

Benzonitril ($c = 2 \times 10^{-3}$ mol/l) 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung ergibt, dass in beiden Fällen keine nennenswerte Zersetzung ($< 3\%$) stattgefunden hat.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 16. Mitteilung, *B. Hellrung, H. Balli*, *Helv.* 59, 140 (1976).
 [2] *R. Maul*, Dissertation, Marburg 1965.
 [3] *F. H. Hamer*, 'The Cyanine Dyes and Related Compounds', Interscience Publishers, New York und London 1964.
 [4] *A. J. Kiprianow, W. J. Potschinok & A. J. Tolmatschev*, *Ukr. Chim. Ž.* 15, 460 (1949).
 [5] *J. Voltz*, *Chimia* 15, 168 (1961).
 [6] *H. Quast & S. Hünig*, *Chem. Ber.* 101, 435 (1968).
 [7] *H. Balli*, *Textilveredlung* 4, 37 (1969).
 [8] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* 663, 96 (1963).
 [9] *D. Schelz & H. Balli*, *Helv.* 53, 1903 (1970).
 [10] *J. Davoll & D. H. Laney*, *J. chem. Soc.* 1960, 314.
 [11] DRP 489459 (I.G. Farbenindustrie AG) [*Chem. Zbl.* 1930, 1653].
 [12] *A. Hunger, J. Kehrle, A. Rossi & K. Hoffmann*, *Helv.* 44, 1273 (1961).
 [13] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
 [14] *H. Balli & F. Kersting*, *Chimia* 20, 318 (1966).
 [15] *W. Schöniger*, *Mikrochim. Acta* 1955, 123.
 [16] *R. H. Cundiff & P. C. Markunas*, *Analyt. Chemistry* 28, 792 (1956).
 [17] *W. Mathias*, *Z. analyt. Chem.* 150, 209 (1956).
 [18] *H. Quast*, Dissertation, Marburg 1963.

17. Azidiniumsalze

18. Mitteilung [1]

Azidiniumsalze und Triazatrimethincyanine
substituierter Thiazolevon **Heinz Balli** und **Richard Löw**¹⁾

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10/12, CH-4056 Basel

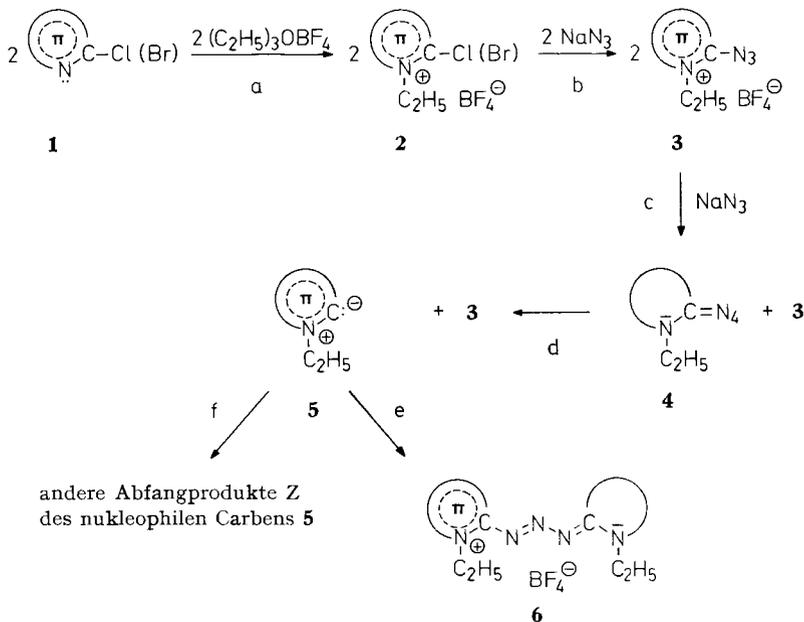
(5. XI. 75)

Azidinium Salts and Triazatrimethincyanines of substituted Thiazoles. – *Zusammenfassung.* 2-Halogen(Cl,Br)-5-X-thiazole (X = H, CH₃, Cl, Br, COOC₂H₅, SO₂CH₃, NO₂) werden durch Triäthylxonium-tetrafluorborat in 2-Halogen-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluorborate (**2a–g**) übergeführt, die in Methanol mit Natriumazid eine nukleophile Substitution zu 2-Azido-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluorboraten (**3a–f**) erfahren. Aus letzteren werden durch Natriumazid in aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln Bis-(6-äthyl-5-X-thiazol-2)-triazatrimethin-cyanin-tetrafluorborate (**6a–f**) erhalten. Diese Farbsalze entstehen auch direkt aus den Vorstufen **2a–g** unter Umgehung der Isolierung von **3a–f**. Die VIS.-spektroskopischen Daten von **6a–g** werden diskutiert.

Einleitung und Problemstellung. – Triazatrimethincyanine **6** sind nach mehreren Verfahren zugänglich [3–6]. Der allgemeine Syntheseweg (*Schema 1*) über Azidiniumsalze **3** [7] wurde inzwischen auf verschiedene heterocyclische Systeme angewandt [1] [6] [8–10].

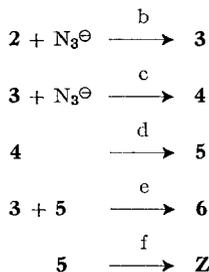
¹⁾ Aus der Dissertation *R. Löw* [2].

Schema 1



In der vorliegenden Arbeit soll in der Thiazolreihe die Frage abgeklärt werden, ob bei der Triazatri-methincyanin-Synthese nach *Schema 1* auf die Isolierung des Azidiniumsalzes **3** als Zwischenprodukt verzichtet werden kann und die Bildung von **6** in einer «Eintopfreaktion» aus **2** und Natriumazid präparativ lohnend ist, wie dies schon an einem Beispiel in dieser Reihe [6] gezeigt wurde. Die Frage ist nicht trivial, da nach *Schema 2* eine hohe Ausbeute an **6** nur dann erwartet werden kann, wenn der Reaktionsschritt b schneller als c bzw. e ist (vgl. *Schema 1*).

