

Notizen

Synthesen cyclischer und acyclischer 1,4-Chinonhydrazone mit Norcaradien- und Cycloheptatrien-Partialstruktur

Richard Neidlein* und Uwe Jäschke

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

Eingegangen am 9. Mai 1988

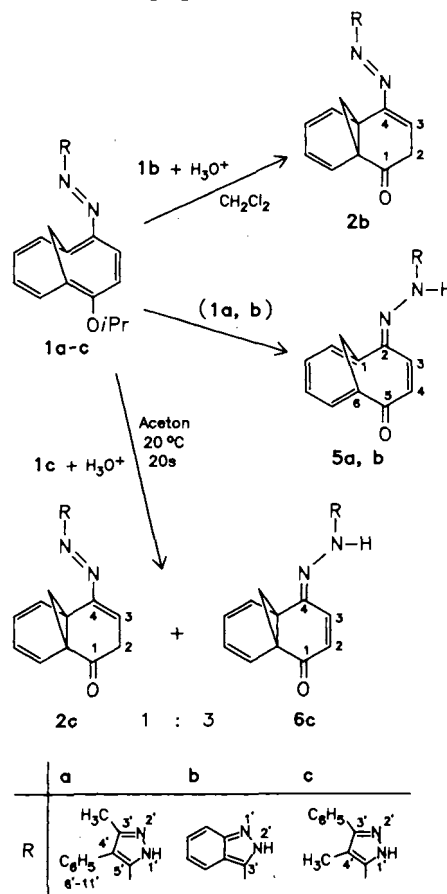
Syntheses of Cyclic and Acyclic 1,4-Quinone Hydrazones with Norcaradiene and Cycloheptatriene Fragments

The syntheses of different triazine and azo dyestuffs **2a–c**, **4a**, **b**, **5a**, **b**, and **6c** are described.

Kürzlich berichteten wir¹⁾ über Kupplungsreaktionen von heterocyclischen Diazoniumbetainen^{1,2)}, nämlich von 3-Diazo-3*H*-pyrazolen und 3-Diazo-3*H*-indazol, an 2-Alkoxy-1,6-methano[10]-annulene unter Bildung entsprechender methanoüberbrückter Azofarbstoffe, welche unter Bestrahlung in Gegenwart von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) in guten Ausbeuten zu sehr stabilen, methanoüberbrückten Triazinfarbstoffen cyclisiert werden konnten, beispielsweise zu den Farbstoffen **3a** und **3b**.

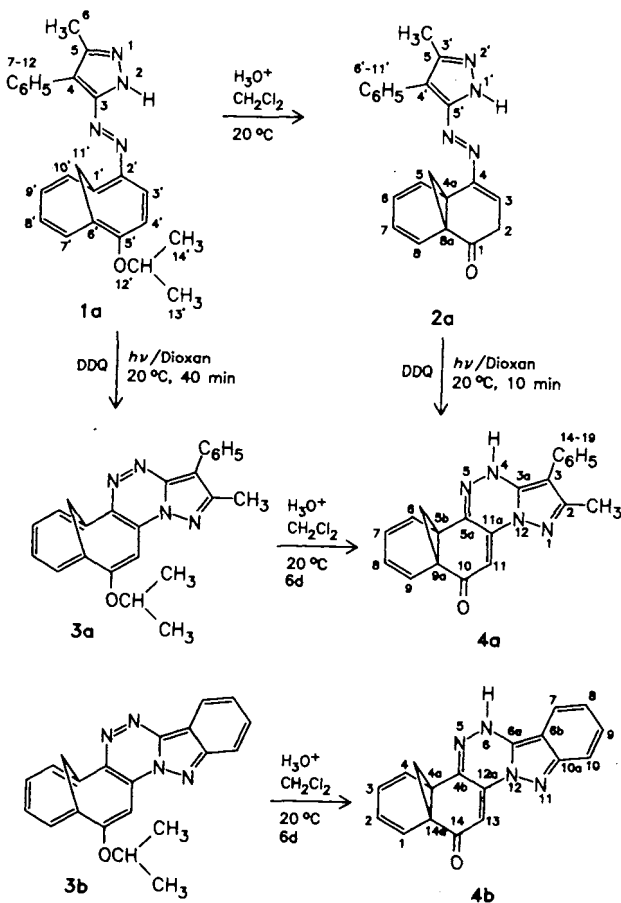
Bei Überprüfung der Säurestabilität dieser neuen Triazinfarbstoffe stellten wir fest, daß unter milden Bedingungen eine säure-

katalysierte Etherspaltung möglich ist, wobei beispielsweise aus **3a** und **3b** die cyclischen Chinonhydrazone der Struktur **4a** bzw. **4b** unter gleichzeitiger Valenzisomerisierung zur Norcaradien-Partialstruktur im 1,6-Methano[10]annulenteil entstehen.



