

235. Synthesen und chemisches Reaktionsverhalten neuer überbrückter Chinonderivate. Kupplungsreaktionen von Diazoniumsalzen mit 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulenen

von Richard Neidlein¹⁾* und Christoph Martin Radke²⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. *Ernst-Otto Fischer*, München,
mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet

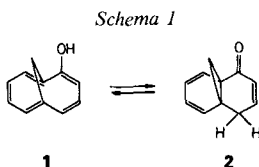
(2.VIII.83)

Syntheses and Chemical Properties of New Bridged Quinone Derivatives. Coupling Reactions of Aryldiazonium Salts with 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulene

Summary

Coupling of 2-methoxy-1,6-methano[10]annulene (**3**) with the aryldiazonium salts **4a–4i** yields the quinone hydrazones **5a–5i**. The spectroscopic properties of these products are described. The reaction of **3** with 4-nitrophenyldiazonium tetrafluoroborate buffered with sodium acetate in dry methanol yielded after chromatographic separation the azo derivative **7** on the one hand and a mixture of the valence tautomers **8a** and **8b** on the other.

Dieser Beitrag steht im Zusammenhang mit unseren Bemühungen um chemische Funktionalisierungen hydroxy- und alkoxy-substituierter 1,6-Methano[10]annulene [1–3].

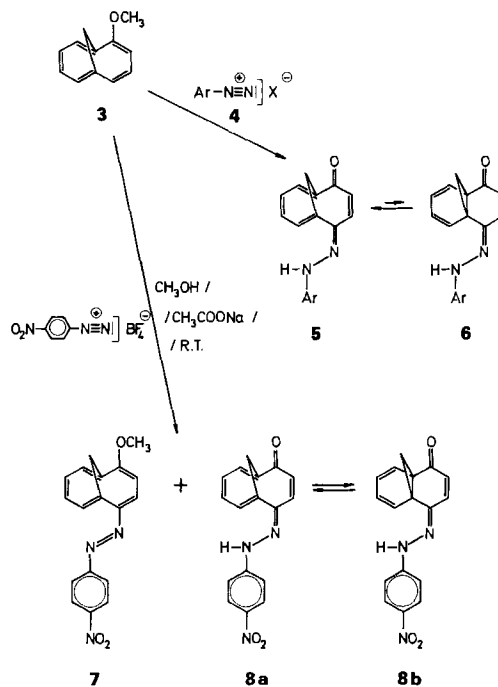


2-Hydroxy-1,6-methano[10]annulene (**1**) [4] ist eine dem α -Naphthol iso- π -elektronische, aromatische Verbindung. Sie liegt in einem stark lösungsmittelabhängigen

- ¹⁾ Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1983 an den Departments of Chemistry in Tokyo, Kyoto, Sendai, Hiroshima, Matsuyama, Osaka, Toyama, Peking/China (Academia Sinica), Shanghai (Academia Sinica), beim «29th IUPAC-Congress, Köln (5.–10.6.1983)», «EUCHEM-Conference on Synthetic Uses of Ring-Opening-Reactions of Aromatic Heterocycles, Ystad/Schweden (13.–17.6.1983)», «9th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Tokyo (21.–26.8.1983)», «3rd Symposium on Synthetic Organic Chemistry, Kyoto/Japan (12.–14.9.1983)», Institut für Pharmazeutische Chemie, Mainz.
- ²⁾ Dissertation von Ch. M. Radke, Universität Heidelberg 1983.

Gleichgewicht mit dem nicht aromatischen tricyclischen Keton **2** (*Schema 1*). Der aromatische Zustand der OH-Verbindung **1** kann «fixiert» werden, beispielsweise als Alkyläther bzw. Ester. Das auf diesem Wege entstandene 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen **3** sollte nun in eindeutiger Weise mit Aryldiazoniumsalzen reagieren.

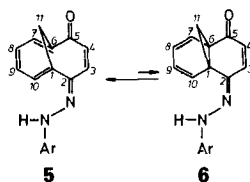
Als Kupplungsprodukte des 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulens (**3**) mit den Aryldiazoniumsalzen **4a-i** sollte man 2-Arylazo-5-methoxy-1,6-methano[10]annulene erwarten. Es schliesst sich jedoch unter den von uns zumeist angewandten Reaktionsbedingungen – im wässrig essig- und salzsauren Milieu – eine Folgereaktion an: Der sauer katalysierte Austausch der Methoxy- durch die OH-Gruppe. Die 2-Arylazo-5-hydroxy-1,6-methano[10]annulene isomerisieren zu den entsprechenden Chinonhydrazonen **5/6** (*Schema 2 und 3*).