Schema 2



Im folgenden werden die Synthesen von **2a–g**, **3a–f** und **6a–g** (vgl. Tabelle 1 und 2) beschrieben und die VIS.-Absorptionsspektren von **6a–g** diskutiert.

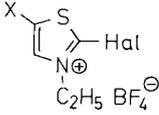
2-Halogen-5-X-thiazole (1a–g). – Die für die Synthese von **2a–g** benötigten 2-Halogen-5-X-thiazole (**1a–g**) sind mit Ausnahme von **1e** bekannt [11–14]. Für **1g**

wurde das Verfahren [11] modifiziert. **1e** erhält man aus 2-Amino-5-mesyl-thiazol [15] durch Diazotierung und *Sandmeyer*-Reaktion.

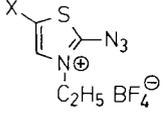
2-Halogen-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluoroborate (2a–g), vgl. Tabelle 1). – Die bequemste Methode zur Herstellung von **2a–g** ist die Alkylierung von **1a–g** mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 1,2-Dichloräthan oder – bei grösserer Reaktivität – im niedriger siedenden Dichlormethan. Die Verbindungen **2a–g** sind farblose, kristalline Substanzen. Sie werden leicht durch Nucleophile wie Wasser, Hydrazin oder Azid-Ionen in der 2-Stellung des Thiazolrings substituiert.

2-Azido-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluoroborate (3a–f), vgl. Tabelle 1). – Die Azidiniumsalze **3a–e** entstehen nach *Schema 1* durch Umsatz der Halogenquartärsalze **2a–e** mit Natriumazid. Das Verfahren ist auf Halogenquartärsalze **2** anwendbar, bei denen der Angriff der anwesenden Nucleophile (H_2O , CH_3OH) deutlich langsamer erfolgt als der Angriff des Azid-Ions. Daher musste zur Synthese des Salzes **3f**, bei sorgfältiger Kontrolle der Bedingungen, **2f'** statt **2f** eingesetzt werden. **3g** liess sich ebenfalls nicht aus **2g** herstellen, da die Folgereaktion (*Schema 1*: c) schon zu stark konkurriert. Die Isolierung der Salze **3a–f** erfordert je nach Substituent X spezielle Aufarbeitung.

Tabelle 1. 2-Halogen-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluoroborate

		X	Hal	Ausbeute [%]	
	2a	H	Cl	85	
	2b	CH_3	Cl	67	
	2c	Cl	Cl	54	
	2d	Br	Br	85	
	2e	SO_2CH_3	Br	90	
	2f	NO_2	Br	80	
	2f'	NO_2	Cl	49	
	2a–g	2g	COOC_2H_5	Br	78

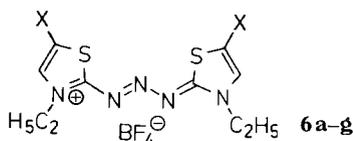
2-Azido-3-äthyl-5-X-thiazolium-tetrafluoroborate

		X	Ausbeute [%]
	3a	H	70
	3b	CH_3	70
	3c	Cl	62
	3d	Br	75
	3e	SO_2CH_3	50
	3a–f	3f	NO_2

Bis-(3-äthyl-5-X-thiazol-2)-triazatrimethincyanine (6a–g), vgl. Tabelle 2). – Die Triazacyanine **6a–g** sind entweder aus den Azidiniumsalzen nach *Schema 1* oder direkt aus den Halogenquartärsalzen **2a–g** zugänglich. Wegen der stark exothermen Bildung von **6a–g** wurde entweder bei niedriger Temperatur gearbeitet oder ein das Natriumazid nicht lösendes Medium zugegeben. **6f** konnte nur als Perchloratsalz **6f'** analysenrein isoliert werden.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, entstehen die Triazatrimethincyanine **6a–g** – mit Ausnahme von **6d** – direkt aus den Halogenquartärsalzen **2a–g** in wesentlich höherer Ausbeute als auf dem Umweg über die Azidiniumsalze.

Tabelle 2. Bis-(3-äthyl-5-X-thiazol-2)-triazatrimethincyanine



	X	Farbsalzausbeute [%]		VIS. c)	
		aus 3a-f		aus 2a-g	λ_{\max} [nm]/ $\epsilon \cdot 10^{-3}$
6a	H	(63) ^{b)}	44 ^{a)}	79 ^{a)}	465,5 25,6
6b	CH ₃	(61)	43	83	477 28,9
6c	Cl	(69)	43	62	483 25,7
6d	Br	(50)	38	—	486 28,2
6e	SO ₂ CH ₃	(67)	34	88	477 25,8
6f	NO ₂	(52)	31	41	502 29,4
6g	COOC ₂ H ₅	—	—	47	487,5 29,7

a) Bezogen auf die Halogenquartärsalze **2a-g**.

b) Bezogen auf die Azidiniumsalze **3a-f**.

c) In Äthanol, **6f** in Eisessig.

VIS.-Spektren der Triazatrimethincyanine 6a-g. – In äthanolischer Lösung zeigen die Triazatrimethincyanine **6a-g** eine gelbe bis rote Farbe. Bei der Aufnahme der VIS.-Absorptionsspektren in Äthanol wurde etwas 40proz. wässrige Fluoroborsäure zugegeben, um eine Hydrolyse der Farbsalze zu vermeiden. **6f** wurde in Eisessig vermessen, was keinen Einfluss auf die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums hat.