Wie oben bereits erwähnt, wird durch photochemische, oxidative Cyclisierung des Azofarbstoffs **1a**¹⁾ in Dioxan bei etwa 20°C der methanoüberbrückte Triazinfarbstoff **3a** erhalten; andererseits ließ sich der Azofarbstoff **1a** in CH₂Cl₂ unter Protonenkatalyse bei Raumtemperatur zu dem intensiv gelb fluoreszierenden Azofarbstoff **2a** spalten, wobei gleichzeitig die Protonen eine Valenzisomerisierung zum Norcaradien-Isomeren katalysieren. In Gegenwart von DDQ kann durch Bestrahlung einer Lösung des Ketons **2a** in Dioxan bei Raumtemperatur der Triazinfarbstoff **4a** in guten Ausbeuten erhalten werden.

In Analogie zur einfachen Synthese von **3a** aus **1a**¹⁾ läßt sich **4a** auch direkt aus dem überbrückten Keton **2a** photochemisch-oxidativ herstellen. Während, wie bereits erwähnt, **2a** durch saure



Etherspaltung in 60proz. Ausbeute aus **1a** erhalten werden kann, ist durch Protonenkatalyse überraschenderweise **2b** aus **1b** – der heterocyclische Rest ist in diesem Falle eine Indazolylgruppe – in nur 1proz. Ausbeute zugänglich, **2c** hingegen sogar nur als Isomergemisch mit der tautomeren Form **6c** im Mengenverhältnis von 1:3. Offensichtlich hat der heterocyclische Rest einen Einfluß auf die protonenkatalysierte Etherspaltung der Triazin- und Azofarbstoffe.

Bei der Herstellung von **1a** sowie **1b** durch Kupplungsreaktionen¹⁾ der entsprechenden Diazoniumbetaine mit 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen konnten nach sorgfältigen analytischen Untersuchungen außer den hauptsächlich entstandenen Azofarbstoffen **1a** bzw. **1b** als Nebenprodukte die Hydrazone **5a** bzw. **5b** in geringen Ausbeuten säulenchromatographisch abgetrennt und isoliert werden – letztere sind durch jeweilige Etherspaltung aus **1a** bzw. **1b** entstanden zu denken.

Wir danken der *BASF-Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer, G. Beutel sowie Frau G. Baumann für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für Massenspektren und Elementaranalysen, der *BAYER AG* und der *HOECHST AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. – DC: Polygram Sil G/UV₂₅₄ Fertigfolien der Fa. Macherey & Nagel, Düren. – SC: Säulen gepackt mit Kieselgel der Fa. Merck AG, Darmstadt (Korngröße 0.063–0.2 mm). – Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien; Schmelzpunktapparat nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich, nicht korrigiert. – UV/VIS: Carl-Zeiss-DMR 4, Oberkochen. – IR: Perkin-Elmer 325. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 250 der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe. – MS: Varian MAT-311A, Bremen. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau.

2-Methyl-3-phenyl-5b,9a-methanonaphtho[1,2-c]pyrazolo[1,5-e][1,2,4]triazin-10(4H)-on (rac-4a)

Methode 1: Eine Lösung von 227 mg (1.0 mmol) DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon) und 342 mg (1.0 mmol) Azofarbstoff **2a** in 200 ml Dioxan wird bei 20°C intensiv gerührt und 10 min mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt. Nach einmaliger adsorptiver Säulenfiltration (Silicagel, 10 cm × 10 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether 1:1) wird durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether 4:1) und aus Ether umkristallisiert: Gelbe Kristalle, Ausb. 170 mg (50%), Schmp. 228–230°C.

