

10proz. NaHCO_3 -Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Die Produkte werden durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigester-Gemischen isoliert. Für Ausbeuten und Diatereomerieverhältnisse siehe Tabelle 1.

7k: Schmp. 146 °C; $[\alpha]_D^{25} = -98.5$ ($c = 0.5$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.65$ (s, 3 H; CH_3 , Anisidin), 1.11 (s, 3 H; $t\text{Bu}$), 1.16 (s, 3 H; CH_3), 1.54 (s, 3 H; CH_3), 3.60 (s, 3 H; OCH_3), 3.67 (s, 3 H; OCH_3), 3.95 (s, 3 H; OCH_3), 4.34 (s, 1 H; $\alpha\text{-H}$, $t\text{Leu}$), 6.08 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H; $\alpha\text{-H}$, Aryl), 6.44 (s, 1 H; βH), 6.50 (d, $^3J = 8$ Hz, 2 H; $m\text{-H}$, Aryl), 6.71–6.75 (br., 2 H; 3- und 5-H, Anisidin), 6.86 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H; $\alpha\text{-H}$, Aryl), 7.08 (dd, $^3J_1 = 3J_2 = 8$ Hz, 1 H; 4-H, Anisidin), 7.51 (d, $^3J = 7$ Hz, 1 H; $\alpha\text{-H}$, Pht), 7.61 (ddd, $^3J_1 = 3J_2 = 7$ Hz, $^4J = 1$ Hz, 1 H; $m\text{-H}$, Pht), 7.65 (ddd, $^3J_1 = 3J_2 = 7$ Hz, $^4J = 1$ Hz, 1 H; $m\text{-H}$, Pht), 7.74 (d, $^3J = 7$ Hz, 1 H; $\alpha\text{-H}$, Pht); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.57$ (($\text{CH}_3)_2\text{C}$), 21.34 (($\text{CH}_3)_2\text{C}$), 24.40 (CH_3 , Anisidin), 27.86 (3 C, $t\text{Bu}$), 37.32 (($\text{CH}_3)_2\text{C}$), 50.14 ($t\text{Bu}$), 51.69 (OCH_3), 54.69 (OCH_3), 54.92 (OCH_3), 58.41 ($\beta\text{-CH}$), 65.52 (αCH , $t\text{Leu}$), 109.50 (3 C, Anisidin), 112.27 ($m\text{-C}$, Aryl), 122.36 (5-C, Anisidin), 122.71 ($\alpha\text{-C}$, Pht), 122.95 ($\alpha\text{-C}$, Pht), 127.11 (1-C, Anisidin), 128.29 (6-C, Anisidin), 129.12 ($\alpha\text{-C}$, Aryl), 130.68 (1-C, Aryl), 132.29 (C, Pht), 133.53 ($m\text{-C}$, Pht), 133.85 (4-C, Anisidin), 141.07 (C, Pht), 155.87 ($p\text{-C}$, Aryl), 158.74 (4-C, Anisidin), 166.27 (C(O), $t\text{Leu}$), 167.47 (2 C, C(O), Pht), 177.21 (CO_2CH_3); HR-MS: ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7$; $[M^+]$: 600.2836; gef.: 600.2823; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7$; C 69.98, H 6.71, N 4.66; gef.: C 69.86, H 6.72, N 4.83.

Eingegangen am 5. Juni,

ergänzte Fassung am 30. September 1998 [Z11953]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 184–187

Stichwörter: Aminosäuren • Asymmetrische Synthesen • Chirale Auxiliare • Mannich-Reaktionen