Über die VIS.-Daten gibt Tabelle 2 einen Überblick. Die Absorptionsmaxima lassen keinen Effekt erkennen, der auf unterschiedliche Elektronegativität der Substituenten in 5-Stellung zurückzuführen wäre: so absorbieren **6b** (X = CH₃) und **6e** (X = SO₂CH₃) bei der gleichen Wellenlänge. Die Unterschiede in λ_{\max} scheinen vielmehr dadurch bedingt zu sein, dass X eine Änderung der Grösse des π -Elektronensystems bewirkt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Mikroheiztisch bestimmt und sind korrigiert. IR.- bzw. VIS.-Spektren (Angabe von λ_{\max} (nm) und von ϵ) wurden auf einem Infracord 337 (*Perkin-Elmer*) bzw. Spektrophotometer *Beckman* DK-2 aufgenommen. Elementaranalysen wurden in den analytischen Abteilungen der Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, ausgeführt.

2-Chlor-5-methyl-thiazol (1b). Das nach [12] erhaltene Produkt besteht nach ¹H-NMR.-Spektrum und Gas-Chromatogramm aus etwa 25% 5-Methyl-thiazol und 75% **1b**. 10,0 g des Gemisches werden in 100 ml 2N Schwefelsäure suspendiert, kurz gerührt, 4mal mit je 50 ml Benzol extrahiert, das Extrakt mit wenig Wasser gewaschen und 45 Min. über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i.V. bei 40° vom restlichen Benzol befreit: 7,5 g braunes, gas-chromatographisch reines **1b**.

2-Brom-5-äthoxycarbonyl-thiazol (1g). Modifizierung von [11]: Zu 44,0 g (225 mmol) 2-Amino-5-äthoxycarbonyl-thiazol [16], in 400 ml 98proz. Schwefelsäure bei max. 10° gelöst, werden rasch bei 0 bis –5° 20,5 g (300 mmol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser getropft. Die Diazoniumsalzlösung wird sofort bei max. 0° in ein Gemisch von 125 g Kupfer(II)-sulfat, 56 g Natriumbromid und 400

ml Wasser gegossen und 10 Min. gerührt. Das Produkt wird durch Wasserdampfdestillation angetrieben und das Destillat 3mal mit je 200 ml Dichlormethan ausgezogen; die vereinigten organischen Phasen werden mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes über eine *Vigreux*-Kolonne i.V. fallen 27,0 g (50%) **1g** an; Sdp. 72–75°/0,01 Torr (192–195°/5 Torr [11]).

2-Brom-5-mesyl-thiazol (1e). 7,16 g (40,0 mmol) 2-Amino-5-mesyl-thiazol [15] werden in 100 ml 85proz. Phosphorsäure und 40 ml 65proz. Salpetersäure gelöst, innerhalb von 20 Min. mit 1,38 g (40,0 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser unter Rühren bei –2 bis 0° versetzt und 20 Min. bei –5° gerührt; anschliessend wird das Gemisch zu 40,0 g Natriumbromid, 11,60 g Kupfer(I)-bromid und einer Spatelspitze Silikonentschäumer in 20 ml Wasser gegossen, auf dem Wasserbad bis zum Ende der Stickstoffentwicklung gelinde erwärmt, mit Eis/Wasser auf das 10fache Volumen verdünnt und einmal mit 300 ml sowie 3mal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml 2N Natronlauge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen des Äthers ergibt 6,15 g (63%) **1e** vom Smp. 90–91°. Umkristallisation aus Äther/Petroläther: Smp. 91–92°.

C ₄ H ₄ BrNO ₂ S ₂	Ber. C 19,84	H 1,67	Br 33,00	N 5,78%
(242,1)	Gef. „ 19,6	„ 1,7	„ 33,1	„ 5,9%

2-Chlor-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat (2a). 6,90 g (50,0 mmol) 2-Chlor-thiazol [11] in 50 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan werden mit 9,50 g Triäthylxonium-tetrafluoroborat versetzt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss auf 60° erwärmt. Nach dem Auftreten einer Trübung wird ohne Heizbad bis zur Kristallabscheidung weitergerührt. Die farblosen Kristalle werden nach 12 Std. abgesaugt, mit wenig eiskaltem 1,2-Dichloräthan gewaschen und i.V. über Kieselgel getrocknet: 10,0 g (85%) **2a**, Smp. 133–134°. Umkristallisation aus wasserfreiem 1,2-Dichloräthan: Smp. 138–139°.

C ₅ H ₇ BClF ₄ NS (235,5)	Ber. C 25,50	H 2,99	N 5,95%	Gef. C 25,8	H 3,1	N 6,0%
--	--------------	--------	---------	-------------	-------	--------

2-Chlor-3-äthyl-5-methyl-thiazolium-tetrafluoroborat (2b). 16,2 g (122 mmol) 2-Chlor-5-methyl-thiazol (**1b**) in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan und 24,0 g Triäthylxonium-tetrafluoroborat werden wie oben 10 Min. zum Sieden erhitzt und dann 2 Std. auf –30° abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig wasserfreiem Äther/Dichlormethan 1:10 gewaschen und i.V. über Kieselgel getrocknet: 20,3 g (67%) farblose Kristalle vom Smp. 151–153°. Umkristallisation aus wasserfreiem 1,2-Dichloräthan/Äther: Smp. 152–154°.

C ₆ H ₉ BClF ₄ NS (249,5)	Ber. C 28,88	H 3,64	Cl 14,21	N 5,62%
	Gef. „ 28,95	„ 3,57	„ 14,48	„ 5,61%

2,5-Dichlor-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat (2c). 10,0 g (65,6 mmol) frisch destilliertes 2,5-Dichlor-thiazol [13] und 12,4 g Triäthylxonium-tetrafluoroborat werden in 25 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan wie oben bis zum Erscheinen einer Trübung auf 60° erwärmt. Nach 48 Std. bei RT. werden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit wenig wasserfreiem 1,2-Dichloräthan gewaschen und i.V. über Kieselgel getrocknet: 9,55 g (54%) **2c**, Smp. 159–161°. Umkristallisation aus wasserfreiem 1,2-Dichloräthan: Smp. 160–162°. – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 1,41 (*t*, *J* = 7,5, CH₃CH₂); 4,20 (*q*, *J* = 7,5, CH₃CH₂); 8,90 (*s*, H–C(4)).