Methode 2: Zu einer Lösung von 382 mg (1.0 mmol) des Isopropylethers **3a**¹⁾ in 100 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren 3 ml konz. HCl getropft. Nach 1 Woche bei 20°C wird die dunkelrote Lösung durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether 4:1). Gelbe Kristalle, Ausb. 85 mg (25%), Schmp. 228–230°C. – UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 255 nm (4.35), 304 (4.09), 384 (4.01). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{ex} = 380 nm (25°C), λ_{em} (lg ε) = 532 nm (1.56). – IR (KBr): 3440 cm⁻¹, 1625, 1588, 1320, 1170, 1015, 702. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.74 (d, ²J = 4.0 Hz, 1H, 13-H_a), 2.14 (d, ²J = 4.0 Hz, 1H, 13-H_b), 2.45 (s, 3H, CH₃), 6.09 (m, 2H, 7,8-H), 6.22 (s, 1H, 11-H), 6.88–7.03 (m, 2H, 6,9-H), 7.33–7.52 (m, 5H, C₆H₅), 9.54 (s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 13.3 (q, CH₃), 19.2 (dd, C-13), 37.6 (s, C-5b), 43.1 (s, C-9a), 97.5 (d, C-11), 102.0 (s, C-3), 120.3 (d, C-7),

121.2 (d, C-8), 123.7 (d, C-9), 124.8 (d, C-6), 127.5 (d, C-17), 128.4 (d, 2C, C-15,19), 129.5 (d, 2C, C-16,18), 130.3 (s, C-11a), 132.3 (s, C-14), 134.9 (s, C-2), 136.8 (s, C-3a), 152.45 (s, C-5a), 193.2 (s, C-10). – MS (100 eV, 159°C): m/z (%) = 340 (100, M⁺), 311 (13), 199 (20), 170 (26), 155 (45), 142 (67), 128 (26), 116 (53), 115 (100), 89 (71), 58 (61).

C₂₁H₁₆N₄O (340, 1324) Gef. 340, 1325 (MS)

4a,14a-Methanonaphtho[2',1':5,6][1,2,4]triazino[4,3-b]indazol-14(6H)-on (rac-4b): Zu einer Lösung von 342 mg (1.0 mmol) des Isopropylethers **3b**¹⁾ in 100 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren 3 ml konz. HCl getropft. Nach 1 Woche bei 20°C wird die dunkelrote Lösung durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel Ether); rotbraune Kristalle, Ausb. 250 mg (83%), Schmp. 229–231°C. – IR (KBr): 3440 cm⁻¹, 1640, 1593, 1497, 1320, 1280, 1162, 1092, 745. – ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.60 (d, ²J = 4.6 Hz, 1H, 15-H_a), 2.26 (d, ²J = 4.6 Hz, 1H, 15-H_b), 6.17 (s, 1H, 13-H), 6.28 (m, 2H, 2,3-H), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, 1-H), 7.11–7.20 (m, 2H, 8,9-H), 7.70 (m, 2H, 4,7-H), 8.01 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, 10-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 18.0 (dd, C-15), 38.5–41.5 [D₆]DMSO verdeckt C-4a und C-14a, 95.1 (d, C-13), 106.7 (s, C-6b), 116.25 (d, C-10), 120.4 (d, C-8), 120.6 (d, C-3), 121.2 (d, C-2), 121.9 (d, C-9), 124.35 (d, C-1), 124.4 (d, C-4), 130.25 (d, C-7), 132.8 (s, C-12a), 133.9 (s, C-10a), 136.0 (s, C-6a), 149.5 (s, C-4b), 192.2 (s, C-14). – MS (100 eV, 230°C): m/z (%) = 300 (100, M⁺), 271 (28), 169 (14), 142 (29), 115 (28), 102 (38), 89 (20).

C₁₈H₁₂N₄O (300, 1011) Gef. 300, 1013 (MS)

