

Synthesen neuer Azofarbstoffe mit 1,6-Methano[10]annulen-Partialstruktur

Richard Neidlein* und Yinrong Lu *)

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 29. Juni 1990

Key Words: 1,6-Methano[10]annulene / Quinones, bridged / Acylations / Azo dyes

Synthesis of New Azo Dyes with 1,6-Methano[10]annulene Partial Structure

Bridged quinone hydrazones **1** are transformed by aromatic acyl chlorides to the corresponding azo dyes **3a–6**. Nitro derivative **1a** reacts analogously with *p*-tolylsulfonyl chloride, acetyl chloride, methyl chlorocarbonate, and dimethylcarbamoyl chloride to give the corresponding azo dyes **7** and **8a–c**.

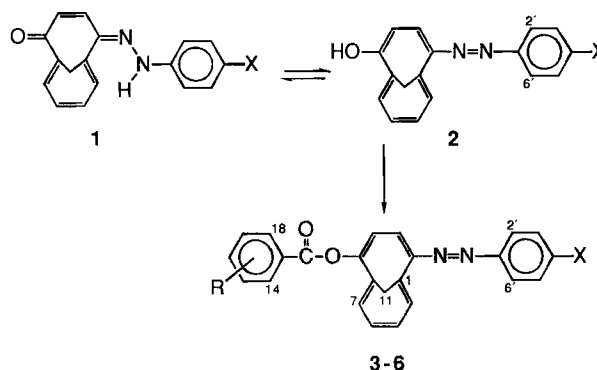
Reaction of **1a** with diphenylcarbamoyl chloride unexpectedly leads to Berson-Wilcott rearrangement with formation of the azo dye **9**. Acylations of **1a** with the bifunctional acyl chlorides diphosgene and terephthaloyl chloride yield the azo derivatives **11** and **12**.

Der erste Azofarbstoff des aromatischen Kohlenwasserstoffs 1,6-Methano[10]annulen, 2-(4-Nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen, konnte in Spuren durch Effenberger et al.¹⁾ bei der Umsetzung von 4-Nitrobenzoldiazonium-Salz mit 1,6-Methano[10]annulen neben 1-(4-Nitrophenyl)-1,6-methano[10]annulen isoliert werden. Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Synthese von Azofarbstoffen mit 1,6-Methano[10]annulenpartialstruktur^{2–6)} fanden wir hingegen, daß substituierte Alkoxy-1,6-methano[10]annulene^{7,8)} in hohen Ausbeuten mit Diazoniumsalzen sowie Diazoniumbetainen zu Azofarbstoffen gekuppelt werden können. Im sauren Reaktionsmedium gehen die primär gebildeten Azofarbstoffe unter Etherspaltung und Tautomerisierung in 1,6-Methano[10]annulen-2,5-dion-2-arylhydrazone über^{2–4)}. Im Falle einer Azokupplung der Alkoxy-1,6-methano[10]annulene mit Diazoniumbetainen in Dichlormethan lassen sich jedoch die Azofarbstoffe isolieren^{5,6)}.

In dieser Arbeit berichten wir über die Umwandlung der 1,6-Methano[10]annulen-2,5-dion-2-arylhydrazone in Azofarbstoffe durch Acylierung.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen der Azophenol-Chinonhydrazon-Tautomerie bei benzoiden Aromaten^{9,10)} sollten die überbrückten Chinonhydrazone der allgemeinen Formel **1** in Analogie dazu zu Azophenolen **2** tautomerisieren und letztere durch geeignete Reaktionen als Derivate der Azofarbstoffe stabilisiert werden können. Während die Alkylierung von **1** mit Alkylhalogeniden ausschließlich *N*-Alkylderivate lieferte¹¹⁾, konnten die Chinonhydrazone **1** durch Acylierung mit aromatischen Säurechloriden in die Azoderivate **3a–g**, **4a–c**, **5** und **6** umgewandelt werden.

In Analogie zu aromatischen Säurechloriden reagieren auch Toluolsulfonylchlorid, Acetylchlorid und Chlorokoh-



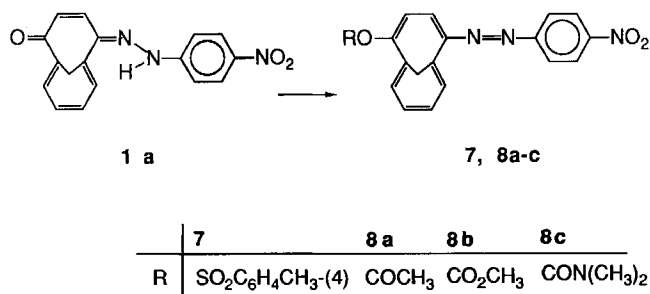
Nr.	X	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
3a	NO ₂	H	165–166	95
b	NO ₂	4-C ₆ H ₅	185–186	90
c	NO ₂	2-Cl	165	72
d	NO ₂	4-Cl	183–185	75
e	NO ₂	2-NO ₂	160	92
f	NO ₂	3-NO ₂	176	94
g	NO ₂	4-NO ₂	190–191	94
4a	CO ₂ C ₂ H ₅	H	100	93
b	CO ₂ C ₂ H ₅	4-Cl	157	87
c	CO ₂ C ₂ H ₅	4-NO ₂	158–159	88
5	Br	H	100	91
6	2,4-(NO ₂) ₂	H	166–167	90

lensäure-Derivate mit **1** unter Bildung der Azoderivate **7**, **8a–c** des 1,6-Methano[10]annulens.

