

Gerd Kaupp, Jérôme Perreten, Richard Leute und Horst Prinzbach

Photochemische Umwandlungen, 33¹⁾

Photochemische Isomerisierung anellierter

7-Aza-norbornadiene

Aus dem Chemischen Laboratorium (Lehrstuhl für Organische Chemie) der Universität Freiburg i. Br. und dem Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne, Schweiz (Eingegangen am 12. Februar 1970)



Durch direkte Lichtanregung werden die drei 7-Aza-benzonorbornadiene **12a,b,c** in die 3-Benzazepine **22a,b,c** isomerisiert. Oberhalb -40° lassen sich die als Zwischenprodukte postulierten Azaquadricyclane **19a,b,c** nicht nachweisen. Bei der sensibilisierten Anregung von **12a** werden die 6-Amino-2,3-benzo-fulvene **23a, 24a** bevorzugt gebildet.

Photochemical Transformations, 33¹⁾

Photochemical Isomerization of Fused 7-Azanorbornadienes

Upon direct photoexcitation the three 7-azabenzonorbornadienes **12a,b,c** are isomerized to the 3-benzazepines **22a,b,c**. At temperatures above -40° the azaquadricyclanes **19a,b,c**, postulated as intermediates, cannot be found. The sensitized reaction of **12a** yields the 6-aminobenzofulvenes **23a** and **24a** preferentially.



Die Brauchbarkeit der Reaktionsfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ für die Darstellung substituierter Oxepine (**4**, X = O)²⁾ und Azepine (**4**, X = NR)³⁾ wurde schon vielfach belegt. Bei teilweise hohen Lichtausbeuten für die Stufe $2 \rightarrow 3$ und hoher Selektivität der thermischen Isomerisierung $3 \rightarrow 4$ wird das Verfahren zur Darstellung substituierter 1-Hetero-tropilidene durch die bekannten Bedingungen der Diels-Alder-Addition $1 \rightarrow 2$ ⁴⁾ limitiert⁵⁾.

¹⁾ 32. Mittel.: R. Kitzing und H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* **53**, 155 (1970).

²⁾ H. Prinzbach, M. Arguëlles und E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78**, 1057 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 1039 (1966); H. Prinzbach, W. Auge und P. Vogel, *Chimia* [Aarau/Schweiz] **21**, 469 (1967); H. Prinzbach, M. Arguëlles, W. Auge, W. Eberbach und P. Vogel, *Angew. Chem.* **79**, 1103 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1070 (1967); E. Payo, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas und G. de Pinto, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2415; P. Deslongchamps und J. Kallos, *Canad. J. Chem.* **45**, 2235 (1967); H. Prinzbach und P. Vogel, *Helv. chim. Acta* **52**, 396 (1969).

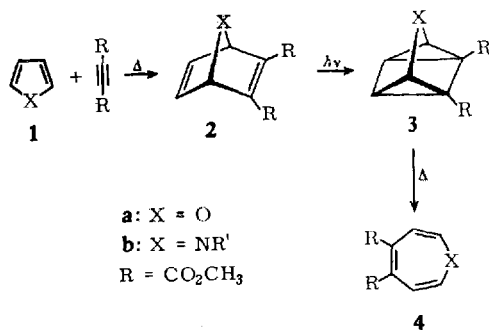
³⁾ H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 67 (1968); H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach, *Angew. Chem.* **80**, 699 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 727 (1968); R. C. Bansal, A. W. McCulloch und A. G. McInnes, *Canad. J. Chem.* **47**, 2391 (1969).

⁴⁾ Vgl. z. B. J. Sauer, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 211 (1966); *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 16 (1967).

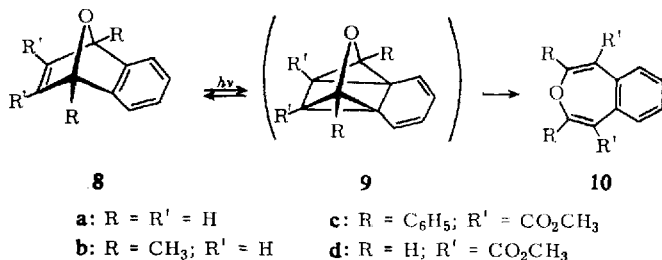
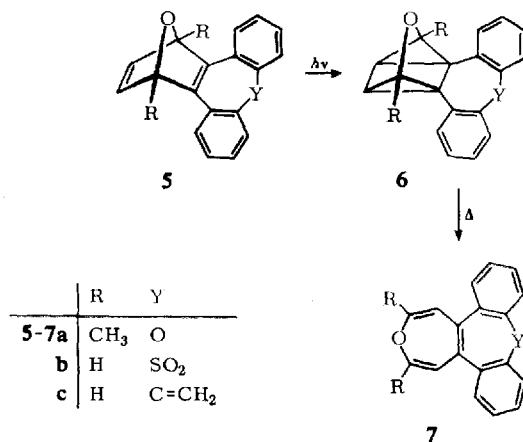
⁵⁾ Unsere Bemühungen, entsprechend 7-Sila- und 7-Phospha-norbornadiene in 3-Sila- und 3-Phospha-quadricyclane bzw. 1-Sila- und 1-Phospha-tropilidene umzuwandeln, blieben bislang ohne Erfolg^{6,7)}.

⁶⁾ H. Prinzbach, *Pure appl. Chem.* **16**, 17 (1968).

⁷⁾ P. Würsch, Dissertat., Univ. Lausanne 1970; H. Prinzbach und R. Kitzing, unveröffentlicht.



Auch die anellierte Oxanorbornadiene **5a–c** lassen sich selektiv, wenngleich mit stark unterschiedlicher Quantenausbeute⁸⁾, in die Oxaquadriacyclane **6a–c** isomerisieren und thermisch weiter zu den Oxepinen **7a–c** umlagern¹⁰⁾. Nicht isoliert, nicht einmal direkt nachgewiesen werden konnten hingegen die durch Aufhebung der Benzolresonanz zusätzlich



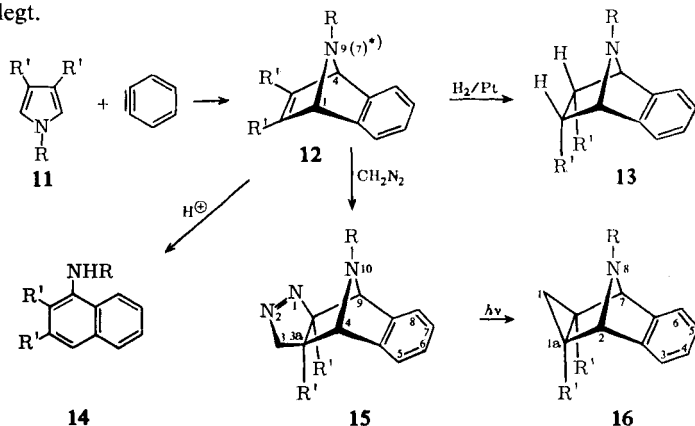
⁸⁾ Die photokinetisch⁹⁾ in Acetonitril bei 330 nm gemessenen Werte sind $\Phi = 0.02$ (**5a** → **6a**; isobestische Punkte bei $\lambda = 260$ und 289 nm; grüne Lumineszenz); $\Phi = 0.55$ (**5b** → **6b**; isobestische Punkte bei $\lambda = 248, 276$ und 298.5 nm; keine Lumineszenz).