4-[(3-Methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)diazanyl]-4a,8a-methano-1(2H)-naphthalinon (rac-2a): Zu einer Lösung von 920 mg (5.0 mmol) 3-Diazo-5-methyl-4-phenyl-3H-pyrazol³⁾ in 250 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen⁴⁾ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach 2 h Rühren wird 1 Tropfen konz. HCl zugegeben. Nach 1 Woche bei 20°C zeigen DC-Untersuchungen, daß fast kein Azofarbstoff **1a**²⁾ mehr in der Reaktionslösung vorliegt, dafür das bei λ = 366 nm intensiv gelb fluoreszierende Produkt **2a**. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether 1:1). Gelbe Kristalle, Ausb. 1025 mg (60%), Schmp. 228–229°C. – UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 252 nm (3.90), 300 (4.05), 356 (3.51). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{ex} = 314 nm (25°C), λ_{em} (lg ε) = 574 nm (4.63). – IR (KBr): 1684 cm⁻¹, 1607, 1587, 1295, 1015, 700. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (d, ²J = 7.8 Hz, 1H, 9-H_a), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.64 (dd, ²J = 18.5, ³J = 10.0 Hz, 1H, 2-H_a), 3.09 (d, ²J = 7.8 Hz, 1H, 9-H_b), 3.61 (dd, ²J = 18.5, ³J = 6.8 Hz, 1H, 2-H_b), 5.42 (dd, ³J = 10.0, ³J = 6.8 Hz, 1H, 3-H), 6.27–6.42 (m, 2H, 6,7-H), 6.76 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 6.86 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, 5-H), 7.25–7.30 (m, 3H, 8'–10'-H), 7.39–7.45 (m, 2H, 7',11'-H), 8.14 (s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 12.9 (q, CH₃), 19.6 (dd, C-9), 44.35 (t, C-2), 48.1 (d, C-3), 61.0 (s, C-4a), 67.6 (s, C-8a), 100.4 (s, C-4'), 122.3 (d, C-8), 122.9 (d, 2C, C-6,7), 124.5 (d, C-5), 126.5 (d, C-9'), 128.2 (d, 2C, C-8',10'), 129.2 (d, 2C, C-7',11'), 132.05 (s, C-6'), 133.25 (s, C-3'), 136.0 (s, C-5'), 147.2 (s, C-4), 198.75 (s, C-1). – MS (100 eV, 177°C): m/z (%) = 342 (30, M⁺), 300 (6), 198 (7), 173 (39), 157 (22), 144 (34), 130 (41), 116 (75), 115 (100), 103 (33), 89 (77).

C₂₁H₁₈N₄O (342.4) Ber. C 73.67 H 5.30 N 16.36
Gef. C 73.82 H 5.24 N 16.27

4-(2H-Indazol-3-ylidiazanyl)-4a,8a-methano-1(2H)-naphthalinon (rac-2b): Zu einer Lösung von 720 mg (5.0 mmol) 3-Diazo-3H-indazol³⁾ in 250 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen⁴⁾ in

10 ml CH₂Cl₂ getropft. Die Lösung färbt sich sofort orange. Nach 6 h Rühren wird 1 Tropfen konz. HCl zugegeben. Nach 1 Woche bei 20°C zeigen DC-Untersuchungen neben viel Azofarbstoff **1b**²⁾ das bei λ = 366 nm intensiv gelb fluoreszierende Produkt **2b**. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether = 1:1). Orangegelbe Kristalle, Ausb. 15 mg (1%), Schmp. 160°C Zers. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (d, ²J = 7.8 Hz, 1H, 9-H_a), 2.74 (dd, ²J = 18.6, ³J = 10.2 Hz, 1H, 2-H_a), 3.16 (d, ²J = 7.7 Hz, 1H, 9-H_b), 3.78 (dd, ²J = 18.6, ³J = 6.8 Hz, 1H, 2-H_b), 5.80 (dd, ³J = 10.2, ³J = 6.8 Hz, 1H, 3-H), 6.28–6.44 (m, 2H, 7,6-H), 6.80 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, 8-H), 6.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 1H, 5-H), 6.99 (m, 1H, 5'-H), 7.32 (m, 1H, 6'-H), 7.48 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, 4'-H), 7.55 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, 7'-H), 8.43 (s, 1H, NH). — MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 302 (33, M⁺), 260 (3), 186 (6), 170 (12), 159 (21), 158 (56), 144 (49), 133 (23), 131 (48), 130 (30), 128 (25), 117 (43), 116 (100), 115 (46), 103 (69), 102 (75), 90 (72), 89 (92), 77 (76), 76 (83).