Die Strukturen der Azofarbstoffe des 1,6-Methano[10]annulens wurden vor allem durch NMR-Spektroskopie sowie NOE-Technik abgesichert. Beispielsweise findet man bei **8a** im Protonenresonanzspektrum (Abb. 1) bei hohem Feld zwei Dubletts für die Brückenprotonen sowie bei Einstrahlung auf das Signal der Acetylgruppe positive Effekte für

*) Neue Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstraße 190, CH-8057 Zürich, Schweiz.

4-H und 7-H. Die Einstrahlung beim 10-H-Signal hat eine Intensitätserhöhung bei 9-H und 2'-H/6'-H zur Folge.



Die Reaktion von **1a** mit Diphenylcarbamoylchlorid bei 110°C in DMF lieferte überraschenderweise ein Berson-Willcott-Umlagerungsprodukt¹²⁾ **9**, demgegenüber wurde im Falle des Bromphenylhydrazons **1c** unter gleichen Bedingungen der erwartete Azofarbstoff **10** erhalten.

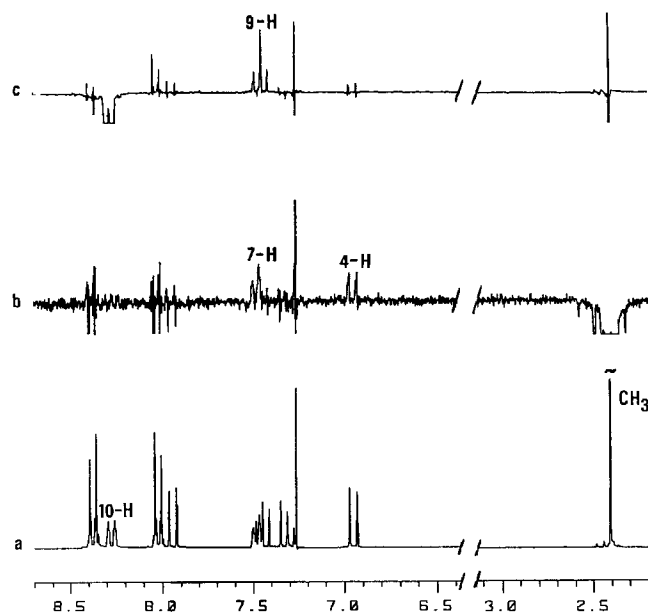
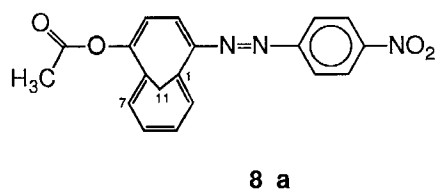
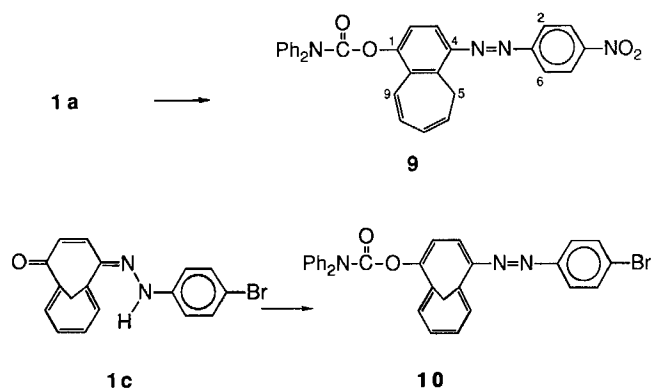
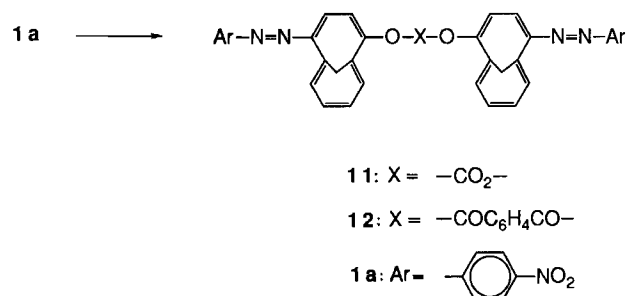


Abb. 1. a) Grundspektrum von **8a** (250.13 MHz, CDCl₃, Ausschnitt, δ -Skala); b) NOE-Differenzspektrum (Einstrahlung in das COCH₃-Signal); c) NOE-Differenzspektrum (Einstrahlung in das 10-H-Signal)

Das Benzocycloheptatrien-Derivat **9** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum mehrere Signale im olefinischen Bereich (δ = 3.5–7.0) für die Siebenringprotonen. Es fehlen die für 1,6-Methano[10]annulene charakteristischen Signale bei hohem Feld für die Methanobrückenprotonen. Die *peri*-Position der Methylengruppe im Siebenring zur Azogruppe wird durch das Signal von 11-H ausgewiesen (Vergleich mit 1-Formyl-5-hydroxybenzocycloheptatrien¹³⁾).



Die Acylierungen des Hydrazons **1a** mit bifunktionellen Acylhalogeniden, beispielsweise Diphosgen¹⁴⁾ und Terephthaloylchlorid, lieferten erwartungsgemäß die Azofarbstoffe **11** und **12** in mäßigen Ausbeuten.



