₂Cl₂/Essigester (7:1) ergab nacheinander 29.5% **3** und 33.4% **4**.

c) Wie zuvor, aber ohne HCl-Gegenwart erbrachte als einziges Produkt 84% **9**.

CAS-Registry-Nummern

1: 15071-29-1 / 2: 103794-97-4 / 3: 103816-45-1 / 4: 103794-98-5 / 5: 103816-46-2 / 6: 103794-99-6 / 7: 103795-00-2 / 8: 103795-01-3 / 9: 103795-02-4 / 10: 103795-03-5 / 11: 103795-04-6 / 12 (anti): 103795-08-0 / 12 (syn): 103795-05-7 / 13a: 103816-47-3 / 13b: 103816-48-4 / 14: 103795-06-8 / 15: 103795-07-9 / Diethylmalonat: 105-53-3 / Diethyl-2-ethylmalonat: 133-13-1

¹⁾ M. Tada, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1954 (1966).

²⁾ E. J. Poziomek, D. N. Kramer, W. A. Mosher und H. O. Michel, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3916 (1962); I. Pejkoć-Tadić, M. Hranislavjević-Jakovljević, S. Nesic, C. Pascual und W. Simon, Helv. Chim. Acta **48**, 1157 (1965); Z. W. Wolkowski, N. Thoai und J. Wiemann, Tetrahedron Lett. **1970**, 93.

³⁾ N. Kato, Y. Fukuzawa und S. Ito, Tetrahedron Lett. **1976**, 2045.