C ₅ H ₆ BCl ₂ F ₄ NS (269,9)	Ber. C 22,45	H 2,64	N 5,19%	Gef. C 22,5	H 2,23	N 5,37%
--	--------------	--------	---------	-------------	--------	---------

2,5-Dibrom-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat (2d). In 100 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan werden 5,00 g (20,0 mmol) 2,5-Dibromthiazol [14] und 4,00 g Triäthylxoniumtetrafluoroborat wie oben bis zum Erscheinen einer Trübung auf 50° erwärmt, noch 10 Min. gerührt und 1 Std. bei 0° stengelassen. Nach Absaugen, Waschen mit wenig eiskaltem 1,2-Dichloräthan und Trocknen i.V. fallen 6,10 g (85%) farblose Kristalle vom Smp. 189–191° an. Umkristallisation aus viel wasserfreiem 1,2-Dichloräthan: Smp. 190–191°.

C ₅ H ₆ BBr ₂ F ₄ NS (358,9)	Ber. C 16,74	H 1,68	Br 44,54	N 3,90%
	Gef. „ 16,84	„ 1,91	„ 44,22	„ 3,95%

2-Brom-3-äthyl-5-äthoxycarbonyl-thiazolium-tetrafluoroborat (2g). 23,6 g (100 mmol) 2-Brom-5-äthoxycarbonyl-thiazol (**1g**) werden in 25 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan mit 20,0 g Triäthylxonium-tetrafluoroborat wie oben 20 Min. unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der Rückstand aus wasserfreiem Dichlormethan/Äther umkristallisiert.

Nach 24 Std. bei -45° werden die öligen Kristalle abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 27,5 g (78%) **2g**. Zur Analyse werden 2,0 g **2g** in einer Fritte G 3 im Heiss-extraktor mit 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff/20 ml Dichlormethan ausgezogen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet: Smp. 97–98°.

$C_8H_{11}BBBrF_4NO_2S$ (352,0) Ber. C 27,30 H 3,15 N 3,98% Gef. C 27,3 H 3,3 N 4,0%

2-Brom-3-äthyl-5-mesyl-thiazolium-tetrafluorborat (2e). 3,10 g (12,6 mmol) 2-Brom-5-mesyl-thiazol (**1e**) werden in 15 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan mit 2,60 g Triäthylxonium-tetrafluorborat wie oben 30 Min. unter Rückfluss erhitzt und auf -30° gekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 4,10 g (90%) **2e** vom Smp. 173–175°. Umkristallisation aus Nitromethan/Äther: Smp. 175–176°.

$C_6H_9BBBrF_4NO_2S_2$ Ber. C 20,13 H 2,55 Br 22,32 N 3,91%
(358,0) Gef. „ 20,4 „ 2,8 „ 22,7 „ 4,0 %

2-Brom-3-äthyl-5-nitro-thiazolium-tetrafluorborat (2f). 9,10 g (43,4 mmol) 2-Brom-5-nitro-thiazol (**1f**) [11] und 9,50 g Triäthylxonium-tetrafluorborat werden in 50 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan wie oben bis zum Erscheinen einer Trübung auf 60° erwärmt. Nach 12 Std. Stehen bei RT. wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem 1,2-Dichloräthan gewaschen und i.V. getrocknet: 11,3 g (80%) farblose Kristalle vom Smp. 165–167°, welche an der Luft langsam braun werden. Umkristallisation aus Nitromethan/Äther: Smp. 166–168°.

$C_5H_6BBBrF_4N_2O_2S$ (324,9) Ber. C 18,53 H 1,86 N 8,61% Gef. C 18,60 H 1,95 N 8,57%

2-Chlor-3-äthyl-5-nitro-thiazolium-tetrafluorborat (2f'). 8,40 g (51,0 mmol) 2-Chlor-5-nitro-thiazol (**1f'**) [11] und 9,80 g Triäthylxonium-tetrafluorborat werden in 50 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan bis zur beginnenden Abscheidung eines Öles wie oben auf 70° erwärmt. Nach 2 Std. bei RT. wird das kristallin gewordene Produkt abgesaugt, mit wenig eiskaltem, wasserfreiem 1,2-Dichloräthan gewaschen und i.V. getrocknet: 7,00 g (49%) **2f'** vom Smp. 125–128°. Umkristallisation aus wasserfreiem 1,2-Dichloräthan: Smp. 129–132°.

$C_8H_6BClF_4N_2O_2S$ (280,5) Ber. C 21,41 H 2,16 N 10,00% Gef. C 21,56 H 2,38 N 9,99%

2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (3a). 2,36 g (10,0 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2a**) werden in 15 ml Methanol gelöst, rasch auf 0° abgekühlt und unter Rühren und Kühlen mit 0,65 g (10,0 mmol) gepulvertem Natriumazid versetzt (Temperaturanstieg auf 10°). Nach 10 Min. wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und 2mal mit je 3 ml Nitromethan extrahiert. Das Filtrat wird in einem Guss mit der 20fachen Menge Äther versetzt. Nach 20 Min. wird der Niederschlag abgesaugt und wie oben behandelt. Die vereinigten Extrakte werden diesmal mit der 10fachen Menge Äther versetzt. Nach 20 Min. werden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und i.V. über Kieselgel getrocknet: 1,70 g (70%) **3a**, Smp. 105–108°. Umkristallisation aus Nitromethan/wasserfreiem Äther: Smp. 106–108°. – IR. (KBr): 2165 ($\nu(N_3)$) cm^{-1} .