11 liegt als Gemisch zweier NMR-spektroskopisch unterscheidbarer Diastereomere vor, nämlich einer *meso*-Form und eines Racemats. Eine solche Stereoisomerie wurde bereits bei 2,2'-Bi(1,6-methano[10]annulen)^{15,16)} und Bis(1,6-methano[10]annulen-2-yl)disulfid¹⁷⁾ nachgewiesen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **12** weist im Gegensatz dazu – vermutlich wegen des größeren Abstands der beiden 1,6-Methano[10]annulen-Einheiten – keine Signalverdopplungen auf.

Wir danken der BASF-Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. W. Kramer, Frau G. Baumann für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für MS-, IR-, UV/Vis-Spektren und Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien sowie der Fa. ICN-Biomedicals, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/Vis: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss. – ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker WM 250 (TMS als interner Standard). – MS: MAT 311A der Fa. Varian. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel 0.05–0.2 mm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Azofarbstoffe mit 1,6-Methano[10]annulen-Partialstruktur

Methode A (Synthese von **3a,e–g**): Zu einer Lösung von 1.0 mmol Hydrazon **1** in 30 ml Pyridin wurden 2.0 mmol Acylchlorid

gegeben. Es wurde 1 h gerührt und die Lösung dann mit 60 ml Wasser hydrolysiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser pyridinfrei gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Methode B (Synthese von **3b–d**, **4–6**, **11** und **12**): Zu einer Lösung von 0.5 mmol Hydrazon **1** in 30 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von 0.6 mmol Acylchlorid und 3 Tropfen Triethylamin in 5 ml Dichlormethan getropft, 2 h gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (3:1) chromatographiert.

2-(Benzoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3a): Ausb. 0.39 g (95%), Schmp. 165–166°C (Benzol), dunkelrote, an der Oberfläche violett glänzende Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} , 1610, 1590, 1455, 1430, 1400, 1345, 1260, 1245, 1130, 1065, 1025, 860, 715. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 238 nm (4.49), 318 (4.24), 418 (4.31). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = –0.20 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_a), 0.43 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_s), 7.10 (d, J = 10.8 Hz, 1H, 3-H), 7.32 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.44 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 7.56 (dd, J_1 = 7.5, J_2 = 7.0 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.70 (tt, J_1 = 7.5, J_2 = 1.5 Hz, 1H, 16-H), 8.01 (d, J = 10.8 Hz, 1H, 4-H), 8.05 (dt, J_1 = 8.5, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.25 (dt, J_1 = 7.0, J_2 = 1.5 Hz, 2H, 14-H, 18-H), 8.32 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H), 8.40 (dt, J_1 = 8.5, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H). — MS (165°C): m/z (%) = 411 [M^+] (1), 306 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_5$] (1), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_5$] (1), 105 [COC_6H_5^+] (100), 77 [C_6H_5^+] (22), 51 (3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ (411.4) Ber. C 70.07 H 4.17 N 10.21
Gef. C 69.94 H 4.25 N 10.07

2-(Biphenylcarbonyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3b): Ausb. 0.22 g (90%), Schmp. 185–186°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm^{-1} , 1610, 1520, 1430, 1345, 1260, 1240, 1130, 1060, 1010, 855, 750, 700. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 227 nm (4.78), 308 (4.62), 352 (4.29), 449 (4.31). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = –0.20 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_a), 0.43 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_s), 7.11 (d, J = 10.8 Hz, 1H, 3-H), 7.30 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 8.5 Hz, 1H, 9-H), 7.41 (d, J = 2.0 Hz, 1H, 22-H), 7.47 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.48 (dt, J_1 = 8.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 21-, 23-H), 7.55 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 7.67 (dt, J_1 = 8.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 20-, 24-H), 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 15-, 17-H), 8.00 (d, J = 10.8 Hz, 1H, 4-H), 8.02 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.30 (d, J = 8.5 Hz, 3H, 7-, 14-, 18-H), 8.37 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3'-, 5'-H) (14-H bis 24-H: Biphenylprotonen). — MS (210°C): m/z (%) = 488 [$\text{M}^+ + 1$] (3), 487 [M^+] (8), 306 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$] (2), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$] (3), 198 [$\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5^+$] (7), 181 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5^+$] (100), 153 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5^+$] (17), 76 (51).

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ (487.5) Ber. C 73.91 H 4.34 N 8.62
Gef. C 73.24 H 4.42 N 8.33

2-(2-Chlorbenzoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3c): Ausb. 0.16 g (72%), Schmp. 165°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm^{-1} , 1595, 1520, 1435, 1400, 1345, 1230, 1190, 1130, 1110, 1090, 1020, 860, 760, 740. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 229 nm (4.88), 278 (4.50), 346 (4.22), 447 (4.27). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = –0.21 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_a), 0.37 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_s), 7.10 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 3-H), 7.32 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.42 (m, 1H, 17-H), 7.46 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.55 (m, 2H, 15-, 16-H), 7.57 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 10-H), 8.00 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 4-H), 8.03 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.10 (dt, J_1 = 8.0, J_2 = 1 Hz, 1H, 18-H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 7-H), 8.37 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3'-, 5'-H). — MS (180°C): m/z (%) = 445 [M^+] (1), 306 [M^+

– $\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$] (2), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$] (3), 260 (1), 141/139 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$] (32/100), 113/111 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$] (3/11), 76 (3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (445.9) Ber. C 64.65 H 3.62 N 9.42
Gef. C 64.37 H 3.74 N 9.25