- [1] a) M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1096–1122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1044–1070; b) E. F. Kleinmann in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 893–952.
- [2] a) S. Krauthäuser, L. A. Christianson, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11719–11720; b) D. Seebach, M. Overhand, F. N. M. Kühnle, D. Martioni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 913–941.
- [3] a) D. Enders, D. Ward, J. Arden, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1059–1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 981–984; b) M. Arend, N. Risch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2861–2864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2861; c) H. Frauenrath, T. Arenz, G. Raabe, M. Zorn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 74–76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 83; d) D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8215–8216; e) W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5603–5606; f) D. Seebach, C. Betschart, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1593–1597; g) N. Risch, A. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 233–237; h) K. Broadley, S. G. Davies, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1743–1744; i) W. Oppolzer, P. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1817–1820; j) C. Gennari, I. Venturini, G. Gislon, G. Schimperna, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 227–230; k) H. Kunz, W. Pfengle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1041–1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1067–1068; l) H. Kunz, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1042–1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1068–1069; m) H. Waldmann, M. Braun, M. Dräger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1445–1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1468–1471; n) H. Waldmann, M. Braun, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4444–4451.
- [4] a) E. J. Corey, C. P. Decicco, R. C. Newbold, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5287–5290; b) K. Ishihara, M. Miyata, K. Hattori, T. Tada, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10520–10524; c) H. Ishitani, M. Ueno, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7153–7154; d) E. Hagiwara, A. Fujii, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474–2475.
- [5] a) J. Sheehan, D. W. Chapman, R. W. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3822–3825; b) C. R. McArthur, P. M. Worster, A. U. Okon, *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 311–318.

- [6] W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4367–4416.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101780“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] H. Waldmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 671–680, zit. Lit.
- [9] J. O. Osby, M. G. Martin, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2093–2096.
- [10] W. J. Mc Gahren, J. H. Martin, G. O. Morton, R. T. Hargreaves, R. A. Leese, F. M. Lovell, G. A. Ellestad, E. O'Brien, J. S. E. Holker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1671–1684.
- [11] D. R. Kronenthal, C. Y. Han, M. K. Taylor, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2765–2768.

Synthese von Mono- und Di(oxopyri)porphyrinen durch Ringerweiterung mit Diazomethan**

Andrei N. Kozyrev, James L. Alderfer, Thomas J. Dougherty und Ravindra K. Pandey*

Das letzte Jahrzehnt brachte ein wachsendes Interesse an der Synthese neuer porphyrinoider aromatischer Verbindungen mit sich. Über eine große Zahl dieser makrocyclischen Strukturen, die „expandierten Porphyrine“ eingeschlossen, wurde kürzlich berichtet.^[1] Das Interesse an cyclischen Poly-pyrrolsystemen und deren Heteroanaloga beruht auf ihrer möglichen praktischen Anwendung als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Krebstherapie, als hochselektive Katalysatoren und als organische elektrische Leiter.^[1]

Die einfachsten bekannten expandierten Porphyrine sind die zuerst von Callot und Mitarbeitern beschriebenen Homoporphyrine, die ein zusätzliches Kohlenstoffatom in ihrer Struktur enthalten.^[2] Homoporphyrine, die in der *meso*-Position erweitert sind, sind nichtaromatisch und instabil; die verwandten Metallkomplexe haben sich hingegen als durchaus stabil erwiesen.^[3] Die Insertion einer Carbonylgruppe zwischen die α - und β -Pyrrol-Kohlenstoffatome führte zu stabilen und vollständig aromatischen Homoporphyrinen mit einer Pyridineinheit. Über die erste Synthese dieses Porphyrintyps mit einem Pyridinring wurde 1993 von Bonnett und Mitarbeitern berichtet.^[4] Später beschrieb Lash^[5] die Synthese einer ähnlichen Semichinonverbindung, „Oxyben-

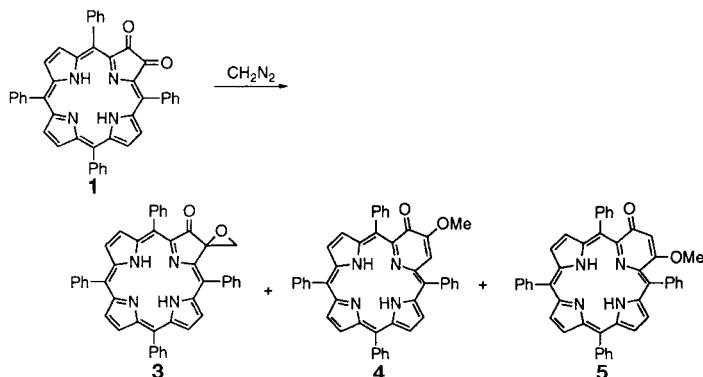
[*] Dr. R. K. Pandey, Dr. A. N. Kozyrev, Dr. T. J. Dougherty
Chemistry Section, Photodynamic Therapy Center
Department of Radiation Biology, Roswell Park Cancer Institute
Buffalo, NY 14263 (USA)
Fax: (+1) 716-845-8920
E-mail: pdctr@sc3101.med.buffalo.edu
Dr. J. L. Alderfer
Molecular and Cellular Biophysics, Roswell Park Cancer Institute
Buffalo, NY 14263 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungsstipendien der Mallinckrodt Medical Inc., St. Louis (USA), der National Institutes of Health (NIH; CA 55791) und der Oncologic Foundation of Buffalo, USA, unterstützt. Wir danken für die Unterstützung der NMR-Einrichtung durch die NIH (CA 16056).