$C_5H_7BF_4N_4S$ (242,0) Ber. C 24,81 H 2,92 N 23,04% Gef. C 25,16 H 3,00 N 23,17%

2-Azido-3-äthyl-5-methyl-thiazolium-tetrafluorborat (3b). 1,25 g (5,00 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-5-methyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2b**), suspendiert in 10 ml Methanol, werden wie oben nach Entfernung des Kühlbades mit 0,23 g (5,00 mmol) Natriumazid in einer Portion versetzt (Temperaturanstieg auf $+8^{\circ}$). Nach 2 Min. wird die Lösung auf -20° gekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Methanol von -30° gewaschen und nach kurzem Trocknen i.V. in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan aufgenommen. Das Filtrat wird in einem Guss mit 100 ml wasserfreiem Äther versetzt, der Niederschlag nach 5 Min. abgesaugt, mit 10 ml wasserfreiem Äther gewaschen und nach kurzer Trocknung i.V. 3mal mit je 5 ml wasserfreiem Dichlormethan ausgezogen. Die vereinigten Dichlormethanextrakte werden i.V. eingedampft und der Rückstand aus wasserfreiem Dichlormethan/Äther umkristallisiert: 0,90 g (70%) reines **3b**, Smp. 95–96°.

$C_6H_9BF_4N_4S$ (256,0) Ber. C 28,15 H 3,55 N 21,88% Gef. C 28,03 H 3,61 N 21,82%

2-Azido-3-äthyl-5-chlor-thiazolium-tetrafluorborat (3c). 2,70 g (10,0 mmol) 2,5-Dichlor-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2c**), suspendiert in 7,5 ml Methanol, werden wie oben in einer Portion mit 0,65 g (10,0 mmol) Natriumazid bei 0° bis $+10^{\circ}$ versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wird noch 30 Min. bei -30° gerührt, der farblose Niederschlag abfiltriert, mit wenig Metha-

nol von -20° gewaschen und i.V. getrocknet: 1,70 g (62%) **3c**. Umkristallisation aus abs. 1,2-Dichloräthan: Smp. ca. 130° . – IR. (KBr): 2150 ($\nu(\text{N}_3)$) cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BClF}_4\text{N}_4\text{S}$ (276,5) Ber. C 21,72 H 2,18 N 20,26% Gef. C 22,07 H 2,19 N 19,97%

2-Azido-3-äthyl-5-brom-thiazolium-tetrafluorborat (**3d**). 7,18 g (20,0 mmol) 2,5-Dibrom-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2d**), aufgeschlämmt in 15 ml Methanol, werden wie oben unter Köhlen mit 1,30 g (20,0 mmol) Natriumazid in einer Portion versetzt. Nach 30 Min. bei 0° und 10 Min. bei -30° wird der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Methanol von -20° gewaschen und i.V. über Kieselgel getrocknet. Filtrat und Waschflüssigkeit werden vereinigt, unter heftigem Rühren in einem Guss mit 250 ml Äther versetzt, 20 Min. stehengelassen, die farblosen Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen, kurz i.V. getrocknet, 2mal mit je 7,5 ml Nitromethan ausgezogen und die vereinigten Extrakte unter lebhaftem Schütteln mit 250 ml Äther versetzt. Nach 30 Min. wird der Niederschlag wieder abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und i.V. über Silicagel getrocknet. Die Gesamtausbeute an leicht rot angefärbtem **3d** beträgt 4,80 g (75%); Smp. $108\text{--}110^{\circ}$ (Zers.). Nach Umkristallisation aus wasserfreiem 1,2-Dichloräthan/Nitromethan 10:1, Smp. $112\text{--}114^{\circ}$ (Zers.-Temp. von der Heizgeschwindigkeit abhängig). – IR. (KBr): 2175 ($\nu(\text{N}_3)$) cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{BBrF}_4\text{N}_4\text{S}$ (321,0) Ber. C 18,71 H 1,89 N 17,46% Gef. C 18,77 H 1,90 N 17,38%

2-Azido-3-äthyl-5-mesyl-thiazolium-tetrafluorborat (**3e**). 1,75 g (5,00 mmol) 2-Brom-3-äthyl-5-mesyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2e**) in 20 ml Methanol, werden wie oben mit 0,33 g (5,00 mmol) Natriumazid in einer Portion versetzt. Der Temperaturanstieg wird bei 8° durch Kühlung der gelben Lösung auf -10° abgefangen. Man rührt 10 Min. bei 0° und kühlt auf -50° ab. Nach Absaugen, Waschen mit wenig Methanol von -40° und Trocknen i.V. über Silicagel fallen 0,80 g (50%) **3e** an, Smp. $148\text{--}152^{\circ}$ (Zers.). Zur Analyse wird in möglichst wenig trockenem Nitromethan gelöst und sofort durch Zusatz der fünffachen Menge Äther wieder ausgefällt. Zers. bei $153\text{--}156^{\circ}$ (Zers.-Temp. von der Heizgeschwindigkeit abhängig).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (320,1) Ber. C 22,51 H 2,83 N 17,50% Gef. C 22,70 H 2,90 N 17,14%

2-Azido-3-äthyl-5-nitro-thiazolium-tetrafluorborat (**3f**). 2,80 g (10,0 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-5-nitro-thiazolium-tetrafluorborat (**2f'**) in 15 ml Methanol werden wie oben mit 0,65 g (10,0 mmol) Natriumazid in einer Portion versetzt. Nach Einsetzen der Reaktion wird auf -15° gekühlt, noch 15 Min. gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Methanol von -30° gewaschen und i.V. getrocknet: 1,75 g (61%) farbloses, verunreinigtes **3f**, Zers. $118\text{--}122^{\circ}$. – Zur Analyse wird in warmem, wasserfreiem 1,2-Dichloräthan gelöst und bis zum Erscheinen einer Trübung in der Wärme mit wasserfreiem Äther versetzt: Zers. bei $128\text{--}132^{\circ}$.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{BF}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ (287,0) Ber. C 20,92 H 2,11 N 24,40% Gef. C 21,01 H 2,41 N 24,38%