2-(4-Chlorbenzoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3d): Ausb. 0.34 g (75%), Schmp. 183–185°C (Chloroform), dunkelrote Nadeln. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm^{-1} , 1610, 1595, 1522, 1432, 1345, 1268, 1238, 1180, 1130, 1092, 1063, 1020, 860, 758. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 244 nm (4.53), 312 (4.21), 412 (4.28). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = –0.22 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_a), 0.39 (dt, J_1 = 10.2, J_2 = ca. 1 Hz, 1H, 11-H_s), 7.08 (d, J = 10.8 Hz, 1H, 3-H), 7.30 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 8.5 Hz, 1H, 9-H), 7.45 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 7.52 (dt, J_1 = 8.8, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.99 (d, J = 10.8 Hz, 1H, 4-H), 8.03 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.17 (dt, J_1 = 8.8, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 14-, 18-H), 8.30 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H), 8.37 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3'-, 5'-H). — MS (220°C): m/z (%) = 445 [M^+] (0.13), 306 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$] (0.54), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$] (0.81), 141/139 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$] (35/100), 113/111 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$] (5/16), 76 (2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (445.9) Ber. C 64.65 H 3.62 N 9.42
Gef. C 64.75 H 3.65 N 9.48

2-(2-Nitrobenzoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3e): Ausb. 0.42 g (92%), Schmp. 160°C (Benzol), orangefarbene Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm^{-1} , 1610, 1590, 1520, 1430, 1400, 1340, 1285, 1240, 1130, 1100, 1055, 855, 790, 750, 730, 690, 465. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 246 nm (4.52), 308 (4.28), 410 (4.33). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = –0.21 (d, J = 10.3 Hz, 1H, 11-H_a), 0.31 (d, J = 10.3 Hz, 1H, 11-H_s), 7.15 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.36 (dd, J_1 = 9.4, J_2 = 8.6 Hz, 1H, 9-H), 7.47 (dd, J_1 = 9.4, J_2 = 8.6 Hz, 1H, 8-H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 1H, 10-H), 7.75 (td, J_1 = 7.1, J_2 = 2.1 Hz, 1H, 16-H), 7.81 (td, J_1 = 7.1, J_2 = 2.1 Hz, 1H, 17-H), 7.97 (dd, J_1 = 7.1, J_2 = 2.1 Hz, 1H, 15-H), 8.02 (dd, J_1 = 7.1, J_2 = 2.1 Hz, 1H, 18-H), 8.04 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 1.9 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.32 (d, J = 8.6 Hz, 1H, 10-H), 8.38 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 1.9 Hz, 2H, 3'-, 5'-H). — MS (215°C): m/z (%) = 456 [M^+] (3), 306 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (100), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (0.5), 260 (27), 150 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (50), 28 (17), 122 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (63), 104 (11), 92 (15).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$ (456.4) Ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28
Gef. C 62.95 H 3.46 N 12.08

2-(3-Nitrobenzoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3f): Ausb. 0.43 g (94%), Schmp. 176°C (Acetonitril), orangefarbene Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm^{-1} , 1610, 1590, 1530, 1430, 1350, 1235, 1132, 1110, 1060, 860, 718. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 221 nm (4.56), 246 (4.53), 306 (4.24), 412 (4.31). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = –0.19 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_a), 0.39 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_s), 7.12 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.32 (t, J = 8.5 Hz, 1H, 9-H), 7.48 (t, J = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 7.79 (t, J = 8.0 Hz, 1H, 17-H), 8.01 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 4-H), 8.05 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.32 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H), 8.39 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3'-, 5'-H), 8.53 (m, 1H, 16-H), 8.57 (m, 1H, 18-H), 9.07 (t, J = 2.0 Hz, 1H, 14-H). — MS (215°C): m/z (%) = 457 [$\text{M}^+ + 1$] (10) 456 [M^+] (36), 306 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (68), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (19), 260 (7), 150 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (100), 104 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$] (45), 76 (29).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$ (456.4) Ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28
Gef. C 62.90 H 3.59 N 12.04

2-(4-Nitrobenzoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (3g): Ausb. 0.43 g (94%), Schmp. 190–191°C (Essigester),

orangerote Nadeln. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm^{-1} , 1610, 1590, 1530, 1520, 1345, 1270, 1240, 1130, 1070, 1015, 855, 720. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (4.59), 306 (4.30), 412 (4.32). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.18 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11- H_a), 0.39 (dt, J_1 = 10.2, J_2 = ca. 1 Hz, 1H, 11- H_b), 7.12 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.32 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.48 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.50 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 10-H), 8.02 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 4-H), 8.07 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.33 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 1.5 Hz, 1H, 7-H), 8.40 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3', 5'-H), 8.41 (s, 4H, 14-, 15-, 17-, 18-H). — MS (205°C): m/z (%) = 456 [M^+] (5), 306 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (17), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (7), 260 (3), 150 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (100), 104 [COC_6H_4^+] (23), 92 (9), 76 (12).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$ (456.4) Ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28
Gef. C 62.84 H 3.56 N 12.21
Ber. C 456.1070 Gef. 456.1062 (MS)