ziporphyrin“, über den [3+1]-Ansatz^[6] und dehnte seine Untersuchungen anschließend auf das Pyridonsystem aus, das als „Oxopyriporphyrin“ bezeichnet wurde.^[7] Diese neuartigen, aromatischen 18- π -Elektronen-Porphyrinoide haben spektroskopische Eigenschaften ähnlich den Porphyrinen; ihre Soret-Banden sind aber deutlich rotverschoben. Sessler und Mitarbeiter^[8] haben gezeigt, daß nichtaromatische Calix[4]pyrrole durch Insertion von Dichlorcarben in das Pyrrolfragment in nichtaromatische Calix[4]pyridine überführt werden können.

Nach der erfolgreichen Synthese von Verdinochlorinen^[9] durch die Reaktion von 13²-Oxopyropheophorbid **a** mit Diazomethan entschlossen wir uns, die Anwendbarkeit dieser Methode auf Porphyrenderivate mit Dioxopyrrolringen zu untersuchen. Wir nahmen an, daß eine ähnliche Reaktion ablaufen könnte, wenn die Dioxo- und Tetraoxo-TPP-Derivate als Substrate eingesetzt würden, um zu den entsprechenden Mono- und Di(oxopyri)porphyrinen zu gelangen, die auf anderen Wegen nur sehr schwer zu erhalten sind (TPP = *meso*-Tetraphenylporphyrin). Für unsere Versuche, diese Verbindungen herzustellen, wurde 2,3-Dioxo-*meso*-tetraphenylchlorin (TPC) **1** aus dem entsprechenden *vic*-Dihydroxy-analogon mit den Methoden von Dolphin und Bruckner^[10] sowie Crossley et al.^[11] synthetisiert. Ein ähnlicher Ansatz wurde verfolgt, um 2,3,17,18-Tetrahydroxytetraphenylbacteriochlorin (TTPBC) in das Tetraon **2** zu überführen (siehe Schema 3). Diese Verbindungen wurden zuvor von Crossley und Mitarbeitern^[12, 13] synthetisiert und erfolgreich als Synthesebausteine für den Aufbau linearer Polyporphyrinketten und als Photosynthesemodellverbindungen eingesetzt.^[14]

Die Reaktion des Dions **1** mit einem großen Überschuß an Diazomethan ergab ein Gemisch aus drei Verbindungen, die durch Säulenchromatographie an Kieselgel in die Isomere aufgetrennt und durch Massenspektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert wurden (Schema 1). Die zuerst



Schema 1. Synthese des Epoxychlorins **3** und der Mono(oxopyri)porphyrine **4** und **5**.

eluuierte, grüne Fraktion enthielt 2-Oxy-3-epoxymethylen-TPC **3** (7%; LR-MS: m/z 658). Das NMR-Spektrum enthält für die nichtäquivalenten Protonen der Epoxymethylengruppe ein charakteristisches Paar von AB-Dubletts bei δ = 3.78. Wegen der Asymmetrie des Moleküls gibt es für jedes β -Pyrrolproton ein Signal (ein Dublett) im Tieffeldbereich.^[15]