⁹⁾ G. Kaupp und H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* **52**, 956 (1969).

¹⁰⁾ H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann und C. Franke, *Helv. chim. Acta* **51**, 911 (1968); die dort (S. 912) beschriebene Photoumwandlung verläuft nicht nach erster, sondern nach nullter Ordnung.

aktivierten Oxaquadricyclane **9a–d**. Bei der direkten Anregung¹¹⁾ von **8a, b** fallen sofort die 3-Benzoxepine **10a, b** an. Obwohl in den bisher publizierten Beispielen die Ausbeuten an **10** mäßig sind^{10,13)}, ist dieser Syntheseweg wegen der Leichtigkeit der Darstellung und Isolierung dennoch in Einzelfällen brauchbar¹⁴⁾.

In Fortführung dieser intramolekularen $2\pi \rightarrow 2\sigma$ -Isomerisierungen mit Heteronorbordien-Derivaten haben wir nach bekannten Verfahren¹⁵⁾ aus den *N*-substituierten Pyrrolen **11a, b, c** und Dehydrobenzol¹⁶⁾ die 7-Aza-benzonorbordiene **12a, b, c** synthetisiert. Wie im Falle von **2b** sind Ausbeuten und Beständigkeit dieser Verbindungen befriedigend, wenn der Substituent am Stickstoffatom stark elektronenziehend wirkt¹⁷⁾. Die Strukturen sind durch die spektroskopischen Daten (exp. Teil) sowie teilweise durch Hydrierung (**12** \rightarrow **13**), säurekatalysierte Isomerisierung¹⁸⁾ (**12** \rightarrow **14**) und Addition von Diazomethan mit nachfolgender Photolyse (**12** \rightarrow **15** \rightarrow **16**) festgelegt.



	R	R'
a	CO ₂ CH ₃	H
b	Tos	H
c	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃

Die Elektronenspektren der Aza-benzonorbordiene **12a, b, c**, der Dihydro- (**13a, b**) und der Homo-Derivate (**16c**) sind in Abbild. 1 skizziert. Die Absorption der

* Im Versuchsteil sowie in den Formelbildern erfolgt die Bezifferung ausschließlich nach den Ring-Index-Vorschriften.

11) Auf Grund von Quenching-Versuchen macht Ziegler¹²⁾ einen Singulett-Mechanismus für die Stufe **8** \rightarrow **9** wahrscheinlich.

12) G. R. Ziegler, J. Amer. chem. Soc. **91**, 446 (1969).

13) G. R. Ziegler und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **90**, 513 (1968).

14) Mit immerhin 40–50% Ausbeute wird das 2,4-Diphenyl-1,5-bis-methoxycarbonyl-3-benzoxepin (**10c**) gewonnen. Dagegen liefert direkte Anregung (Pyrexfilter) von **8d** keine nachweisbaren Mengen an **10d** (T. de Preux, Diplomarb., Univ. Lausanne 1968; P. Vogel, Dissertat., Univ. Lausanne 1969).

15) G. Wittig und W. Behnisch, Chem. Ber. **91**, 2358 (1958); G. Wittig und B. Reichel, ebenda **96**, 2851 (1963); L. A. Carpino und D. E. Barr, J. org. Chemistry **31**, 764 (1966).

16) Herrn Prof. Dr. L. Friedman danken wir für die Mitteilung der verbesserten Herstellungsverfahren.

17) R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **51**, 888 (1968).

18) E. Wolthuis, D. Vander Jagt, S. Mels und A. De Boer, J. org. Chemistry **30**, 190 (1965); E. Wolthuis und A. De Boer, ebenda **30**, 3225 (1965).

Diene **12** beginnt deutlich längerwellig als jene von **13** und **16**, jedoch dürften die für nicht anellierte 7-Aza-norbornadiene typischen Maxima^{17,19)} von den Aromatenbanden verdeckt sein.

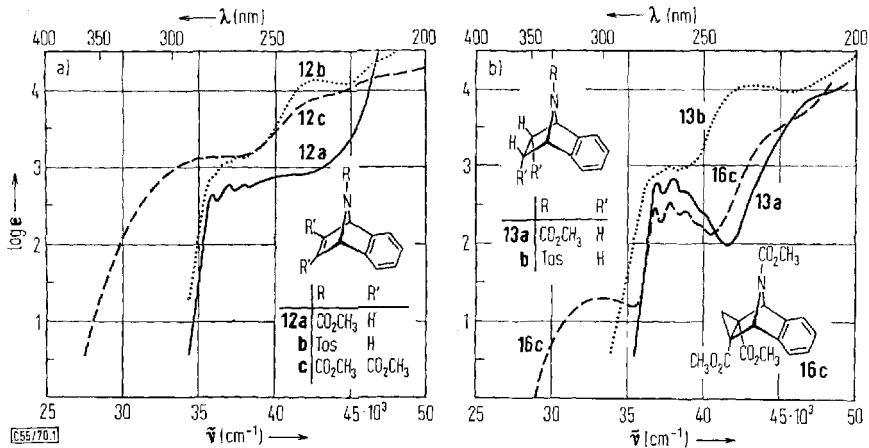


Abbildung 1. Elektronenspektren (CH_3CN)

a) von **12a** (—), **12b** (···) und **12c** (---)
 b) von **13a** (—), **13b** (···) und **16c** (---)

Ein Vergleich der Absorptionskurven von **12a,b,c** mit den für die 3-Aza-quadricyclane **19a,b,c** erwarteten²²⁾ zeigt, daß **12** wahrscheinlich nicht selektiv neben **19** angeregt werden kann. Damit wäre jedoch $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung²⁶⁾ zu erwarten. Dar-

19) Die bisherigen Deutungsversuche der langwelligen Norbornadien- und Heteronorbornadien-Absorptionen²⁰⁾ erfahren durch die jüngsten Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie eine Modifizierung²¹⁾. Vgl. auch das Fehlen einer signifikanten Solvatochromie dieser langwelligen Banden⁹⁾.

20) Siehe u. a. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4073; F. C. Wilcox, S. Winstein und W. G. McMillan, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5450 (1960); C. F. Wilcox, Jr. und R. R. Craig, ebenda **83**, 4258 (1961); R. T. LaLonde, S. Emmi und R. R. Fraser, ebenda **86**, 5548 (1964); J. Paldus und J. Koutecky, Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2139 (1962); M. B. Robin und N. A. Kuebler, J. chem. Physics **44**, 2664 (1966); R. C. Cookson, J. Dance und M. Godfrey, Tetrahedron [London] **24**, 1529 (1968); H. Prinzbach und P. Vogel, Helv. chim. Acta **52**, 396 (1969); l. c.¹⁷⁾.

21) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. chim. Acta **52**, 1745 (1969).

22) In dem **19** zugrundeliegenden chromophoren System des Dispiro[2.0.2.4]decadiens-(7.9) besitzen die Cyclopropanringe die für eine Wechselwirkung mit dem Dienteil günstige Anordnung²³⁾. Die Absorption des Cyclohexadien-(1.3)-Systems ($\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Hexan}} = 256.5 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 3.90$ ²⁴⁾) sollte daher bathochrom verschoben werden. In Vinylcyclopropanderivaten verursacht der Cyclopropanring eine durchschnittliche Rotverschiebung von 8–15 nm²⁵⁾.

Nach einer privaten Mitteilung von Dr. A. de Meijere (24. 3. 1970) besitzt das Dispiro[2.0.2.4]decadien-(7.9) ein Absorptionsmaximum (Cyclohexan) bei $\lambda = 283.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4600$).

23) W. R. Dolbier, Jr., D. Lomas und P. Tarrant, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3594 (1968).

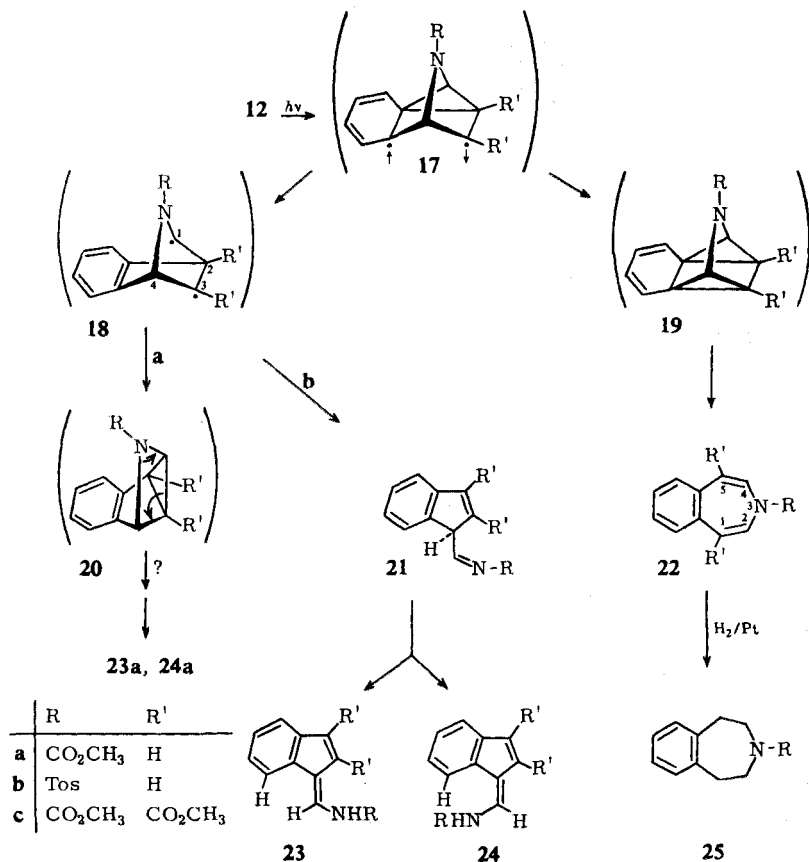
24) V. Henri und L. W. Licket, J. chem. Physics **7**, 439 (1939).

25) C. H. Heathcock und S. R. Poulter, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3766 (1968).

26) G. Kaupp und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **725**, 52 (1969).

über hinaus läßt die Abschätzung der relativen thermischen Stabilität der Oxa- (3a) und Aza-quadricyclane (3b)²⁷ für 19 eine gegenüber (dem nicht nachweisbaren) 9 weiter verminderte thermische Stabilität voraussehen.

Bei Variation der Wellenlänge des Anregerlichts von 240 nm bis zur langwelligen Absorptionsgrenze von 12a, b treten schon nach geringem Umsatz selbst bei -35 bis -40° gelbe Produkte auf, deren hohe Eigenabsorption die Reaktion zunehmend verlangsamt. Mit steigender Belichtungsdauer nimmt der Anteil polymerer Produkte rasch zu. Bei den farbigen Produkten handelt es sich um die Benzazepine 22a, b³⁰ (10–30%) und die 6-Methoxycarbonylamino-2.3-benzo-fulvene 23a, 24a (ca. 1%). Für die Darstellung von 22 ist es vorteilhaft, die Photolyse nach 30–40% Umsatz abzubrechen. Durch Chromatographie wird das polymere Material abgetrennt und 22 sowie der Rest an 12 fast verlustfrei gewonnen.



²⁷ Für 3a wurde bei 100.0° eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ von ca. 180 Min. (in *p*-Xylol) gemessen²⁸, für 3b (R' = *p*-Toluolsulfonyl) von $t_{1/2}$ ca. 5 sec aus $A = 5.4 \cdot 10^{13}/\text{sec}$ und $E_a = 24.8$ kcal/Mol (Acetonitril)²⁹ extrapoliert.

²⁸ M. Argüelles, Dissertat., Univ. Lausanne 1970.

²⁹ R. Fuchs, Dissertat., Univ. Lausanne 1970.

³⁰ Für die vorläufige Mitteilung siehe l. c.¹⁰, Fußnote 13).

Wegen der relativ langwelligen Absorptionsgrenze im Falle des Triesters **12c** (Abbild. 1) konnte bei noch vernünftiger Umwandlungsgeschwindigkeit ein Pyrexfilter (Filtergrenze ca. 290 nm) eingesetzt werden.

Doch wie bei **12a, b** liefern spektroskopische und chromatographische Kontrollexperimente (oberhalb -40°) keine Anzeichen für das Vorliegen des Zwischenproduktes **19c**. Dessen Nachweis wird dadurch erschwert, daß unter diesen Bedingungen das Fulven **23c** bevorzugt gebildet wird. Monochromatische Anregung mit Licht der Wellenlänge 330 nm (-40° , Acetonitril, Bandpass 9.6 nm) in der UV-Küvette liefert eine farblose Lösung, die beim Aufheizen auf 25° in 30–45 Min. eine Absorptionsbande (λ_{\max} 376 nm) entwickelt. Form und Lage dieser Bande entsprechen weitgehend der langwelligen Bande von **23c** (vergleiche Abbild. 2).

Die Strukturaufklärung der Fulvene **23, 24** wurde dadurch wesentlich erleichtert, daß **23a** und **24a** unter den Bedingungen der sensibilisierten Photolyse (Aceton, Benzophenon, Acetophenon) von **12a** als Hauptprodukte anfallen. Bei **12c** wird allerdings unter den mehrfach variierten Sensibilisierungsbedingungen immer ein derart komplexes Reaktionsgemisch gewonnen, daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

23a, c und **24a** entstehen erst in einer nachfolgenden Dunkelreaktion aus einem farblosen, instabilen Photoprodukt (**21**). Ihre Bildung läßt sich durch HCl-Zusatz katalysieren und anhand des Auftretens der charakteristischen UV- und NMR-Spektren beim Erwärmen der Photolysate verfolgen.