Die soeben beschriebene Ätherspaltung des Methoxyaromaten nach der Azokupplung ist für (1-Naphthyl)methyläther eingehend untersucht worden [5]. Diese Reaktion verläuft beim Naphthyläther jedoch wesentlich langsamer und meist nur unvollständig ab. Die ¹H-NMR-Spektren der Kupplungsprodukte (*Figur*) zeigen neben den Signalen der Hauptprodukte **5a-i** auch Resonanzlinien geringerer Intensität, die wir den tricyclischen Valenztautomeren **6a-i** zuschreiben (*Tabelle*).

Die geminalen Kopplungskonstanten der Protonen der CH₂-Brücke sind eine empfindliche Sonde für die Bindungsverhältnisse an C(1) und C(6). Für die Cycloheptatrientautomeren **5** betragen die Kopplungskonstanten *ca.* -11 Hz (CH₄: *J* = -12,4; Cyclobutan: *J* = -11,0). In den Norcaradienderivaten **6** liegen die CH₂-Protonen an

Schema 3



4	5	6	Ar =
a	a	a	
b	b	b	
c	c	c	
d	d	d	
e	e	e	
f	f	f	
g	g	g	
h	h	h	
i	i	i	

einem Cyclopropanring und zeigen dementsprechend Kopplungskonstanten von *ca.* $-4,7$ Hz (Cyclopropan: $J = -4,3$) [6]. Es ist also anzunehmen, dass die Cycloheptatrienderivate **5** in einem relativ zur Zeitdomäne des NMR-Geräts langsamen Tautomerengleichgewicht mit den entsprechenden Norcaradienderivaten **6** stehen. Für eine umfangreiche Untersuchung dieses Phänomens eignen sich die Molekülsysteme **5/6 a–i** nicht, da **6 a–i** jeweils nur in untergeordneter Konzentration vorhanden sind. Weitgehende Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Tautomeren sowie die ^1H -NMR-kinetische Vermessung eines Gleichgewichtes der allgemeinen Gleichung $5 \rightleftharpoons 6$ an geeigneteren Kupplungsprodukten wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht. Der in der *Tabelle* angegebene Anteil an **6** im Tautomerengemisch wurde aus den Integralen über den ^1H -NMR-Signalen der CH_2 -Protonen H–C(11) ermittelt.

Die oben erwähnte säurekatalysierte Ätherspaltung als Folgereaktion der Azokupplung am 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (**3**) kann durch geeignete Reaktionsbedingungen zumindest teilweise unterdrückt werden. Kuppelt man **3** mit 4-Nitrophenyldiazoniumtetrafluorborat in mit NaOAc gepuffertem MeOH, so erhält man nach säulenchromatischer Trennung in 10% Ausbeute den Azofarbstoff **7**. Die andere Fraktion der Trennung enthält das Valenztautomerengemisch der entsprechenden Chinonhydrazone **8 a/8 b** (s. *Schema 2*).

Die Tautomerengemische der überbrückten Chinonhydrazone fallen als tiefgelbe bis dunkelrote Kristalle an ($\lambda_{\text{max}} = 393\text{--}454$ nm in CH_2Cl_2). In alkalischer Lösung erfah-