Bis-(3-äthyl-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (**6a**). a) In ein Gemisch aus 5 ml wasserfreiem Dichlormethan und 1 ml Dimethylsulfoxid werden 240 mg (1,00 mmol) 2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (**3a**) und 33 mg (0,50 mmol) Natriumazid gebracht. Nach einer Min. Rühren bei RT. wird mit 1 ml Dimethylsulfoxid versetzt, 5 Min. gerührt, zur Vervollständigung der Farbstoffbildung noch 30 Sek. auf siedendem Wasserbad erwärmt, dann rasch auf RT. gekühlt und tropfenweise mit 50 ml trockenem Äther versetzt. Der rote Niederschlag wird nach 30 Min. abgesaugt, mit Äther gewaschen, kurz i.V. getrocknet und nun 2mal mit je 10 ml warmem Dichlormethan ausgezogen. Die vereinigten Extrakte werden warm filtriert und der Farbstoff mit 50 ml Äther ausgefällt. Die roten Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und i.V. über Kieselgel getrocknet: 112 mg (63%) **6a**, Smp. $200\text{--}202^{\circ}$. Umkristallisation aus wasserfreiem Dichlormethan/Äther: Zers. bei $200\text{--}202^{\circ}$. – UV./VIS: 465 (25600).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{N}_5\text{S}_2$ (353,6) Ber. C 33,97 H 3,98 N 19,72% Gef. C 34,04 H 3,42 N 19,81%

b) In einem auf 35° temperierten Gefäß wird ein inniges Gemisch aus 470 mg (2,00 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2a**) und 195 mg (3,00 mmol) Natriumazid mit 5 ml Dichlormethan und 5 ml Dimethylsulfoxid übergossen und 10 Min. gerührt. Nach Filtration wird der Rückstand mit wenig Dichlormethan gewaschen. Zu Filtrat und Waschflüssigkeit wird bei RT. langsam ein Gemisch von 50 ml Essigester und 50 ml Äther getropft, der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen, i.V. getrocknet und mit 5 ml Acetonitril ausgezogen. Aus dem filtrierten Extrakt wird **6a** erneut durch langsames Zutropfen von 20 ml Äther/10 ml Essigester ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 280 mg (79%), Smp. $196\text{--}201^{\circ}$.

Bis-(3-äthyl-5-methyl-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (6b). a) 1,50 g (6,00 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-5-methyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2b**) werden mit 0,59 g (9,00 mmol) Natriumazid innig verrieben, mit 5 ml destilliertem Acetonitril und dann mit 5 ml Dimethylsulfoxid übergossen, bei RT. (Wasserkühlung) 5 Min. gerührt, mit 5 ml Dimethylsulfoxid versetzt und 1 Std. gerührt. Dann werden 200 ml Essigester zugeotropft, das Gemisch auf -20° gekühlt, die roten Kristalle nach 10 Min. abfiltriert, kurz i.V. getrocknet und 3mal mit je 5 ml Dichlormethan ausgezogen. Die vereinigten filtrierten Extrakte werden bei RT. nochmals mit 50 ml Essigester versetzt, auf -20° gekühlt, die roten Kristalle nach 10 Min. abgesaugt, mit wenig Essigester von -20° gewaschen und i.V. getrocknet: 0,95 g (83%) **6b**, Smp. 238–242°. Umkristallisation aus wasserfreiem Dichlormethan/Äther bei RT.: Smp. 238–243°. – UV./VIS.: 477 (28900).

$C_{12}H_{16}BF_4N_5S_2$ (381,6) Ber. C 37,60 H 4,74 N 18,27% Gef. C 37,4 H 4,7 N 18,2%

b) In einem auf $25-26^{\circ}$ temperierten Gefäß wird ein inniges Gemisch aus 256 mg (1,00 mmol) 2-Azido-3-äthyl-5-methyl-thiazolium-tetrafluorborat (**3b**) und 33 mg (0,50 mmol) Natriumazid mit 5 ml Acetonitril und dann mit 2 ml Dimethylsulfoxid übergossen, 20 Min. gerührt, filtriert und das Filtrat mit 100 ml Äther tropfenweise versetzt. Nach 10 Min. werden die roten Kristalle abgesaugt, kurz i.V. getrocknet und 2mal mit je 2,5 ml Dichlormethan ausgezogen. Zum filtrierten Extrakt werden 50 ml Äther getropft, der Niederschlag nach 10 Min. abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 117 mg (61%); **6b** Smp. 238–240°.

Bis-(3-äthyl-5-chlor-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (6c). a) In ein auf 35° temperiertes Gefäß werden nacheinander 2 ml Dimethylsulfoxid, 2 ml Nitromethan und ein inniges Gemisch aus 138 mg (0,50 mmol) 2-Azido-3-äthyl-5-chlor-thiazolium-tetrafluorborat (**3c**) und 17 mg (0,25 mmol) Natriumazid gebracht und 10 Min. gerührt. Dann wird bei RT. 200 ml Äther zugeotropft, nach 1 Std. das ausgeschiedene Öl abgetrennt, nach kurzer Trocknung i.V. 3mal mit je 2 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Auszüge filtriert und das Filtrat mit einem Gemisch aus 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und 30 ml Äther versetzt. Dabei fallen 73 mg (69%) **6c** an, Zers. $210-220^{\circ}$. Umkristallisation aus Dichlormethan/Äther: Zers. bei etwa 220° (Zers.-Temp. von der Heizgeschwindigkeit abhängig). – UV./VIS.: 483 (25700).

$C_{10}H_{12}BCl_2F_4N_5S_2$ Ber. C 28,32 H 2,84 Cl 16,72 N 16,52%
(424,1) Gef. „ 28,17 „ 2,90 „ 16,43 „ 16,55%

b) In einem auf 0° temperierten Gefäß wird ein inniges Gemisch aus 270 mg (1,00 mmol) 2,5-Dichlor-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2c**) und 98 mg (1,50 mmol) Natriumazid unter Rühren in 2 ml Dichlormethan aufgeschlämmt, unter Kühlung mit 5 ml Dimethylformamid innerhalb von 5 Min. tropfenweise versetzt, noch 20 Min. gerührt und 80 ml Äther zugeotropft. Die roten Kristalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen, kurz i.V. getrocknet, in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 15 ml Äther versetzt. Nach 10 Min. wird der rote Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 132 mg (62%) **6c**, Zers. $225-230^{\circ}$ (Zers.-Temp. von der Heizgeschwindigkeit abhängig).