2-(Benzoyloxy)-5-[4-(ethoxycarbonyl)phenylazo]-1,6-methano[10]annulen (**4a**): Ausb. 0.20 g (93%), Schmp. 100°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} , 1720, 1610, 1460, 1405, 1370, 1320, 1290, 1270, 1240, 1130, 1070, 1030, 870, 820, 780, 735, 710. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (4.60), 272 (4.45), 329 (4.19), 436 (4.30). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.24 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 11- H_a), 0.40 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 11- H_b), 1.43 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.42 (q, J = 7.0 Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.07 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.27 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.42 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 7.53 (t, J = 7.7 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.68 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 16-H), 7.96 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 4-H), 7.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.21 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 3', 5'-H), 8.25 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 14-, 18-H), 8.31 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H). — MS (220°C): m/z (%) = 438 [M^+] (4), 333 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_5$] (4), 317 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_5$] (2), 105 [COC_6H_5^+] (100), 77 (18).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (438.5) Ber. C 73.96 H 5.06 N 6.39
Gef. C 73.88 H 5.15 N 6.54

2-(4-Chlorbenzoyloxy)-5-[4-(ethoxycarbonyl)phenylazo]-1,6-methano[10]annulen (**4b**): Ausb. 0.22 g (87%), Schmp. 157°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} , 1710, 1610, 1600, 1405, 1290, 1270, 1245, 1175, 1135, 1075, 1020, 855, 760. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 224 nm (4.72), 274 (4.63), 316 (4.33), 424 (4.32). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.26 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_a), 0.37 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_b), 1.42 (t, J = 7.2 Hz, 9'-H), 4.42 (q, J = 7.2 Hz, 1H, 8'-H), 7.06 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.28 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.42 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.48 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 10-H), 7.50 (dt, J_1 = 8.8, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.94 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 4-H), 7.97 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.17 (dt, J_1 = 8.8, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 14-, 18-H), 8.20 (dt, J_1 = 9.0, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3', 5'-H), 8.31 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 7-H). — MS (185°C): m/z (%) = 472 [M^+] (4), 333 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$] (7), 317 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$] (3), 141/139 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$] (33/100), 113/111 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$] (3/12), 76 (1).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (472.5) Ber. C 68.57 H 4.44 N 5.93
Gef. C 68.37 H 4.64 N 5.81

2-[4-(Ethoxycarbonyl)phenylazo]-5-(4-nitrobenzoyloxy)-1,6-methano[10]annulen (**4c**): Ausb. 0.21 g (88%), Schmp. 158–159°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} , 1720, 1610, 1525, 1350, 1270, 1240, 1080, 1020, 860, 785, 740, 715. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.57), 290 (4.26), 400 (4.28). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.22 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_a), 0.34 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_b), 1.42 (t, J = 7.2 Hz, 9'-H), 4.42 (q, J = 7.2 Hz, 1H, 8'-H), 7.09 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 4-H), 7.30 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.45 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.49 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 7-H), 7.96 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.98 (d,

J = 9.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.21 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 3', 5'-H), 8.32 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 10-H), 8.39 (s, 4H, 14-, 15-, 17-, 18-H). — MS (190°C): m/z (%) = 483 [M^+] (12), 333 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (76), 317 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$] (7), 260 (3), 150 [$\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$] (100), 104 (26).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ (483.5) Ber. C 67.08 H 4.38 N 8.69
Gef. C 66.64 H 4.50 N 8.59

2-(Benzoyloxy)-5-(4-bromophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (**5**): Ausb. 0.20 g (91%), Schmp. 100°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} , 1605, 1590, 1575, 1460, 1400, 1320, 1265, 1240, 1160, 1145, 1080, 1070, 1030, 1010, 840, 810, 730, 710, 505. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 223 nm (4.75), 268 (4.56), 331 (4.31), 428 (4.33). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.29 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_a), 0.35 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_b), 7.03 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 3-H), 7.23 (t, J = 9.0 Hz, 1H, 9-H), 7.37 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 8-H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H, 10-H), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.61 (dt, J_1 = 8.5, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3', 5'-H), 7.62 (t, J = 7.5 Hz, 1H, 16-H), 7.79 (dt, J_1 = 8.5, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 7.88 (d, J = 10.5 Hz, 1H, 4-H), 8.22 (d, J = 7.5 Hz, 2H, 14-, 18-H), 8.25 (d, J = 8.0 Hz, 1H, 7-H). — MS (131°C): m/z (%) = 446/444 [M^+] (1.4/1.2), 341/339 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_5$] (1.3/1.1), 157/155 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^+$] (1.7/1.3), 105 [COC_6H_5^+] (100), 77 (20).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (445.3) Ber. C 64.73 H 3.85 N 6.29
Gef. C 64.79 H 3.94 N 6.22

2-(Benzoyloxy)-5-(2,4-dinitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (**6**): Ausb. 0.21 g (90%), Schmp. 166–167°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm^{-1} , 1600, 1530, 1420, 1350, 1230, 1145, 1020, 840, 740, 700. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 224 nm (4.75), 266 (4.56), 296 (4.44), 356 (4.17), 470 (4.28). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.19 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_a), 0.51 (d, J = 10.0 Hz, 1H, 11- H_b), 7.11 (d, J = 10.4 Hz, 1H, 3-H), 7.32 (t, J = 8.5 Hz, 1H, 9-H), 7.51 (t, J = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.53 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 7.56 (t, J = 8.0 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.71 (t, J = 7.5 Hz, 1H, 16-H), 7.95 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 6'-H), 8.07 (d, J = 10.4 Hz, 1H, 4-H), 8.20 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H), 8.22 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 14-, 18-H), 8.55 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 2.3 Hz, 1H, 5'-H), 8.81 (d, J = 2.3 Hz, 1H, 3'-H). — MS (205°C): m/z (%) = 335 [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_5$] (0.1), 317 [$\text{M}^+ - \text{OCOC}_6\text{H}_5$] (1), 105 [COC_6H_5^+] (100), 77 (25).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$ (456.4) Ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28
Gef. C 62.92 H 3.72 N 12.08