Die 3-Benzazepine **22a, b, c** sind durch UV-, IR-, NMR- und massenspektrometrische Messungen charakterisiert. Frühere Literaturangaben bezüglich der Elektronenspektren³¹⁾ und NMR-Daten³²⁾ substituierter Benzazepine³¹⁾ lassen gute Übereinstimmung erkennen. Die Stellung der beiden zusätzlichen Substituenten in **22c** folgt aus dem Syntheseweg **12** \rightarrow **19** \rightarrow **22** und aus dem sehr kleinen τ -Wert für 2-H, 4-H.

Erste Hinweise auf die Benzofulven-Strukturen **23** und **24** lieferte die Farbigkeit der Produkte. Die UV-Kurvenzüge von **23, 24** (Abbild. 2) sind mit dem des als Modell geeigneten 6-Dimethylamino-2.3-benzo-fulvens³³⁾ in Lage und Intensität gut vergleichbar³⁴⁾.

Als vorläufig muß jedoch die konfigurative Zuordnung gelten, da die Elektronenspektren weitgehend deckungsgleich und die NMR-Spektren im Gegensatz zu anderen *cis-trans*-isomeren Benzofulvenen³⁵⁾ zu ähnlich sind.

Wir nehmen an, daß dem bei der thermischen prototropen Umlagerung **21a** \rightarrow **23a** und **24a** um den Faktor 4 bevorzugt gebildeten Produkt vom Schmelzpunkt $171-173^\circ$ die sterisch günstigere Form **23a** zukommt. In einem sehr ähnlichen Verhältnis (ca. 3:1) ist dieses Isomere auch bei dem von beiden Seiten (direkte Belichtung,

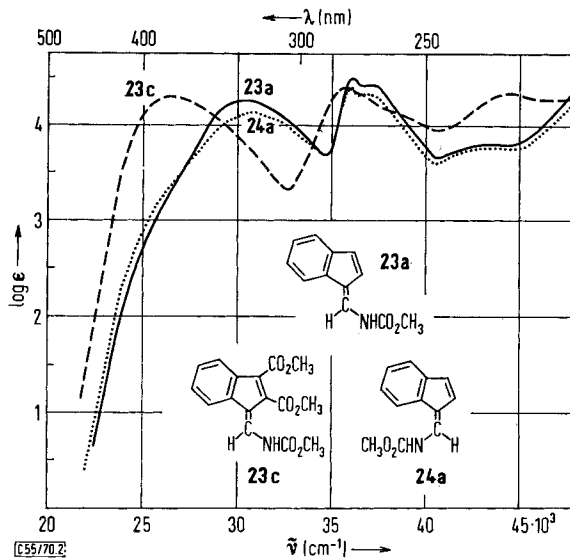
³¹⁾ K. Dimroth und H. Freyschlag, Chem. Ber. **89**, 2602 (1956); K. Dimroth, D. Holzner und H. G. Aurich, ebenda **98**, 3907 (1965).

³²⁾ K. Dimroth, G. Pohl und H. Follmann, Chem. Ber. **99**, 634 (1966).

³³⁾ Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2783 (1965).

³⁴⁾ A. Mannschreck und U. Kölle, Chem. Ber. **102**, 243 (1969), maßen λ_{\max} (n-Hexan) 350 nm ($\log \epsilon = 4.36$), 282 (4.22), 277 (4.23), 216 (4.02).

³⁵⁾ H. W. Whitlock, Jr., P. E. Sandvick, L. E. Overman und P. B. Reichardt, J. org. Chemistry **34**, 879 (1969); dort weitere Literatur.

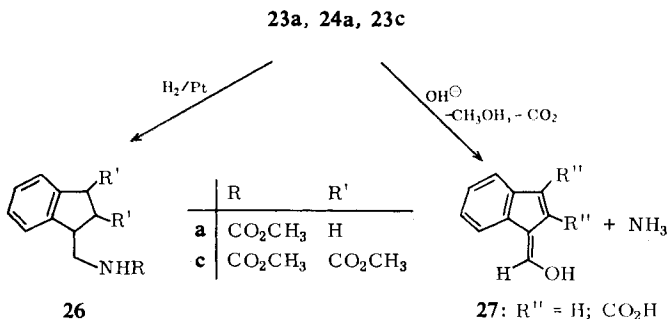


Abbild. 2. Elektronenspektren von **23a** (—), **24a** (···) und **23c** (---)

Pyrexfilter) erreichten Photogleichgewicht $23a \rightleftharpoons 24a$ begünstigt. Im Falle von $R' = CO_2CH_3$ (c) bietet die Chelatisierung von N—H mit dem Esterrest an C-5 des Fulvenrings eine ausreichende Erklärung für das Auftreten eines einzigen Isomeren (**23c**).

23a und **24a** geben bei der katalytischen Hydrierung dasselbe Indanderivat **26a**. **23c** liefert ebenfalls unter Aufnahme von zwei Äquivalenten Wasserstoff **26c** mit noch nicht geklärter sterischer Anordnung.

Im Einklang mit den Amino-benzofulven-Strukturen (**23**, **24**) steht auch die für 6-Amino-fulvene bekannte³⁶⁾ NH_3 -Entwicklung bei der Einwirkung von Hydroxylionen. Wegen der Zersetzlichkeit der Hydroxy-benzofulvene **27** wurde auf eine exakte Charakterisierung verzichtet.



Anmerkungen

Im Formelschema wurde die Bildung der 3-Benzazepine bei der direkten Energieübertragung in Analogie zu den früheren Ergebnissen mit den Oxa-Systemen¹⁰⁻¹⁴⁾

³⁶⁾ K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964).

über die anellierte Azaquadricyclane **19** formuliert. Abfangversuche z. B. mit Tetra-cyanäthylen blieben allerdings ohne eindeutiges Ergebnis. Wir glauben, daß die thermische Instabilität von **19** hierfür verantwortlich ist.

Das Oxaquadricyclan **3a** erfährt nämlich bei der direkten Anregung die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu **2a**²⁶⁾, nicht aber, oder nur sehr geringfügig, eine $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Photospaltung zum (seinerseits photolabilen) Oxepin **4a**³⁷⁾.

Das Auftreten der Benzofulvene **23a** und **24a** vor allem bei den sensibilisierten Reaktionen und von **23c** bei direkter Anregung von **12c** ist ohne Analogie in der benz-anellierten Reihe³⁷⁾: Weder bei direkter noch bei indirekter Photolyse der Benzo-nornbornadiene³⁸⁾ und der Oxa-benzonornbornadiene¹⁰⁻¹⁴⁾ wird von der Bildung entsprechender Benzofulvene berichtet.