Bis-(3-äthyl-5-brom-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (6d). In 5 ml Essigester werden 33 mg (0,05 mmol) Natriumazid und 320 mg (1,00 mmol) 2-Azido-3-äthyl-5-brom-thiazolium-tetrafluorborat (**3d**) suspendiert, auf 0° gekühlt und 5 ml Dimethylsulfoxid so zugeotropft, dass die Temperatur 5° nicht übersteigt. Nach der Stickstoffentwicklung wird noch 10 Min. gerührt und mit 200 ml Äther verdünnt. Das langsam fest werdende Öl wird nach Abtrennung 3mal mit je 20 ml Äther gewaschen und dann 4mal mit je 5 ml Dichlormethan ausgezogen. Die Extrakte werden filtriert und bei RT. mit Äther bis zur Trübung versetzt, 30 Min. auf -30° gekühlt, die roten Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 129 mg (50%) **6c**, Smp. $220-225^{\circ}$. Umkristallisation aus wasserfreiem Dichlormethan/Äther: Zers. bei $230-235^{\circ}$. – UV./VIS.: 486 (28100).

$C_{10}H_{12}BBr_2F_4N_5S_2$ Ber. C 23,41 H 2,36 N 13,65%
(513,0) Gef. „ 23,42 „ 2,56 „ 13,38%

Bis-(3-äthyl-5-äthoxycarbonyl-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluorborat (6g). 484 mg (2,00 mmol) 2-Brom-3-äthyl-5-äthoxycarbonyl-thiazolium-tetrafluorborat (**2g**) und 195 mg (3,00 mmol) Natriumazid werden mit 5 ml Acetonitril übergossen, auf -30° gekühlt und unter Schütteln mit 3 ml Dimethylformamid versetzt. Das Gemisch wird vorsichtig auf 0 bis 10° er-

wärmt und nach Nachlassen der Stickstoffentwicklung in 200 ml Äther gegossen, 5 Min. gerührt, 30 Min. stehengelassen, der rote Niederschlag abgetrennt, 2mal mit je 50 ml Äther gewaschen, kurz i.V. getrocknet und dann 3mal mit je 2 ml Nitromethan ausgezogen. Der filtrierte Extrakt wird mit dem gleichen Volumen Dichlormethan verdünnt, der Farbstoff durch Zutropfen von 50 ml Äther ausgefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 235 mg (47%), **6g**, Smp. 225–229°. Umkristallisation aus wasserfreiem Dichlormethan/Acetonitril/Äther: Zers. bei 225–229°. – UV./VIS.: 487 (29700).

$C_{16}H_{22}BF_4O_4N_5S_2$	Ber. C 38,49	H 4,44	N 14,02%
(499,3)	Gef. ,, 38,38	,, 4,40	,, 14,08%

Bis-(3-äthyl-5-mesyl-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-tetrafluoroborat (6e). a) Ein Gemisch aus 160 mg (0,50 mmol) 2-Azido-3-äthyl-5-mesyl-thiazolium-tetrafluoroborat (**3e**) und 17 mg (0,25 mmol) Natriumazid wird in 5 ml Nitromethan dispergiert und rasch auf -5° gekühlt. 5 ml Dimethylsulfoxid werden so zugetropt, dass die Temperatur 0° nicht übersteigt. Sobald die Stickstoffentwicklung nachgelassen hat, werden 100 ml Äther zugetropt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt, 2mal mit Äther gewaschen und in 5 ml Nitromethan aufgenommen. Nach Filtration wird der rote Farbstoff mit Äther ausgefällt, nach 10 Min. abfiltriert, mit Äther gewaschen und i.V. über Silikagel getrocknet: 86 mg (67%) **6e**, Smp. 210–215°. Umkristallisation aus Nitromethan/Äther: Smp. 215–218° (Smp. von der Heizgeschwindigkeit abhängig). – UV./VIS.: 477 (25800).

$C_{12}H_{18}BF_4N_5O_4S_4$	Ber. C 28,18	H 3,55	N 13,70%
(511,4)	Gef. ,, 28,4	,, 3,4	,, 13,6%

b) Ein Gemisch aus 179 mg (0,50 mmol) 2-Brom-3-äthyl-5-mesyl-thiazolium-tetrafluoroborat (**2e**) und 52 mg (0,75 mmol) Natriumazid wird bei -35° mit 1 ml Dimethylformamid von -35° versetzt, dann innerhalb von 10 Min. auf 0° erwärmt, und nach 15 Min. mit 2 ml Dichlormethan verdünnt. Unter Eiskühlung werden 30 ml Äther zugetropt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, 3mal mit je 10 ml Äther gewaschen, kurz i.V. getrocknet und 3mal mit je 1 ml Nitromethan ausgezogen. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, das Filtrat mit 3 ml Dichlormethan verdünnt, der rote Farbstoff durch Zutropfen von 50 ml Äther ausgefällt, nach 20 Min. abfiltriert, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 113 mg (88%) **6e**; Smp. 215–220°.