2-(4-Nitrophenylazo)-5-(tosyloxy)-1,6-methano[10]annulen (**7**): Eine Lösung von 0.31 g (1.0 mmol) **1a** in 40 ml DME wurde unter N_2 mit 0.04 g (1.3 mmol) NaH (80proz.) versetzt und die blaue Reaktionslösung 2 h gerührt. Nach Zugabe von 0.28 g (1.5 mmol) *p*-Tosylchlorid wurde die Reaktionslösung in einem Wasserbad langsam auf 80°C erwärmt, wobei ihre Farbe in Rot überging. Nach 30 min. Rühren bei 80°C wurde abgekühlt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (2:1) chromatographiert. Ausb. 0.29 g (62%), Schmp. 140–142°C (Essigester), schwarzrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1680 cm^{-1} , 1610, 1600, 1520, 1370, 1345, 1195, 1180, 1140, 1040, 820, 740, 720, 670, 550. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (4.47), 402 (4.18). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.34 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11- H_a), -0.01 (d, J = 10.2 Hz, 1H, 11- H_b), 2.43 (s, 3H, 19-H), 6.97 (d, J = 10.9 Hz, 1H, 4-H), 7.17 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 15-, 17-H), 7.36 (dd, J_1 = 9.0, J_2 = 8.5 Hz, 1H, 9-H), 7.46 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 7-H), 7.62 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 14-, 18-H), 7.91 (d, J = 10.9 Hz, 1H, 3-H), 8.03 (dt, J_1 = 9.1, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.24 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 10-H), 8.39 (dt, J_1 = 9.1, J_2 = 2.0 Hz, 2H, 3', 5'-H). — MS (180°C): m/z (%) = 461 [M^+] (2), 306 [$\text{M}^+ -$

$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$] (78), 290 [$\text{M}^+ - \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$] (1), 260 (18), 231 (6), 15 [$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$] (37), 122 (43), 91 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$] (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (461.5) Ber. C 62.46 H 4.15 N 9.11
Gef. C 62.23 H 4.34 N 8.75

2-Acetoxy-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (8a): Eine Lösung von 0.31 g (1.0 mmol) **1a** in 40 ml DME wurde mit 0.04 g (1.4 mmol) NaH (80proz.) versetzt. Die blaue Lösung wurde 1 h gerührt, dann auf -45°C abgekühlt und mit 0.15 g (2.0 mmol) Acetylchlorid versetzt. Die sofort rotgefärbte Lösung wurde weitere 30 min gerührt, auf Raumtemp. gebracht und mit 60 ml Wasser hydrolysiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (2:1) chromatographiert. Ausb. 0.33 g (95%), Schmp. 132°C (Essigester), dunkelrote blattförmige Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1772\text{ cm}^{-1}$, 1610, 1590, 1520, 1430, 1342, 1180, 1130, 1108, 1070, 1045, 1010, 890, 864, 800, 740, 692. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4.39), 312 (4.18), 416 (4.26). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.28$ (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, 11-H_a), 0.33 (dt, $J_1 = 10.2$, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H, 11-H_b), 2.40 (s, 3H, CH₃), 6.95 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 3-H), 7.31 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, 9-H), 7.45 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, 8-H), 7.48 (dt, $J_1 = 8.5$, $J_2 = \text{ca. } 1$ Hz, 1H, 10-H), 7.95 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 4-H), 8.03 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.28 (dt, $J_1 = 8.5$, $J_2 = \text{ca. } 1$ Hz, 1H, 7-H), 8.38 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 3', 5'-H). — MS (170°C): m/z (%) = 349 [M^+] (11), 307 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}=\text{O}$] (87), 306 [$\text{M}^+ - \text{COCH}_3$] (48), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCOCH}_3$] (22), 260 (19), 170 (10), 157 (25), 144 (27), 128 (40), 115 (11), 102 (9), 89 (5), 76 (14), 63 (8), 43 [COCH_3^+] (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (349.35) Ber. C 65.32 H 4.33 N 12.03
Gef. C 65.05 H 4.39 N 11.96

2-(Methoxycarbonyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (8b): Synthese wie **8a**. Ausb. 0.26 g (71%), Schmp. $124-125^\circ\text{C}$ (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1765\text{ cm}^{-1}$, 1615, 1595, 1530, 1435, 1400, 1350, 1270, 1235, 1190, 1135, 1110, 1030, 930, 860, 750, 690. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 219 nm (4.36), 282 (4.29), 350 (4.12), 447 (4.26). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.28$ (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, 11-H_a), 0.28 (dt, $J_1 = 10.2$, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H, 11-H_b), 3.99 (s, 3H, CO_2CH_3), 7.03 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 3-H), 7.32 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, 9-H), 7.46 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, 8-H), 7.58 (dt, $J_1 = 8.5$, $J_2 = \text{ca. } 1$ Hz, 1H, 10-H), 7.95 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 4-H), 8.02 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.27 (dt, $J_1 = 8.5$, $J_2 = \text{ca. } 1$ Hz, 1H, 7-H), 8.37 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 3', 5'-H). — MS (149°C): m/z (%) = 365 [M^+] (67), 306 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$] (45), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCO}_2\text{CH}_3$] (51), 289 (48), 260 (36), 244 (17), 231 (13), 202 (37), 171 (27), 158 (57), 141 (22), 128 (96), 102 (27), 92 (16), 76 (35), 59 [CO_2CH_3^+] (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (365.35) Ber. C 62.46 H 4.14 N 11.50
Gef. C 62.13 H 4.28 N 11.42