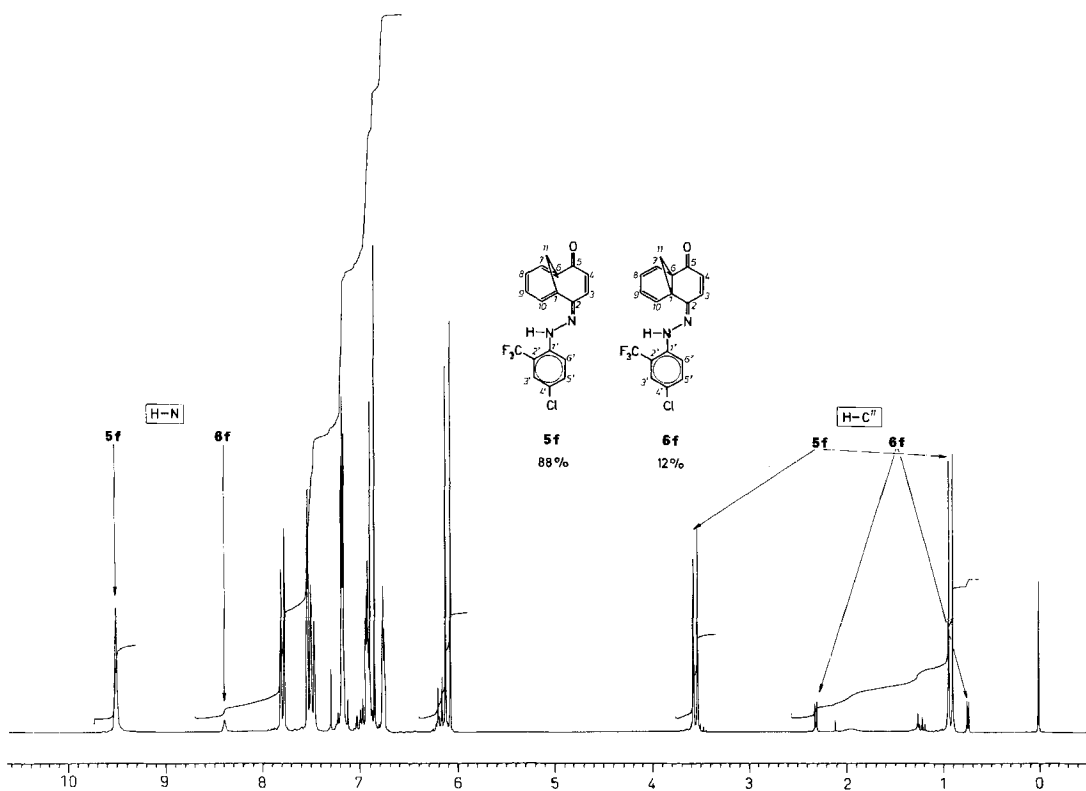
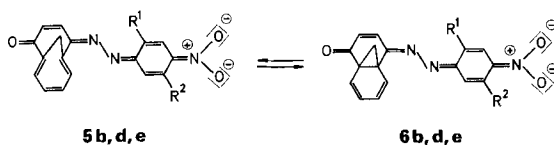
Figur. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5f** und **6f**

Tabelle. Chemische Verschiebungen δ in ppm und Kopplungskonstanten J in Hz (Lösungsmittel: CDCl_3) und Molenbruch an **6** im Tautomerengemisch x_6 in %

	5				6				x_6
	$\text{H}_{\text{anti}}\text{-C(11)}^{\text{a}}$	$\text{H}_{\text{syn}}\text{-C(11)}^{\text{a}}$	$J_{\text{syn/anti}}$	H-N	$\text{H}_{\text{anti}}\text{-C(11)}$	$\text{H}_{\text{syn}}\text{-C(11)}$	$J_{\text{syn/anti}}$	H-N	
c	0,92	3,56	-10,9	9,54	0,74	2,30	-4,7	8,40	8,16
d	0,96	3,60	-11,0	9,33	0,78	2,33	-4,7	8,22	11,55
f	0,91	3,54	-10,9	9,50	0,73	2,30	-4,6	8,39	8,11
d	0,99	3,61	-10,9	12,29	0,79	2,34	-4,7	11,96	4,00

^a) $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C(11)}$ ist das dem substituierten Teil des Zehnrings (C(2)–C(5)) zugewandte Proton; $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C(11)}$ ist diesem abgewandt.

Schema 4



ren diese Produkte einen Farbumschlag. Die Substanzen **5/6a,c,f,g,i** schlagen nach violett um ($\lambda_{\max} = 538\text{--}570$ nm in 0,1 N ethanol. KOH-Lösung); **5/6b,d,e** (Schema 4), die in 4'-Stellung eine Nitrogruppe besitzen, haben in ethanolischer Kalilauge eine blaue Farbe ($\lambda_{\max} = 620\text{--}630$ nm). Die stärkere bathochrome Verschiebung von **5/6b,c,e** führen wir auf die auch für die Naphtholanalogen propagierten [7] doppelt chinoiden Systeme zurück.