Bis-(3-äthyl-5-nitro-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-perchlorat (6f'). a) 560 mg (2,00 mmol) 2-Chlor-3-äthyl-5-nitro-thiazolium-tetrafluoroborat (**2f**) und 195 mg (3,00 mmol) Natriumazid, suspendiert in 20 ml Acetonitril, werden 60 Min. bei 25° gerührt und mit 5 ml Dichlormethan und dann tropfenweise mit 200 ml Äther verdünnt. Nach 10 Min. wird der rote Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen, kurz i.V. getrocknet und 3mal mit je 2 ml Dichlormethan ausgezogen. Der rote Niederschlag wird aus den vereinigten Extrakten nach Filtration mit 50 ml Äther gefällt, nach 10 Min. abgesaugt, mit Äther gewaschen und i.V. getrocknet: 183 mg (41%) rohes Bis-(3-äthyl-5-nitro-thiazol-2)-triazatrimethincyanin-fluoroborat (**6f**), Zers. bei 180–210°, nach Umfällung aus Nitromethan/Dichlormethan/Äther bei 226–229°. Die Isolierung eines analysenreinen Produktes gelang nicht.

b) 143 mg (0,50 mmol) 2-Azido-3-äthyl-5-nitro-thiazolium-tetrafluoroborat (**3f**) und 17 mg (0,25 mmol) Natriumazid werden bei RT. mit 1 ml Acetonitril und 3 Tropfen Dimethylformamid versetzt und 5 Min. unter gelegentlichem Kühlen geschüttelt. Dann wird mit 20 ml Äther ausgefällt, nach 10 Min. die flüssige Phase abdekantiert, der rote Bodenkörper mit wenig Äther gewaschen und 2mal mit je 1 ml Nitromethan ausgezogen. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, mit 2 ml Dichlormethan verdünnt, der Farbstoff mit Äther ausgefällt, abgesaugt und getrocknet: 46 mg (52%) Fluoroborat **6f**, Zers. bei 204–210°. Die Isolierung eines analysenreinen Produktes gelang nicht.

c) Eine Spatelspitze des Farbsalzes **6f** wird in 2 ml Nitromethan gelöst, mit 2 ml Eisessig und 0,2 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt, die Lösung filtriert, **6f'** durch Zutropfen von 50 ml Äther ausgefällt, mit wasserfreiem Äther und i. HV. bei RT. 12 Std. getrocknet. Das Produkt verpufft beim Erhitzen, *keine grösseren Mengen herstellen!* Zers. bei 241–243°. – UV./VIS. (Eisessig): 502 (29400).

$C_{10}H_{12}ClN_7O_8S_2$	Ber. C 26,24	H 2,64	Cl 7,74	N 21,42%
(457,9)	Gef. ,, 26,17	,, 2,80	,, 7,47	,, 21,14%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 17. Mitteilung: *H. Balli & R. Maul*, *Helv.* **59**, 148 (1976).
 [2] *R. Löw*, Dissertation, Basel 1971.
 [3] *A. I. Kiprianow, W. J. Potschinok & A. I. Tolmatschew*, *Ukrain. Chim. Ž.* **15**, 460 (1949).
 [4] *J. Voltz*, *Chimia* **15**, 168 (1961).
 [5] *S. Hünig & H. Quast*, *Chem. Ber.* **101**, 435 (1968).
 [6] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **663**, 96 (1963).
 [7] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1 (1961).
 [8] *H. Balli*, *Textilveredlung* **4**, 37 (1969).
 [9] *D. Schelz & H. Balli*, *Helv.* **53**, 1913 (1970).
 [10] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **663**, 106 (1963).
 [11] *K. Ganapathi & A. Venkataraman*, *Proc. Indian Acad. Sci.* **22A**, 362 (1945).
 [12] *J. McLean & G. D. Muir*, *J. chem. Soc.* 383 (1942).
 [13] *P. Reynaud, M. Robba & R. C. Moreau*, *Bull. Soc. chim. France* 1735 (1962).
 [14] *H. C. Beyerman, P. H. Berben, J. S. Bontekoe*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **73**, 325 (1954).
 [15] *Brit. Patent* 851 564; *Chem. Abstr.* **55**, 14483 f (1961).
 [16] *A. Butenandt, H. Jatzkewitz & U. Schiedt*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **283**, 209 (1948).

18. Umwandlung des Tricyclo[5,4,0,0^{3,9}]undecadiengerüsts in das neue Octahydro-2,5-methano-azulengerüst

von **György Fráter**

Socar AG, CH–Dübendorf, Schweiz

(12. VIII. 75)

Transformation of the Tricyclo[5,4,0,0^{3,9}]undecadiene System into the new Octahydro-2,5-methano-azulene System. – *Summary.* 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-one (**1**) was successively treated with sodium amide in toluene, potassium hydroxide in water, LiAlH₄ in ether and TsCl in pyridine to give the *p*-toluenesulfonate **5** in 66% overall yield. The solvolysis of **5** resulted in the remarkably clean formation of 6,8a-dimethyl-9-methyliden-2,5-methano-1,2,3,3a,4,5,8,8a-octahydroazulene (**6**). The carboxylic acid **3** upon treatment with thionylchlorid in benzene at 70° underwent a spontaneous intramolecular *Friedel-Crafts* acylation to give **9** and **10** which have the same carbonskeleton as **6**. The *endo*-chloro configuration of **10** was demonstrated by reduction of **10** to **4**; this reaction proceeds presumably through a reductive fragmentation, the stereoelectronic requirements of which are given in the *endo*-isomer of **10** only.

Der leichte Zugang zum neuartigen tricyclischen Gerüst von 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (**1**) [1] hat uns bewogen, die chemischen Eigenschaften von **1** weiter zu studieren. **1** diente bereits als Ausgangsmaterial für die Synthese [2] von Seychellen, welches ein 1,6-Methanonaphthalingerüst besitzt. In dieser Arbeit soll die Umwandlung von **1** in das neue 2,5-Methanoazulengerüst beschrieben werden.

Setzt man **1** den üblichen Bedingungen (NaNH₂ in Toluol, 118°) der *Haller-Bauer*-Reaktion [3] aus, so erhält man in über 80proz. Ausbeute ein Produkt, welches aufgrund der physikalischen Daten als das 2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]deca-4,7-dien-2-*endo*-carboxamid (**2**) identifiziert wurde (vgl. *Schema 1*). Das gut kristallisierende Amid **2** zeigt im NMR.-Spektrum bei 5,45–5,2 ppm ein kompliziertes *m* für die zwei