2-(Dimethylcarbamoyloxy)-5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen (8c): Eine Lösung von 0.31 g (1.0 mmol) **1a** in 40 ml DME wurde mit 0.04 g (1.4 mmol) NaH (80proz.) versetzt, 2 h gerührt, die blaue Lösung mit 0.22 g (2.2 mmol) Chlorameisensäuredimethylamid versetzt und langsam zum Sieden gebracht. Es wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (2:1) chromatographiert. Ausb. 0.05 g (13%), Schmp. 125°C (Essigester), dunkelrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$, 1610, 1590, 1520, 1430, 1390, 1350, 1250, 1160, 1140, 1075, 1010, 860, 810, 750. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (4.28), 318 (4.12), 418 (4.19). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.27$ (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 11-H_a), 0.42 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 11-H_b), 3.11 (s, 3H, 13-/14-H), 3.16 (s, 3H, 14-/13-H), 6.98 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.30 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, 9-H), 7.43 (t, $J =$

8.0 Hz, 1H, 8-H), 7.50 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 10-H), 7.92 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 4-H), 8.02 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.27 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, 7-H), 8.39 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 3', 5'-H). — MS (141°C): m/z (%) = 378 [M^+] (2), 306 [$\text{M}^+ - \text{CON}(\text{CH}_3)_2$] (2), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCON}(\text{CH}_3)_2$] (2), 260 (0.5), 72 [$\text{CON}(\text{CH}_3)_2^+$] (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (378.4) Ber. C 63.49 H 4.79 N 14.81
Gef. C 63.07 H 5.01 N 13.92

1-(Diphenylcarbamoyloxy)-4-(4-nitrophenylazo)-5H-benzocyclohepten (9): Zu einer Lösung von 0.15 g (0.5 mmol) **1a** in 30 ml DMF wurden 0.02 g (0.7 mmol) NaH (80proz.) gegeben. Es wurde 30 min gerührt, sodann mit 0.18 g (0.8 mmol) Chlorameisensäure-diphenylamid versetzt, 2 h bei 110°C gerührt und mit 60 ml Wasser hydrolysiert. Das Reaktionsendprodukt wurde dreimal mit je 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden schließlich nochmals mit 30 ml Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (3:1) chromatographiert. — Ausb. 0.040 g (16%), Schmp. $183-185^\circ\text{C}$ (Essigester), orange Nadeln. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$, 1610, 1590, 1520, 1500, 1470, 1350, 1315, 1230, 1200, 1060, 1040, 870, 815, 760, 700. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (4.38), 270 (4.22), 346 (4.26). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.94$ (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, 5-H), 5.89 (dt, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 7.0$ Hz, 1H, 6-H), 6.19 (dd, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$ Hz, 1H, 7-H), 6.62 (dd, $J_1 = 11.8$, $J_2 = 5.0$ Hz, 1H, 8-H), 7.02 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, 9-H), 7.32 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, 2-H), 7.41–7.43 (d, 10H, 14- bis 18-H, 20- bis 24-H: Diphenylaminprotonen), 7.89 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, 3-H), 8.04 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.40 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, 3', 5'-H). — MS (223°C): m/z (%) = 502 [M^+] (319), 306 [$\text{M}^+ - \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (8), 290 [$\text{M}^+ - \text{OCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (16), 196 [$\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$] (100), 178 (3), 168 [$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$] (66), 141 (3), 93 (10).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ (502.5) Ber. C 71.71 H 4.41 N 11.15
Gef. C 71.71 H 4.62 N 10.87

2-(4-Bromphenylazo)-5-(diphenylcarbamoyloxy)-1,6-methano[10]annulen (10): Synthese wie **9**. Ausb. 0.46 g (86%), Schmp. 121°C (Diethylether), orangerote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$, 1600, 1500, 1350, 1310, 1240, 1200, 1165, 1065, 1010, 830, 760, 735, 700. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.51), 298 (4.21), 400 (4.25). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.37$ (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 11-H_a), 0.29 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 11-H_b), 6.97 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 4-H), 7.20–7.44 (m, 12H, 8-, 9-, 14- bis 18-H, 20- bis 24-H), 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 7-H), 7.61 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 3', 5'-H), 7.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 2', 6'-H), 7.80 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, 3-H), 8.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 10-H). — MS (177°C): m/z (%) = 537/535 [M^+] (2/2), 341/339 [$\text{M}^+ - \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (1/1), 325/323 [$\text{M}^+ - \text{OCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (2/2), 196 [$\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$] (100), 178 (29), 168 [$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$] (33), 155 (2), 128 (1), 93 (6), 77 (15).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{O}_2$ (536.5) Ber. C 67.17 H 4.13 N 7.83
Gef. C 66.57 H 4.30 N 7.58

Kohlensäure-di[5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen-2-yl]ester (11): Ausb. 0.11 g (69%), Schmp. 192°C (n-Pentan/Aceton), schwarzrote Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1780\text{ cm}^{-1}$, 1610, 1590, 1520, 1430, 1345, 1210, 1180, 1120, 1110, 1070, 1040, 860, 800, 750, 690. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 220 nm (4.71), 281 (4.60), 348 (4.45), 447 (4.58). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.23$ (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 11-H_a), -0.21 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 11'-H_a), 0.29 (dt, $J_1 = 10.0$, $J_2 = 1.0$ Hz, 2H, 11-H_b, 11'-H_b), 7.20 (d, $J = 11.0$ Hz, 2H, 3-, 3'-H), 7.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 10-H), 7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 10'-H), 7.50 (t, $J = 9.0$ Hz, 2H, 9-, 9'-H), 7.71 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 8-, 8'-H), 7.99 (d, $J = 11.0$ Hz, 2H, 4-, 4'-H), 8.02 (dt, $J_1 =$

9.0, $J_2 = 2.0$ Hz, 4H, 14-, 18-, 14'-, 18'-H), 8.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, 7-, 7'-H), 8.37 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 4H, 15-, 17-, 15'-, 17'-H).