C₁₈H₁₄N₄O (302, 1168) Gef. 302, 1169 (MS)

4-[4-Methyl-3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl]diazanyl-4a,8a-methano-1(2H)-naphthalinon (rac-**2c**) und 4-[4-Methyl-3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl]hydrazono-4a,8a-methano-1(4H)-naphthalinon (rac-**6c**) im Isomerenverhältnis 1:3: Zu einer Lösung von 384 mg (1.0 mmol) Azofarbstoff **1c**²⁾ in 50 ml Aceton werden unter Rühren bei 20°C 2 ml konz. HCl getropft. Beim Eintropfen färbt sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot, nach 10 s gelb, nach 2 min bilden sich gelbe Kristalle, Ausb. 315 mg (92%), Schmp. 156–157°C. — Das ¹H-NMR-Spektrum der gelben Kristalle in [D₆]DMSO zeigt eine Mischung der beiden tautomeren Norcaradienderivate **6c** und **2c** im Verhältnis 3:1. — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO) von **2c**: δ = 0.51 (d, ²J = 8.3 Hz, 1H, 9-H_a), 2.09 (s, 3H, CH₃), 3.45 (dd, ²J = 18.1, ³J = 6.2 Hz, 1H, 2-H_b), 3.72 (d, ²J = 8.3 Hz, 1H, 9-H_b), 5.80 (dd, ³J = 9.9, ³J = 6.2 Hz, 1H, 3-H), 6.2 (m, 2H, 7,6-H), 6.66 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, 8-H), 6.93 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, 5-H), 7.3–7.9 (m, 6H, C₆H₅, NH). — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO) von **6c**: δ = 0.61 (d, ²J = 4.7 Hz, 1H, 9-H_a), 2.22 (s, 3H, CH₃), 6.17 (m, 2H, 3,2-H), 6.39 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, 7-H), 6.51 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, 6-H), 6.80 (m, 1H, 7-H), 7.3–7.9 (m, 7H, 5-H, C₆H₅, NH), 11.0 (s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, DMSO-d₆) von **2c**: δ = 7.9 (q, CH₃), 20.0 (dd, C-9), 44.1 (t, C-2), 47.85 (d, C-3), 68.6 (s, C-4a), 74.3 (s, C-8a), 91.1 (s, C-4'), 148.5 (s, C-4), 198.5 (s, C-1). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]DMSO) von **6c**: δ = 8.09 (q, CH₃), 22.3 (dd, C-9), 42.0 (s, C-4a), 45.3 (s, C-8a), 98.3 (s, C-2), 147.75 (s, C-4), 193.0 (s, C-1). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]DMSO) von **2c** und **6c** gemeinsam: δ = 120.5–129.7 arom. C, 133.6 (s), 133.9 (s), 134.9 (s), 142.0 (s), 144.6 (s). — UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 244 nm (4.20), 371 (4.02). — IR (KBr): 1660 cm⁻¹, 1610, 1590, 1488, 1370, 1155, 1020, 778, 730, 698. — MS (100 eV, 200°C): m/z (%) = 342 (100, M⁺), 324 (22), 299 (7), 173 (14), 170 (17), 144 (15), 130 (13), 116 (18), 115 (26), 103 (11), 93 (54), 77 (20).

C₂₁H₁₈N₄O (342, 1482) Gef. 342, 1483 (MS)

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(3-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)hydrazon (rac-**5a**): Zu einer Lösung von 920 mg (5.0 mmol) 3-Diazo-5-methyl-4-phenyl-3H-pyrazol³⁾ in 250 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen⁴⁾ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarzrote Öl durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether 4:1). Nach Abtrennung des Azofarbstoffs **1a**²⁾ wird der Rest auf der Kieselgelsäule mit Methanol eluiert. Nach Abdestillieren des Methanols wird der braune Rückstand erneut durch SC gereinigt (Si-

licagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel Ether). Orangegelbe Kristalle, Ausb. 137 mg (8%), Schmp. 153°C. — UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 229 nm (4.25), 399 (3.82). — IR (KBr): 1630 cm⁻¹, 1610, 1586, 1545, 1538, 1442, 1311, 1280, 1062, 910, 828, 742, 700. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (d, ²J = 10.8 Hz, 1H, 11-H_a), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.45 (d, ²J = 10.8 Hz, 1H, 11-H_b), 6.00 (d, ³J = 12.1 Hz, 1H, 4-H), 6.72 (d, ³J = 5.5 Hz, 1H, 7-H), 6.87 (d, ³J = 12.3 Hz, 1H, 3-H), 6.89 (d, ³J = 5.5 Hz, 1H, 10-H), 7.01–7.14 (m, 2H, 8,9-H), 7.22–7.52 (m, 6H, C₆H₅, NH), 9.13 (s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 11.0 (q, CH₃), 32.5 (dd, C-11), 106.4 (s, C-4'), 109.0 (s, C-1), 116.9 (s, C-6), 121.3 (d, C-4), 123.7 (d, C-3), 126.1 (d, C-8), 127.0 (d, C-9), 129.0 (d, 3C, C-7',9',11'), 129.1 (d, 2C, C-8',10'), 131.0 (d, C-7), 131.9 (s, C-6'), 139.7 (s, C-3'), 140.6 (d, C-10), 141.9 (s, C-5'), 147.7 (s, C-2), 191.5 (s, C-5). — MS (100 eV, 190°C): m/z (%) = 342 (100, M⁺), 314 (23), 300 (7), 209 (9), 173 (56), 170 (23), 158 (80), 157 (42), 144 (25), 130 (37), 128 (20), 116 (36), 115 (47), 103 (20), 89 (34), 77 (23).

C₂₁H₁₈N₄O (342.4) Ber. C 73.67 H 5.30 N 16.36
Gef. C 73.51 H 5.23 N 16.08

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(2H-indazol-3-yl)hydrazon (rac-**5b**): Zu einer Lösung von 720 mg (5.0 mmol) 3-Diazo-3H-indazol³⁾ in 250 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen⁴⁾ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Die Lösung färbt sich sofort orange. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarzrote Öl durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH₂Cl₂/Ether 4:1). Nach Abtrennung des Azofarbstoffs **1b**²⁾ wird der Rest auf der Kieselgelsäule mit Methanol eluiert. Nach Abdestillieren des Methanols wird der braune Rückstand erneut durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel Ether). Orange Kristalle, Ausb. 106 mg (7%), Schmp. 167°C. — UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 228 nm (4.27), 303 (3.90), 411 (4.02). — IR (KBr): 1660 cm⁻¹, 1621, 1590, 1550, 1350, 1312, 1290, 1180, 1055, 830, 748. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (d, ²J = 10.9 Hz, 1H, 11-H_a), 3.52 (d, ²J = 11.0 Hz, 1H, 11-H_b), 6.08 (d, ³J = 12.0 Hz, 1H, 4-H), 6.94 (m, 1H, 7-H), 6.98 (d, ³J = 12.0 Hz, 1H, 3-H), 7.14–7.20 (m, 3H, 8,9,10-H), 7.37–7.47 (m, 3H, 4',5',6'-H), 9.46 (s, 1H, NH), 9.79 (s, 1H, NH). — MS (100 eV, 200°C): m/z (%) = 302 (100, M⁺), 273 (4), 170 (32), 158 (11), 144 (62), 133 (98), 128 (24), 118 (45), 115 (41), 104 (24), 90 (27), 77 (53).

C₁₈H₁₄N₄O (302.3) Ber. C 71.51 H 4.67 N 18.53
Gef. C 71.79 H 4.64 N 18.36

CAS-Registry-Nummern

1a: 115408-47-4 / **1b**: 115408-42-9 / **1c**: 115408-44-1 / **2a**: 115408-37-2 / **2b**: 115408-43-0 / **2c**: 115408-46-3 / **3a**: 115419-80-2 / **3b**: 115408-39-4 / **4a**: 115408-38-3 / **4b**: 115408-40-7 / **5a**: 115408-48-5 / **5b**: 115408-49-6 / **6c**: 115408-45-2 / 3-Diazo-3H-indazol: 2596-89-6 / 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen: 115408-41-8 / 3-Diazo-5-methyl-4-phenyl-3H-pyrazol: 72393-20-5

¹⁾ ^{1a)} R. Neidlein, U. Jäschke, A. Gieren, G. Weber, T. Hübner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 346. — ^{1b)} U. Jäschke, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1986.

²⁾ R. Neidlein, C. M. Radke, E. Hädicke, A. Gieren, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2881; R. Neidlein, C. M. Radke, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 2621.

³⁾ H. Reimlinger, A. v. Overstraeten, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1036; C. Alberti, *Gazz. Chim. Ital.* **89** (1959) 1017; M. Ridi, *ibid.* **85** (1955) 1160.

⁴⁾ F. Effenberger, H. Klenk, *Chem. Ber.* **109** (1976) 769; H. Klenk, W.-D. Stohrer, F. Effenberger, *ibid.* **109** (1976) 777.