Über weitere chemische Reaktionen der Reaktionsprodukte **5a-i** bzw. **6a-i** werden wir demnächst in einer weiteren Arbeit berichten.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie* - sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörrwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung von Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmelzpunkte (Schmp.): nicht korrigiert, auf einem *Reichert*-Schmelzpunktmikroskop. DC: *Polygram Sil G/IV* Fertigfolien der Fa. *Macherey & Nagel*, Düren; Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. UV-Spektren: *Carl-Zeiss-DMR 10*. IR-Spektren: *Perkin-Elmer*-Gerät 325. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: *Bruker HX 90 E*, *Bruker WM 250* und *T-60-A* der Fa. *Varian*. Massenspektren: *Varian-MAT 311 A*. Elementaranalysen: *Heraeus*, automatischer C-, H- und N-Analysator.

2-[(2-Bromphenyl)hydrazono]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5a/6a**). Zu einer auf 0° im Eisbad gekühlten Lösung von 344 mg (2,0 mmol) *2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen* (**3**) werden in 20 ml 96proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 541 mg (2,0 mmol) *2-Bromphenyldiazoniumtetrafluorborat* gegeben. Die Lösung wird 1 Std. bei 0° gerührt. Während dieser Zeit vertieft sich dessen Farbe von gelb nach rot. Bei Zugabe von eisgekühltem H_2O fällt das Produkt aus, es wird abgesaugt und zweimal mit H_2O und dreimal mit wenig Et_2O gewaschen, wobei sich die Farbe des Niederschlags von schmutzrot nach orange aufhellt. Das kristalline Pulver wurde bei 40° in der Trockenpistole getrocknet. Eine Reinigung des Produkts wurde unterlassen, da sich die Substanz als analysenrein erwies; orangegefärbte Kristalle: 283,5 mg (41,6%) **5a/6a**. Schmp.: 99°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 406 (4,39); (0,1 N ethanol. KOH): 538 (4,58). IR (KBr): 3325 (NH), 1633 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,90 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(11)$); 3,54 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(11)$); 6,13 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,2$, 1 H, H-C(4)); 6,89 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,2$, 1 H, H-C(3)); 6,93 (*m*, 1 H, H-C(10)); 6,98 (*m*, 1 H, H-C(7)); 7,16 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 9,65 (*s*, 1 H, H-N); 6,87 (*dd*, $^3J = 7,7$, $^4J = 1,4$, 1 H, H-C(4')); 7,32 (*m*, 1 H, H-C(5')); 7,50 (*dd*, $^3J = 8,0$, $^4J = 1,3$, 1 H, H-C(3')); 7,63 (*dd*, $^3J = 8,2$, $^4J = 1,5$, 1 H, H-C(6')). MS (100 eV, 130°): 342 (92, M^+), 340 (93, M^+), 261 (42, $M^+ - \text{Br}$), 70 (100, $M^+ - \text{NH-C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 157 (59), 142 (66), 128 (50), 115 (94).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$ (341,210) Ber. C 59,66 H 4,12 N 8,18% Gef. C 59,59 H 3,91 N 8,15%

2-[(2-Brom-4-nitrophenyl)hydrazono]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5b/6b**). Eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 434 mg (2,0 mmol) *2-Brom-4-nitroanilin* wird in 5 ml 99,5proz. CH_3COOH und 1 ml 96proz. H_2SO_4 im Eisbad rasch heruntergekühlt. Die feine Suspension wird mit einer Lösung von 237 mg (3,4 mmol) NaNO_2 in 1,1 ml H_2O bei 0 bis +8° tropfenweise versetzt und diazotiert. Zu dieser Mischung wird eine filtrierte Lösung von 517 mg (3,0 mmol) **3** in 15 ml Et_2O langsam getropft, anschließend 1 Std. auf dem Eisbad weitergerührt, abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator über Nacht getrocknet. Aus Äthylmethylketon orangefarbene, rhomboedrische Kristalle: 580 mg (75,1% bezogen auf eingesetztes Amin) **5b/6b**. Schmp.: 167°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 419 (4,66); (0,1 N ethanol. KOH): 624 (4,44). IR (KBr): 3295 (NH), 1633 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,99 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(11)$); 3,62 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(11)$); 6,17 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(4)); 6,90 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(3)); 6,95 (*m*, 2 H, H-C(7), H-C(10)); 7,22 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,70 (*d*, $^3J = 9,2$, 1 H,

H-C(6''); 8,21 (*dd*, $^3J = 9,2$, $^4J = 2,3$, 1 H, H-C(5'')); 8,45 (*d*, $^4J = 2,3$, 1 H, H-C(3'')); 9,87 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 350°): 387 (75, M^+), 385 (76, M^+), 305 (16, $M^+ - Br$), 170 (91, $M^+ - NHAr$), 159 (23), 157 (32), 142 (61), 128 (52), 115 (100).