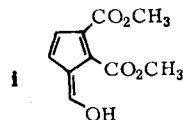
Wir haben im Formelschema auf Seite 2292, ohne auf die Details des Sensibilisierungsmechanismus einzugehen³⁹⁾, zwei mechanistische Deutungen skizziert:

Weg a führt über eine Di- π -methan-Umlagerung⁴⁰⁾ zu **20**, aus welchem **23a** und **24a** entstehen können. Nach Weg b werden die Inversionen an den Zentren C-1 und C-3 in **18** vermieden. Statt dessen tritt eine C-1/C-4-Verknüpfung ein und die prototrope Umlagerung von **21** führt zu **23a**, **24a** und **23c**.

Wir halten die letztere Deutung, welche die Bildung aller drei Fulvene erklärt, für plausibler, können aber **20** als Zwischen- oder Nebenprodukt nicht ausschließen⁴¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4734) danken wir für großzügige Unterstützung.

³⁷⁾ Das 6-Hydroxy-fulven **i** ist ein Nebenprodukt der Photolyse **2a** \rightarrow **3a** (Pyrexfilter, 5–10%) (D. Stusche, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1968). Es entsteht auch als Nebenprodukt bei der 253.7 nm-Belichtung (**3a** \rightleftharpoons **2a**).



³⁸⁾ J. R. Edman, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7103 (1969); W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinz-bach, Helv. chim. Acta, im Druck.

³⁹⁾ In Frage kommen rein physikalische Energieübertragungsprozesse oder Photokatalyse durch $\sigma(\pi)$ -Komplexbildung. Literaturübersicht: Th. Förster, Angew. Chem. **81**, 364 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 333 (1969); E. F. Ullman, Accounts chem. Res. **1**, 353 (1968).

⁴⁰⁾ H. E. Zimmerman und G. E. Samuelson, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5307 (1969); dort Hinweise auf frühere Literatur.

⁴¹⁾ Wir haben durch Kontrollexperimente (direkte und acetonsensibilisierte Belichtung) festgestellt, daß die Benzofulvene **23** und **24** nicht aus den zugehörigen 3-Benzazepinen entstehen⁴²⁾, können aber nicht mit letzter Sicherheit ausschließen, daß **19** Zwischenprodukt bei der Bildung von **23** und **24** ist.

⁴²⁾ Vgl. die thermische Umlagerung hochsubstituierter 1H-Azepine in 6-Amino-fulvene (R. F. Childs, R. Grigg und A. W. Johnson, Chem. Commun. **1966**, 442; J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 201; M. Mahendran und A. W. Johnson, Chem. Commun. **1970**, 10), und die photochemische Isomerisierung einfacher 1H-Azepine (L. A. Paquette und J. H. Barrett, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1718 (1966)).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Für die spektroskopischen Messungen standen ein Beckman IR-5, ein Zeiss RPQ 20 A, ein Varian A-60 A und ein Atlas CH 4- sowie ein CEC 21-490-Spektrometer zur Verfügung. Bei den Bestrahlungsversuchen dienten Quecksilberhochdruck-Tauchlampen (Hanau Q 81, Hanovia 450), Quecksilberniederdruck-Brenner TNK 6/20 (7 Watt, ca. $4 \cdot 10^{21}$ Quanten/Stde.) der Firma Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, sowie ein Bausch und Lomb High Intensity Monochromator als Lichtquelle. Die Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br. (O. Windisch) ausgeführt.

Alle chemischen Verschiebungen bei den NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan ($\tau = 10$ ppm) als internen Standard bezogen. Die τ -Werte werden z. T. dreiziffrig angegeben. Jedoch wurden *keine* Linearitätskorrekturen angebracht, da diese spektrometerbedingten Abweichungen an keiner Stelle des Meßbereichs einen Betrag von 0.05 τ -Einheiten überschritten. Bei den IR-Daten sind nur solche Banden aufgeführt, welche ohne weiteres zugeordnet werden können⁴³⁾.

Die Massenspektren verdanken wir Dr. B. Willhalm (Firmenich & Co., Genf, Schweiz) sowie Doz. Dr. H. Moll (Universität Lausanne, Schweiz). Es handelt sich um 70 eV-Routineaufnahmen. Nur solche Fragmentierungen sind angegeben, welche mit verhältnismäßig großer Häufigkeit ($> 10\%$ des base peaks) vorkommen.

1.4-Epimino-9-methoxycarbonyl-1.4-dihydro-naphthalin (12a): Unter trockenem Stickstoff wird eine Mischung aus 100 ccm siedendem Methylenchlorid, 14.8 g (80 mMol) 2-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid, 13 g (0.25 Mol) Propylenoxid (Fluka) und 10.0 g (80 mMol) 1-Methoxycarbonyl-pyrrol⁴⁴⁾ bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 50 Stdn.) gerührt. Die rote Lösung wird eingedampft und bei 0.01 Torr im Bananenkolben destilliert (Badtemp. 130–140°). Ausb. 10.5 g (65%). Das farblose Öl kristallisiert aus CCl_4 /Petroläther, Schmp. 54–55°.

IR (KBr): 1720/cm (C=O).

UV (CH_3CN): λ_{max} 240 ($\epsilon = 780$, s)⁴⁵⁾, 253 (660, s), 263 (550), 270 (550), 278 nm (420).

NMR (CCl_4): $\tau = 2.6$ –3.3 (4H, AA'BB'), 3.10 (2H, AA'XX'), 4.57 (2H, XX'AA'), 6.44 ppm (3H, s)⁴⁶⁾.

MS: 201 (M^+), 175, 169, 142, 130, 128, 115 (Basis-Peak = b. p.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.81 N 6.96 Gef. C 71.49 H 5.85 N 7.04

1.4-Epimino-9-p-toluolsulfonyl-1.4-dihydro-naphthalin (12b): Entsprechend **12a** werden 16 g (85 mMol) 2-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid, 14 g (0.24 Mol) Propylenoxid und 19 g (85 mMol) 1-p-Toluolsulfonyl-pyrrol⁴⁷⁾ in 300 ccm CH_2Cl_2 umgesetzt, an Kieselgel mit Benzol chromatographiert und mit Methylenchlorid eluiert. 12.5 g (49%) farblose Kristalle, aus Methanol Schmp. 149–150°.

⁴³⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 4 f., D. Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1966.

⁴⁴⁾ R. M. Acheson und J. M. Vernon, J. chem. Soc. [London] **1961**, 457.

⁴⁵⁾ Der früher publizierte Wert¹⁰⁾ muß dahingehend korrigiert werden.

⁴⁶⁾ In den Spektren von **12a**, **b**, **c** werden die Signale der Brückenkopfprotonen 1-H, 4-H und die Protonen der Substituenten am Stickstoff jeweils nur einfach registriert. Für die damit angezeigte sehr kleine Inversions- und Rotationsbarriere am Stickstoff gibt es zahlreiche Analogiebeispiele (z. B. A. Mannschreck, A. Matteus und G. Rissmann, J. molecular Spectroscopy **23**, 15 (1967); F. A. L. Anet und J. M. Osyany, J. Amer. chem. Soc. **89**, 352 (1967); l. c.¹⁷⁾).