$C_{35}H_{24}N_6O_7$ (640.6) Ber. C 65.62 H 3.78 N 13.12
Gef. C 65.15 H 3.76 N 12.24

Terephthalsäure-di[5-(4-nitrophenylazo)-1,6-methano[10]annulen-2-yl]-ester (12): Ausb. 0.15 g (20%), Schmp. 218–219°C (Pentrolether/Essigester), dunkelrote Nadeln. — IR (KBr): $\hat{\nu} = 1725$ cm^{-1} , 1675, 1600, 1525, 1350, 1265, 1240, 1110, 1020, 860, 755, 725, 690. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (4.81), 315 (4.56), 415 (4.61). — 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.18$ (d, $J = 10.0$ Hz, 2H, 11-H_a, 11'-H_a), 0.41 (d, $J = 10.0$ Hz, 2H, 11-H_b, 11'-H_b), 7.14 (d, $J = 10.5$ Hz, 2H, 3-, 3'-H), 7.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 9-, 9'-H), 7.49 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H, 8-, 8'-H), 7.54 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 10-, 10'-H), 8.03 (d, $J = 10.5$ Hz, 2H, 4-, 4'-H), 8.07 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 4H, 14-, 18-, 14'-, 18'-H), 8.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 7-, 7'-H), 8.40 (dt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 4H, 15-, 17-, 15'-, 17'-H), 8.41 (s, 4H, 20-, 21-, 20'-, 21'-H). — MS (250°C): m/z (%) = 456 (4), 455 (14), 306 (41), 290 (10), 260 (5), 170 (10), 166 (8), 149 (100), 138 (33), 121 (25), 115 (11), 108 (8), 92 (15), 76 (7), 65 (52).

$C_{42}H_{28}N_6O_8$ (744.7) Ber. C 67.74 H 3.79 N 11.28
Gef. C 67.98 H 4.07 N 10.99

CAS-Registry-Nummern

1a: 129216-97-3 / 3a: 129216-78-0 / 3b: 129216-79-1 / 3c: 129216-80-4 / 3d: 129216-81-5 / 3e: 129216-82-6 / 3f: 129216-83-7 / 3g: 129216-84-8 / 4a: 129216-85-9 / 4b: 129216-86-0 / 4c: 129239-36-7 / 5: 129216-87-1 / 6: 129216-88-2 / 7: 129216-89-3 / 8a: 129216-

90-6 / 8b: 129216-91-7 / 8c: 129216-92-8 / 9: 129216-93-9 / 10: 129216-94-0 / 11: 129216-95-1 / 12: 129216-96-2 / *p*-Tosylchlorid: 98-59-9 / Acetylchlorid: 75-36-5 / Chlorameisensäure-dimethylamid: 79-44-7 / Chlorameisensäure-diphenylamid: 83-01-2

- ¹⁾ F. Effenberger, H. Klenk, *Chem. Ber.* **109** (1976) 769.
- ²⁾ R. Neidlein, C. M. Radke, R. Gottfried, *Chem. Lett.* **1983**, 653.
- ³⁾ R. Neidlein, C. M. Radke, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 2369.
- ⁴⁾ R. Neidlein, C. M. Radke, E. Hädicke, A. Gieren, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2881.
- ⁵⁾ R. Neidlein, U. Jäschke, A. Gieren, G. Weber, T. Hübner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 346.
- ⁶⁾ R. Neidlein, U. Jäschke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1359.
- ⁷⁾ H. Klenk, W. D. Stohrer, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **109** (1976) 777.
- ⁸⁾ W. A. Böll, *Angew. Chem.* **78** (1966) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 744.
- ⁹⁾ A. Burawoy, A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1443.
- ¹⁰⁾ K. H. Schündehütte in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 213, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1965.
- ¹¹⁾ R. Neidlein, Y. Lu, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- ¹²⁾ J. A. Berson, M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2494.
- ¹³⁾ R. Neidlein, G. Hartz, *Synthesis* **1983**, 463.
- ¹⁴⁾ K. Kurita, T. Matsuma, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2070; G. Skorna, I. Ugi, *Angew. Chem.* **89** (1977) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 259; K. Kurita, Y. Iwakura, *Org. Synth.* **59** (1979) 195.
- ¹⁵⁾ M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3829.
- ¹⁶⁾ A. Meyer, K. Schlögl, U. Lerch, E. Vogel, *Chem. Ber.* **121** (1988) 971; A. Meyer, K. Schlögl, W. Keller, C. Kratky, *Monatsh. Chem.* **120** (1989) 453.
- ¹⁷⁾ R. Neidlein, T. Constantinescu, C. Krieger, H.-P. Deigner, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[223/90]