Bei der MS-Analyse wurde für die beiden folgenden, polaren, rotbraunen Fraktionen ein Molekülionenpeak bei

m/z 672 detektiert, was auf die Insertion von zwei CH_2 -Einheiten in das Molekül hinweist. Die NMR-Spektren dieser Verbindungen enthalten ein charakteristisches Singulett für die Protonen der Methoxygruppen bei δ = 3.85 und δ = 3.39 (Hauptprodukt) sowie ein weiteres Singulett für ein Proton. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf zwei Isomere, die einen Methoxypyridinonring enthalten. Das Nebenisomer (12%), dessen Methoxysignal wegen des entschirmenden Effekts der benachbarten Carbonylfunktion tieffeldverschoben ist, wurde dem 2-Oxy-2^a-methoxy-*meso*-tetraphenylpyriporphyrin **4** zugeordnet (^a entspricht der Position des inserierten C-Atoms). ¹H-NMR-2D-ROESY-Experimente bestätigten diese Zuordnung eindeutig durch den Nachweis einer starken Through-space-Wechselwirkung der 2^a-Methoxyprotonen mit dem Wasserstoffatom an der 3-Position. Dieses wechselwirkt wiederum mit den benachbarten *o*- und *m*-Protonen des 5-Phenylsubstituenten. Wegen der Asymmetrie des Moleküls gibt es für jedes β -Pyrrolproton ein gut aufgelöstes Dublett im Bereich δ = 8.4 – 8.6. Die Signale der *o*- und die meisten der *m*-Phenylwasserstoffatome waren überraschenderweise ebenfalls gut aufgelöst; somit konnten alle NMR-Signale zugeordnet werden.^[16]

Auf der Grundlage der 2D-ROESY-NMR-Daten wurde die Struktur des Hauptisomers, das in der polarsten Fraktion erhalten wurde (78 % Ausbeute), als 3-Methoxy-2-oxy-*meso*-tetraphenylpyriporphyrin **5** identifiziert. Bei diesem wurde eine starke Through-space-Wechselwirkung zwischen der 3-Methoxygruppe und den *o*- und *m*-Protonen des benachbarten 5-Phenylrings beobachtet; das Spektrum lieferte ein klassisches Beispiel für eine schrittweise Zuordnung aller NMR-Signale über die nächsten Nachbarn.^[17] Abbildung 1 zeigt die wichtigsten NOE-Kontakte. Die UV/Vis-Spektren von **4** und **5** enthalten rotverschobene Soret-Banden bei 450 bzw. 444 nm.

Der Mechanismus der Bildung von **3**–**5** stimmt mit dem für die Reaktion von Diazoalkanen mit cyclischen Ketonen mit Elektronenmangel überein:^[18] Der nucleophile Angriff von Diazomethan auf **1** liefert die reaktive Spezies **7**, die entweder das Epoxid **3** bilden oder zu den ringerweitererten Produkten **8** und **9** umlagern kann (Schema 2). Der bemerkenswerte Unterschied der Ausbeuten von **8** und **9** (Verhältnis ca. 1:7) kann als ein Ergebnis der stärkeren Polarisierung der 2-Oxogruppe erklärt werden. Wegen der bei **8** und **9** vorhandenen aktivierte Methylengruppen können diese Verbindungen leicht zu **10** bzw. **11** enolisieren, die mit einem zweiten Äquivalent Diazomethan zu den Methoxyderivaten **4** bzw. **5** weiterreagieren können.

Die Ringerweiterung wurde auch auf das Tetraoxobacteriochlorin **2** angewendet. Wegen seines Elektronenmangels reagierte **2** sofort mit Diazomethan (Schema 3), wobei ein Gemisch aus drei orangebraunen Produkten erhalten wurde. Diese Verbindungen wurden zuerst durch Säulenchromatographie getrennt und anschließend durch präparative Dünnenschichtchromatographie gereinigt. Ihre Massenspektren ent-

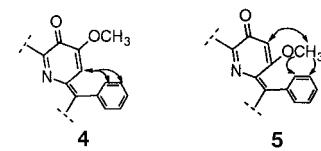
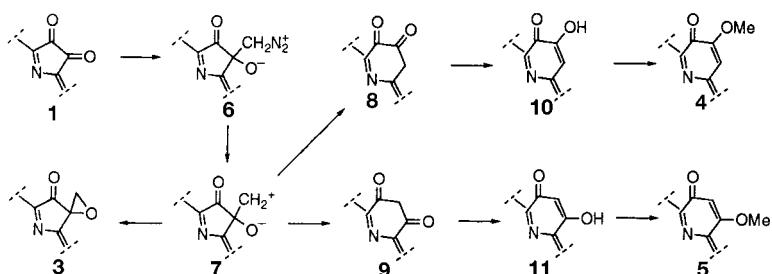
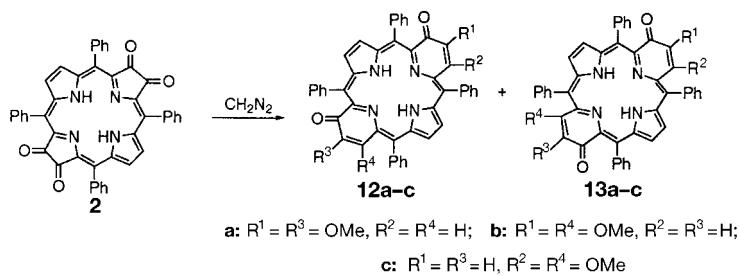