$C_{17}H_{12}N_3O_3Br$ (386,21) Ber. C 52,86 H 3,13 N 10,88% Gef. C 52,92 H 3,29 N 10,81%

2-[2,5-Dibromphenyl]hydrazono]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5c/6c**). Eine Lösung von 753 mg (3,0 mmol) 2,5-Dibromanilin in 5 ml 99,5proz. CH_3COOH und 1 ml 96proz. H_2SO_4 wird mit einer Lösung von 237 mg (3,4 mmol) $NaNO_2$ in 1 ml H_2O bei 0 bis +8° tropfenweise versetzt. Der im Eisbad gerührten Suspension des Diazoniumsalzes wird eine filtrierte Lösung von 517 mg (3,0 mmol) **3** in 20 ml Et_2O zugepfropft. Es wird noch 1 Std. auf dem Eisbad weitergerührt und dann abgesaugt. Das leuchtendgelbe Pulver wird je dreimal mit H_2O und wenig Et_2O gewaschen und in der Trockenpistole bei 40°/14 Torr getrocknet: 944 mg (74,9%) **5c/6c**. Schmp.: 155-156°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 400 (4,40); (0,1N ethanol. KOH): 554 (4,71). IR (KBr): 3320 (NH), 1628 (C=O). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,92 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, H_{anti} -C(11)); 3,56 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, H_{syn} -C(11)); 6,09 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(4)); 6,89 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(3)); 6,97 (*m*, 2 H, H-C(7), H-C(10)); 6,99 (*d*, $^3J = 2,3$, 1 H, arom. H); 7,17 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,34 (*dd*, $^3J = 8,4$, 1 H, arom. H); 7,77 (*d*, $^3J = 2,3$, 1 H, arom. H); 9,54 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 180°): 422 (46, M^+), 420 (91, M^+), 418 (48, M^+), 341 (34, $M^+ - Br$), 339 (37, $M^+ - Br$), 260 (11, $M^+ - 2 Br$), 185 (12, $M^+ - C_6H_5Br_2$), 170 (100, $C_{11}H_8NO^+$), 142 (55), 128 (56), 115 (71).

$C_{17}H_{12}N_2OBr_2$ Ber. 417,9318 Gef. 417,9320

2-[2-Methyl-4-nitrophenyl]hydrazono]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5d/6d**). Aus 456 mg (3,0 mmol) 2-Methyl-4-nitroanilin und 517 mg (3,0 mmol) **3** wurde **5d/6d** analog **5c/6c** hergestellt. Aus Äthylmethylketon umkristallisiert: orangefarbene Nadelbüschel. Das Produkt zersetzt sich schon merklich nach mehreren Stunden in der Trockenpistole bei 40°/15 Torr. 233 mg (24,2%) **5d/6d**. Schmp.: 178°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 423 (4,61); (0,1N ethanol. KOH): 630 (4,74). IR (KBr): 3310 (NH), 1625 (C=O). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,96 (*d*, AB-Signal, $^2J = 11,0$, 1 H, H_{anti} -C(11)); 2,44 (*s*, 3 H, CH_3); 3,60 (*d*, AB-Signal, $^2J = 11,0$, 1 H, H_{syn} -C(11)); 6,13 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,2$, 1 H, H-C(4)); 6,89 (*m*, 1 H, H-C(10)); 6,92 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,2$, 1 H, H-C(3)); 6,95 (*m*, 1 H, H-C(7)); 7,20 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,68 (*d*, $^3J = 9,0$, 1 H, H-C(6'')); 8,08 (*d*, $^4J = 2,5$, 1 H, H-C(3'')); 8,14 (*dd*, $^3J = 9,0$, $^4J = 2,5$, 1 H, H-C(5'')); 9,33 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 180°): 321 (100, M^+), 320 (34, $M^+ - H$), 304 (7, $M^+ - OH$), 274 (11, $M^+ - HNO_2$), 170 (48, $M^+ - NH-Ar$), 142 (3), 128 (33), 115 (57).