⁴⁷⁾ E. P. Papadopoulos und N. F. Haidar, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1721.

IR (KBr): 1340 und 1160/cm (S=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 232 ($\epsilon = 13000$), 258 (1500, s), 265 (1300), 270 (1100, s), 278 nm (710, s).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.3-3.3$ (8H, m), 3.20 (2H, AA'XX'), 4.54 (2H, XX'AA'), 7.68 ppm (3H, s)⁴⁶⁾.

MS: 297 (M⁺), 271, 232, 207, 155 (b. p.), 142, 128, 115.

C₁₇H₁₅NO₂S (297.4) Ber. C 68.66 H 5.08 N 4.71 Gef. C 68.92 H 5.35 N 4.56

Hydrierung von 12a und 12b: 200 mg **12a** (**12b**), 20 ccm Äthylacetat und 10 mg PtO₂ werden mit Wasserstoff bis zur Aufnahme eines Äquivalents geschüttelt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 180–185 mg (89–93%) **13a** bzw. **13b**.

1.4-Epimino-9-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (13a): Schmp. 74–75°.

IR (KBr): 1710/cm (C=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 247 ($\epsilon = 160$, s), 252 (280, s), 259 (480, s), 264 (660), 271 nm (580).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.6-3.1$ (4H, AA'BB'), 4.8–5.0 (2H, m), 6.44 (3H, s), 7.6–8.9 ppm (4H, m).

MS: 203 (M⁺), 175 (b. p.), 130, 116.

C₁₂H₁₃NO₂ (203.3) Ber. C 70.93 H 6.45 Gef. C 70.92 H 6.58

1.4-Epimino-9-p-toluolsulfonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (13b): Schmp. 168–169°.

IR (KBr): 1340 und 1165/cm (S=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 231 ($\epsilon = 11000$), 257 (940, s), 265 (950), 270 nm (770, s).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.5-3.2$ (4H, AA'BB'), 3.12 (4H, br. s), 4.85–5.05 (2H, m), 7.5 bis 7.9 (2H, m), 7.74 (3H, s), 8.5–8.9 (2H, m).

MS: 299 (M⁺), 271 (b. p.), 206, 154, 116.

C₁₇H₁₇NO₂S (299.4) Ber. C 68.19 H 5.72 Gef. C 68.07 H 5.88

Säurebehandlung von 12a und 12b: 100 mg **12a** (**12b**) werden in 5 ccm Methanol und 10 Tropfen konz. Salzsäure 4 (10) Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 5 ccm Wasser, neutralisiert mit Na₂CO₃-Lösung und extrahiert mit Äther. Aus der mit Na₂SO₄ getrockneten Lösung erhält man beim Einengen 95 (90) mg kristallines Produkt, das sich aus Methanol umkristallisieren läßt.

*N-Methoxycarbonyl- α -naphthylamin (14a)*⁴⁸⁾: Schmp. 120–121° (Lit.⁴⁸⁾: 124°).

IR (KBr): 3250 (NH), 1700 und 1690/cm (CO).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 222 ($\epsilon = 50000$), 291 nm (6400).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.0-2.9$ (7H, m), ca. 3.2 (1H, sehr breit, H/D-Austausch mit D₂O), 6.27 ppm (3H, s).

MS: 201 (M⁺, b. p.), 169, 142, 115.

C₁₂H₁₁NO₂ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 Gef. C 71.57 H 5.61

N-p-Toluolsulfonyl- α -naphthylamin (14b): Schmp. 157–158°.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 284 nm ($\epsilon = 6500$).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.0-3.1$ (12H, m), 7.71 ppm (3H, s).

MS: 297 (M⁺), 142 (b. p.), 115.

C₁₇H₁₅NO₂S (297.4) Ber. C 68.66 H 5.08 Gef. C 68.54 H 5.11

⁴⁸⁾ V. T. Bickel und H. E. French, J. Amer. chem. Soc. **48**, 747 (1926).

14a und **14b** liefern nach Kochen mit methanol. *KOH*-Lösung, Diazotierung und Kupplung⁴⁹⁾ mit *Phenol* dasselbe Farbstoffgemisch wie analog behandeltes α -Naphthylamin (Dünnschichtvergleich).

1.4-Epimino-2.3.9-tris-methoxycarbonyl-1.4-dihydro-naphthalin (12c): Entsprechend **12a** werden 9.0 g (48 mMol) *2-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid*, 7.0 g (115 mMol) *Propylenoxid* und 10 g (43 mMol) *1.3.4-Tris-methoxycarbonyl-pyrrol*⁴⁴⁾ in 150 ccm Methylenchlorid 30 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform erhält man 7.5 g (55%) farblose Kristalle. Aus Methanol Schmp. 81–82°.

IR (KBr): 1720 und 1700 (C=O), 1625/cm (C=C, konjugiert).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 210 ($\epsilon = 14\,500$, s), 230 (8200, s), 273 nm (1300, s).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.45\text{--}3.2$ (4H, AA'BB'), 4.27 (2H, s), 6.26 (6H, s), 6.38 ppm (3H, s)⁴⁶⁾.

MS: 317 (M⁺), 286, 258, 232, 213, 200, 175 (b. p.), 140, 131, 130, 116.

C₁₆H₁₅NO₆ (317.3) Ber. C 60.57 H 4.77 Gef. C 60.40 H 4.58

Säurebehandlung von 12c zu 1-Methoxycarbonylamino-2.3-bis-methoxycarbonyl-naphthalin (14c): 100 mg **12c** werden in 3 ccm Methanol und 20 Tropfen 60proz. *Perchlorsäure* 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man verdünnt mit 5 ccm Wasser, neutralisiert mit *NaHCO₃*-Lösung, extrahiert mit Äther, trocknet mit Na₂SO₄, destilliert den Äther ab und erhält 70 mg (70%) kristallines Produkt. Schmp. 167–168° (aus Methanol).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 240 ($\epsilon = 64\,000$), 278 (5400, s), 285 (6100), 294 (5200, s), 322 (1550), 336 nm (1800).

NMR (CDCl₃): $\tau = 1.60$ (1H, br. s), 1.8–2.4 (4H, m), ca. 2.8 (1H, sehr breit, H/D-Austausch mit D₂O), 6.03 (3H, s), 6.05 (3H, s), 6.24 ppm (3H, s).

MS: 317 (M⁺), 285, 254 (b. p.).

C₁₆H₁₅NO₆ (317.3) Ber. C 60.57 H 4.77 Gef. C 60.71 H 4.65

Diazomethan-Addition an 12a, 12b und 12c: Zu ca. 200 mg *Diazomethan* in 20 ccm Äther gibt man eine Lösung von 1.0 g **12a** (**12b**; **12c**) in 30 ccm Äther, läßt 2 Tage bei Raumtemp. stehen und filtriert die farblosen Kristalle: 1.10 g (91%) **15a**; 1.15 g (97%) **15b**; 0.99 g (88%) **15c**.

exo-4.9-Epimino-10-methoxycarbonyl-3a.4.9.9a-tetrahydro-3H-naphtho[2.3-c]pyrazol (15a): Schmp. 149–150°.