Abbildung 1. Ausgewählte NOE-Kontakte bei **4** und **5**.



Schema 2. Möglicher Mechanismus für die Bildung der Epoxy- und Oxopyriporphyrine.



Schema 3. Synthese der Di(oxopyri)porphyrine 12 und 13.

halten einen Molekülionenpeak ($[M+1]$) bei m/z 732, was für die Bildung von zwei (an entgegengesetzten Positionen lokalisierten) Methoxypyridinoneinheiten spricht. Das ¹H-NMR-Spektrum für die erste Fraktion (18% Ausbeute) enthält ein Singulett für die Methoxygruppen bei δ = 3.9, und auf der Grundlage unserer Zuordnungen für **4** wurde die Struktur des aus **2** erhaltenen Reaktionsproduktes als ein Isomerengemisch der Di(oxopyri)porphyrine **12a** und **13a** mit Methoxysubstituenten an den 2^a- und 17^a-Positionen identifiziert. Das ¹H-NMR-Spektrum der zweiten Fraktion (31%) enthält zwei gut separierte Singulets für Methoxygruppen bei δ = 3.9 und 3.4; die Komponenten wurden als ein Gemisch der Isomere **12b** und **13b** identifiziert. In Analogie dazu sind die Komponenten der letzten Fraktion (47%) mit einem charakteristischen Singulett der Methoxygruppen im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 3.3 ein Isomerengemisch aus **12c** und **13c**. Bei allen Di(oxopyri)porphyrinen lagen die Signale der β -Pyrrolprotonen im Tieffeldbereich (δ = 8.5–8.7), was darauf hindeutet, daß die Moleküle trotz der zwei vorhandenen Oxopyridineinheiten einen starken Ringstrom aufweisen und aromatisch sind.

Wegen der Tendenz dieser Verbindungen zur Aggregatbildung^[7] und weil es sich um Isomerengemische handelt, war es schwer, die zahlreichen Multipletts im Tieffeldbereich bestimmten Protonen zuzuordnen. Versuche, die einzelnen Isomere durch Säulenchromatographie zu trennen, waren erfolglos. Die UV/Vis-Spektren dieser neuen Oxopyriporphyrine weisen eine deutliche Verschiebung der Soret-Banden auf ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$) sowie schwache Absorptionen bei 560 und 660 nm. Zur Zeit werden diese neuen Homoporphyrine im Hinblick auf ihre photophysikalischen Eigenschaften und photosensibilisierende Wirksamkeit überprüft; die Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Eingegangen am 1. Juli 1998 [Z12082]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 126–128

Stichwörter: Diazomethan · Homoporphyrine · Insertionen · Porphyrinoide

- [1] a) A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2267, zit. Lit.; b) J. L. Sessler, A. K. Burrel, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177.
- [2] a) H. J. Callot, T. Tscharner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6175; b) H. J. Callot, E. Schaeffer, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1567; c) H. J. Callot, E. Schaeffer, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2295.
- [3] P. A. Liddell, K. R. Gerzevsk, J. J. Lin, M. M. Olmstead, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6681.
- [4] K. P. Adams, R. Bonnett, P. J. Burke, A. Salgano, M. A. Valles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1860–1861. Siehe auch: A. R. Adams, R. Bonnett, P. J. Burke, A. Salgano, M. A. Valles, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 1769.
- [5] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2533.
- [6] T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1197, zit. Lit.
- [7] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 944–948. Siehe auch: T. Schonemeier, E. Breitmeier, *Synthesis* **1997**, 273.
- [8] J. L. Sessler, V. Karl, P. A. Gale, P. Anzenbacher, Jr., K. Jursikova, V. Lynch, *Chem. Commun.* **1998**, 9.
- [9] A. N. Kozyrev, J. L. Alderfer, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Chem. Commun.* **1998**, 1083.
- [10] C. Bruckner, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3295.
- [11] M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, S. M. Pyke, A. G. Stark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1567.
- [12] M. J. Crossley, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 920.
- [13] M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Prashar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2379.
- [14] K. A. Jolliffe, T. D. M. Bell, K. P. Ghiggino, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 916.
- [15] Ausgewählte spektroskopische Daten für **8**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.8 (br. s, 1H; NH), -0.2 (br. s, 1H; NH), 3.78 (AB, 2H; 3-OCH₂), 7.72–7.78 (m, 18H), 7.82 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.40 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 8.52 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.79 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 9.21 (d, J = 4.8 Hz, 1H); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 429 (118000), 588 (13900), 588 (9500); LR-MS: m/z (%): 669.2 (100, $[M+1]^+$), 569 (9), 433 (23), 419 (34).
- [16] Spektroskopische Daten für **9**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -1.5 (br. s, 2H; NH), 3.85 (s, 3H; 2^a-OMe), 7.60 (dt, J = 6.7 Hz, J = 5.4 Hz, 2H; m-H von 20-Ph), 7.71 (t, J = 6.9 Hz, 2H; m-H von 5-Ph), 7.72 (t, J = 6.8 Hz, 2H; m-H von 10-Ph), 7.72–7.76 (m, 6H; p-H von Ph und m-H von 15-Ph), 7.88 (s, 1H; 3-H), 8.05 (d, J = 6.8 Hz, J = 2.6 Hz, 2H; o-H von 5-Ph), 8.12 (dd, J = 6.9 Hz, J = 1.8 Hz, 2H; o-H von 10-Ph), 8.16 (dd, J = 6.1 Hz, J = 2.6 Hz, 2H; o-H von 15-Ph), 8.24 (d, J = 6.7 Hz, 2H; o-H von 20-Ph), 8.39 (d, J = 5.4 Hz, 1H; 7-H), 8.49 (s, 2H; 12-H, 13-H), 8.52 (d, J = 1.8 Hz, 2H; 17-H, 18-H), 8.56 (d, J = 5.4 Hz, 1H; 8-H); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 450 (126000), 549 (14000), 588 (9500); LR-MS: m/z (%): 673.3 (100, $[M+1]^+$), 595 (8), 433 (43).
- [17] Spektroskopische Daten für **10**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -1.5 (br. s, 2H; NH), 3.39 (s, 3H; 3-OMe), 6.83 (s, 1H; 2^a-H), 7.60 (t, J = 5.4 Hz, 2H; m-H von 20-Ph), 7.62 (m, 2H; p-H von 5-Ph und 20-Ph), 7.63 (t, J = 6.9 Hz, 2H; m-H von 5-Ph), 7.70 (t, J = 6.8 Hz, 2H; m-H von 15-Ph), 7.71 (m, 2H; p-H von 10-Ph und 15-Ph), 7.72 (t, J = 6.4 Hz, 2H; m-H von 10-Ph), 7.95 (dd, J = 6.4 Hz, J = 2.6 Hz, 2H; o-H von 20-Ph), 8.05 (d, J = 6.9 Hz, 2H; o-H von 5-Ph), 8.08 (dd, J = 6.8 Hz, J = 2.1 Hz, 2H; o-H von 15-Ph), 8.11 (dd, J = 6.4 Hz, J = 2.5 Hz, 2H; o-H von 10-Ph), 8.35 (d, J = 5.3 Hz, 1H; 7-H), 8.37 (d, J = 5.6 Hz, 1H; 18-H), 8.49 (s, 2H; 12-H, 13-H), 8.53 (d, J = 5.6 Hz, 1H; 17-H), 8.56 (d, J = 5.3 Hz, 1H; 8-H); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 444 (123000), 543 (15500), 624 (8500); LR-MS: m/z (%): 673.3 (100, $[M+1]^+$), 595 (12), 469 (23).
- [18] H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds*, Interscience, New York, **1961**.