IR (KBr): 1710/cm (C=O), 1550/cm (N=N).

UV (CH₃OH): λ_{\max} 252 ($\epsilon = 330$, s), 258 (520), 265 (750), 271 (740), 322 nm (420).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.5\text{--}3.1$ (4H, m), 4.60 (1H, br. s), 4.9–5.15 (1H, m), 5.10 (1H, br. s), 5.45–5.75 (2H, m), 6.48 (3H, s), 7.6–7.95 ppm (1H, m).

MS: 243 (M⁺), 188 (b. p.), 175 (b. p.), 157, 144, 129, 116.

C₁₃H₁₃N₃O₂ (243.3) Ber. C 64.19 H 5.39 N 17.28 Gef. C 64.40 H 5.35 N 17.46

exo-4.9-Epimino-10-p-toluolsulfonyl-3a.4.9.9a-tetrahydro-3H-naphtho[2.3-c]pyrazol (15b): Zers.-P. 216–217°.

IR (KBr): 1330, 1170 und 1160/cm (S=O).

C₁₈H₁₇N₃O₂S (339.4) Ber. C 63.69 H 5.05 N 12.38 Gef. C 63.95 H 5.19 N 12.22

exo-4.9-Epimino-3a.9a.10-tris-methoxycarbonyl-3a.4.9.9a-tetrahydro-3H-naphtho[2.3-c]pyrazol (15c): Schmp. 134–135°.

⁴⁹⁾ *H. Zollinger*, *Chemie der Azofarbstoffe*, S. 162 und 166, Birkhäuser-Verlag, Basel-Stuttgart 1958.

IR (KBr): 1750–1700/cm (C=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 250 ($\epsilon = 310$, s), 258 (350), 265 (440), 272 (390), 320 nm (230).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.3$ –3.0 (4H, m), 4.34 (1H, d, $J = 1.4$ Hz), 4.91 (1H, d, $J = 1.2$ Hz), 4.93 (1H, AB, $J = 19$ Hz), 5.10 (1H, BA, $J = 19$ Hz), 6.40 (3H, s), 6.46 (3H, s), 6.54 ppm (3H, s).

C₁₇H₁₇N₃O₆ (359.3) Ber. C 56.82 H 4.77 N 11.70 Gef. C 56.57 H 4.86 N 11.57

Photochemische N₂-Abspaltung aus 15a und 15c: 400 mg **15a** (**15c**) werden in 220 ccm Acetonitril bei 0° 90 Min. (60 Min.) bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels chromatographiert man den öligen Rückstand an Kieselgel mit Benzol und erhält 130 mg (37%) **16a** (300 mg, 87%, **16c**) als farblose Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden.

exo-2.7-Epimino-8-methoxycarbonyl-1a.2.7.7a-tetrahydro-1H-cyclopropa[b]naphthalin (16a): Schmp. 167–168°.

IR (KBr): 1710/cm (C=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 247 ($\epsilon = 200$, s), 253 (300, s), 259 (440), 265 (590), 272 (540), Absorptionsbeginn ca. 370 nm [dünnschichtchromatographisch einheitliche Analysensubstanz].

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.55$ –3.05 (4H, AA'BB'), 4.95 (2H, br. s), 6.42 (3H, s), 8.5–9.2 ppm (4H, m).

MS: 215 (M⁺), 188 (b. p.), 175, 156, 144, 129.

C₁₃H₁₃NO₂ (215.2) Ber. C 72.55 H 6.09 Gef. C 72.28 H 6.08

exo-2.7-Epimino-1a.7a.8-tris-methoxycarbonyl-1a.2.7.7a-tetrahydro-1H-cyclopropa[b]naphthalin (16c): Schmp. 117–118°.

IR (KBr): 1730, 1710/cm (C=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 220 ($\epsilon = 3500$, s), 252 (175, s), 258 (250), 264 (320), 272 (280), 298 nm (20) [dünnschichtchromatographisch einheitliche Analysensubstanz].

NMR (CCl₄): $\tau = 2.4$ –3.1 (4H, AA'BB'), 4.81 (2H, s), 6.45 (6H, s), 6.48 (3H, s), 7.51 (1H, AB, $J = 5.5$ Hz), 7.73 ppm (1H, BA, $J = 5.5$ Hz).

MS: 331 (M⁺), 299 (b. p.), 254 (b. p.), 239, 229, 223, 194, 158.

C₁₇H₁₇NO₆ (331.3) Ber. C 61.63 H 5.17 Gef. C 61.45 H 5.36

3-Methoxycarbonyl-3H-3-benzazepin (22a): Unter Stickstoff werden 100 mg (0.5 mMol) **12a** in 220 ccm Äther 16 Min. bei –20° bestrahlt (Hochdruckbrenner, Vycorfilter). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man erhält 20 mg (20%) gelbe Kristalle (**22a**) und 60 mg (60%) Ausgangsprodukt **12a**. Der Rest besteht aus ca. 3% **23a** und ca. 1% **24a** sowie weiteren nicht identifizierten Produkten. **22a** wird aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert. Schmp. 68–69°.

IR (KBr): 1720 (C=O), 1670, 1640/cm (konjug. C=C).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 248 ($\epsilon = 53000$), 313 nm (1300).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.9$ –3.6 (4H, AA'BB'), 3.91 (2H, AB, $J = 10$ Hz), 4.78 (2H, BA, $J = 10$ Hz), 6.28 ppm (3H, s).

MS: 201 (M⁺), 169, 142, 128, 115 (b. p.).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.3) Ber. C 71.63 H 5.51 Gef. C 71.63 H 5.37

3-Methoxycarbonyl-2.3.4.5-tetrahydro-1H-3-benzazepin (25a): 100 mg (0.5 mMol) **22a**, 20 ccm Äthylacetat und 10 mg PtO₂ werden mit Wasserstoff bis zur Aufnahme von 2 Äquiv. geschüttelt. Das Lösungsmittel wird nach Filtration i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Ausb. 90 mg (90%). Schmp. 46–47°.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 263 ($\epsilon = 270$), 266 (220, s), 270.5 nm (220) (weitere Schultern bei 260, 256.5, 253.5, 251, 248 nm).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.98$ (4H, br. s), 6.34 (3H, s), 6.4–7.3 ppm (8H, AA'BB').

MS: 205 (M⁺), 203, 191, 146, 130, 117 (b. p.), 105, 91, 88.

C₁₂H₁₅NO₂ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 Gef. C 70.45 H 7.25

3-p-Toluolsulfonyl-3H-3-benzazepin (22b): Unter Stickstoff werden 50 mg (0.17 mMol) **12b** in 100 ccm Äther 30 Min. bestrahlt (Niederdruckbrenner). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol und Methylenchlorid chromatographiert. Man erhält 8 mg (16%) gelbe Kristalle (**22b**) und 30 mg (60%) Ausgangsprodukt **12b** neben nicht identifiziertem Material. **22b** wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 168–169°.

IR (KBr): 1680 und 1640 (konj. C=C), 1340, 1170/cm (S=O).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 231 ($\epsilon = 22000$, s), 241 (30000, s), 246 (35000), 252 nm (30000, s) (Absorptionsbeginn im Sichtbaren).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.05$ –2.9 (4H, AA'BB', Tosyl), 2.9–3.6 (4H, AA'BB'), 4.03 (2H, AB, $J = 9.5$ Hz), 4.69 (2H, BA, $J = 9.5$ Hz), 7.61 ppm (3H, br. s).

MS: 297 (M⁺), 142 (b. p.), 115 (b. p.).

C₁₇H₁₅NO₂S (297.4) Ber. C 68.19 H 5.72 Gef. C 68.07 H 5.88

trans- und cis-1-Methoxycarbonylaminomethylen-inden (23a und 24a): 100 mg (0.5 mMol) **12a** werden unter Stickstoff bei –10° in 220 ccm Aceton 30 Min. bestrahlt (Hochdruckbrenner, Vycorfilter). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man eluiert 30 mg (30%) gelbe Kristalle von **23a** und 8 mg (8%) gelbe Kristalle von **24a**, die aus Methanol umkristallisiert werden.

23a: Schmp. 171–173°.

IR (KBr): 3250 (NH), 1750–1600/cm (C=O, konjug. C=C und Amid-II-Bande⁴³).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 234 ($\epsilon = 6300$), 271 (27000), 277.5 (31000), 328.5 nm (18500, strukturierte Bande).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.1$ –3.0 (6H, m), 3.14 (1H, AB, $J = 5.5$ Hz), 3.26 (1H, BA, $J = 5.5$ Hz), 6.16 ppm (3H, s).

MS: 201 (M⁺, b. p.), 169, 158, 142, 141, 140, 129, 115 (b. p.).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.3) Ber. C 71.63 H 5.51 Gef. C 71.52 H 5.53

24a: Schmp. 91–93°.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 233 ($\epsilon = 5800$), 271 (21000), 277.5 (24000), 325 nm (13000, strukturierte Bande).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.4$ –3.1 (6H, m), 3.34 (1H, AB, $J = 5.5$ Hz), 3.57 (1H, BA, $J = 5.5$ Hz), 6.21 ppm (3H, s).

MS: 201 (M⁺, b. p.), 169, 158, 142, 141, 140, 129, 115 (b. p.).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.3) Ber. C 71.63 H 5.51 Gef. C 71.66 H 5.44

Beim Erhitzen von 100 mg **23a** (**24a**) in 5 ccm Methanol und 10 ccm 10proz. Natronlauge wird qualitativ Ammoniak nachgewiesen.

Hydrierung von 23a und 24a zu 1-Methoxycarbonylaminomethyl-indan (26a): 200 mg (1.0 mMol) **23a** (**24a**), 20 ccm Äthylacetat und 10 mg PtO₂ werden mit Wasserstoff bis zur Aufnahme von zwei Äquivv. geschüttelt. Das Lösungsmittel wird nach Filtration i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Ausb. 190 mg (93%) bzw. 190 mg (93%) **26a**, Schmp. 42–43°.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 249 ($\epsilon = 270$, s), 254 (440, s), 260 (730), 265 (1100), 272 nm (1130).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.6-3.1$ (4H, ABCD), ca. 5 (1H, sehr breit, H/D-Austausch mit D₂O), 6.41 (3H, s), 6.45–8.5 ppm (7H, m).

MS: 205 (M⁺), 130, 117 (b. p.), 91, 88.

C₁₂H₁₅NO₂ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 Gef. C 70.16 H 7.09

1.3.5-Tris-methoxycarbonyl-3H-3-benzazepin (22c) und 1-Methoxycarbonylaminomethylen-2.3-bis-methoxycarbonyl-inden (23c): 2.0 g (6.3 mMol) **12c** in 4.5l Acetonitril werden 8 Stdn. bei 0–5° bestrahlt (450 W-Hochdruckbrenner, Pyrexfilter). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man eluiert 180 mg (9%) **22c**, 800 mg (40%) **23c** und 750 mg Ausgangsprodukt **12c**. **22c** und **23c** werden aus Methanol umkristallisiert. Belichtungsexperimente bei –40° führen im wesentlichen zum gleichen Ergebnis.

22c: Schmp. 135–136°.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 227 ($\epsilon = 22000$), 266 (14500), 297 nm (2500, s), Absorptionsbeginn im Sichtbaren (ϵ_{400} ca. 40).

NMR (CCl₄): $\tau = 2.45$ (2H, s), 2.7–2.8 (4H, m), 6.16 (3H, s), 6.22 ppm (6H, s).

MS: 317 (M⁺, b. p.).

C₁₆H₁₅NO₆ (317.3) Ber. C 60.57 H 4.77 Gef. C 60.71 H 4.65

23c: Schmp. 148–149°.

IR (CCl₄): 3200 (NH, frei), 2950 (NH-Chelatbande, scharf), 1750, 1720, 1690, 1640/cm (C=O und konjug. C=C).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 225 ($\epsilon = 21000$), 264 (14500, s), 280 (25000), 376 nm (19000).

NMR (CDCl₃): $\tau = -1.3$ (1H, breites d, $J = 12$ Hz, H/D-Austausch mit D₂O), 1.79 (1H, d, $J = 12$ Hz), 2.1–2.8 (4H, m), 6.02 (3H, s), 6.08 (3H, s), 6.11 (3H, s).

MS: 317 (M⁺, b. p.), 254, 243, 226, 225, 211, 196, 194, 182.

C₁₆H₁₅NO₆ (317.3) Ber. C 60.57 H 4.77 Gef. C 60.35 H 4.89

Hydrierung von 23c zu 1-Methoxycarbonylaminomethyl-2.3-bis-methoxycarbonyl-indan (26c): 200 mg (0.63 mMol) **23c**, 20 ccm Äthylacetat und 10 mg PtO₂ werden mit Wasserstoff bis zur Aufnahme von zwei Äquivv. geschüttelt. 185 mg (91%) einheitliche Kristalle, Schmp. 103–104° (Methanol).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 248 ($\epsilon = 190$, s), 252.5 (290, s), 258 (480), 265 (720), 271.5 nm (720).

NMR (C₆D₆): $\tau = 2.4-3.1$ (4H, ABCD), ca. 4.5 (1H, sehr breit, H/D-Austausch mit D₂O), 5.8–6.9 (5H, m), 6.48 (3H, s), 6.62 (3H, s), 6.70 ppm (3H, s).

C₁₆H₁₉NO₆ (321.3) Ber. C 59.81 H 5.96 Gef. C 59.64 H 5.66

[55/70]