$C_{18}H_{15}N_3O_3$ Ber. 321,1113 Gef. 321,1113

2-[2,5-Dimethyl-4-nitrophenyl]hydrazono]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5e/6e**). Eine Lösung von 498 mg (3,0 mmol) 2,5-Dimethyl-4-nitroanilin in 5 ml 99,5proz. CH_3COOH und 1 ml 96proz. H_2SO_4 wird mit einer Lösung von 237 mg (3,4 mmol) $NaNO_2$ in 1 ml H_2O bei 0° bis +8° diazotiert. Zu der im Eisbad gekühlten Suspension des Diazoniumsalzes wird langsam eine filtrierte Lösung von 517 mg (3,0 mmol) **3** getropft. Nach 15 Min. Rühren im Eisbad werden 0,74 NaOH zugegeben, 30 Min. weitergerührt und das tiefrote Pulver dann abgesaugt und je dreimal mit H_2O und wenig Et_2O gewaschen. Aus Äthylmethylketon rote Kristalle: 181 mg (25,2%) **5e/6e**. Schmp.: 155°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 424 (4,60); (0,1N ethanol. KOH): 620 (4,71). IR (KBr): 3350 (NH), 1633 (C=O). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,96 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, H_{anti} -C(11)); 2,38 (*s*, 3 H, CH_3); 2,68 (*s*, 3 H, CH_3); 3,59 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, H_{syn} -C(11)); 6,13 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,0$, 1 H, H-C(4)); 6,88 (*m*, 1 H, H-C(10)); 6,94 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,0$, 1 H, H-C(3)); 6,96 (*m*, 1 H, H-C(7)); 7,19 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,51 (*s*, 1 H, H-C(6'')); 8,00 (*s*, 1 H, H-C(5'')); 9,27 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 169°): 334 (57, $M^+ - H$), 141 (18), 128 (73), 115 (100).

$C_{19}H_{17}N_3O_3$ Ber. 335,1271 Gef. 335,1272

2-[2-Trifluormethyl-4-chlorphenyl]hydrazono]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5f/6f**). Aus 587 mg (3,0 mmol) frischdestilliertem 2-Trifluormethyl-4-chloranilin, 5 ml 99,5proz. CH_3COOH , 2 ml 96proz. H_2SO_4 und 517 mg (3,0 mmol) **3** wurde analog **5c/6c** die Verbindung **5f/6f** hergestellt. Aus Äthylmethylketon gelb-orangefarbene Nadeln: 667,7 mg (61,0%) **5f/6f**. Schmp.: 133,5-135°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 393 (4,42); (0,1N ethanol. KOH): 548 (4,68). IR (KBr): 3370 (NH), 1643 (C=O). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,91 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, H_{anti} -C(11)); 3,54 (*d*, AB-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, H_{syn} -C(11)); 6,09 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(4)); 6,75 (*m*, 1 H, H-C(10)); 6,86 (*d*, AB-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(3)); 6,92 (*m*, 1 H, H-C(7)); 7,16 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,47 (*dd*, $^3J = 8,9$, $^4J = 2,4$, 1 H, H-C(5'')); 7,52 (*d*, $^4J = 2,4$, 1 H, H-C(3'')); 7,78 (*d*, $^3J = 8,9$, 1 H, H-C(6'')); 9,50 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 120°): 364 (87, M^+), 363

(19, $M^+ - H$), 349 (11), 295 (5, $M^+ - CF_3$), 194 (10), 179 (21), 171 (22), 170 (76, $M^+ - ArNH$), 142 (60, 170 - CO), 128 (64), 115 (100).

$C_{18}H_{12}N_2OF_3Cl$ Ber. C 59,27 H 3,32 N 7,68 Cl 9,72% Gef. C 59,01 H 3,37 N 7,69 Cl 10,21%

2-[2-Cyanophenyl]hydrazono[bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5g/6g**). Aus 354 mg (3,0 mmol) 4-Aminobenzonitril und 517 mg (3,0 mmol) **3** wurde analog **5c/6c** die Verbindung **5g/6g** hergestellt; aus Äthylmethylketon orangefarbene Nadeln: 666 mg (77,3%) **5g/6g**. Schmp.: 203°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 293 (4,32), 412 (4,25); (0,1N ethanol. KOH): 570 (4,74). IR (KBr): 3300 (NH), 2220 (CN), 1625 (C=O). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,93 (*d*, *AB*-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, $H_{anti-C(11)}$); 3,55 (*d*, *AB*-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, $H_{syn-C(11)}$); 6,89 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 11,1$, 1 H, H-C(3)); 6,11 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(4)); 6,81 (*m*, 1 H, H-C(10)); 6,94 (*m*, 1 H, H-C(7)); 7,18 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,30 (*d*, *AA'BB'*-Signal, $^3J = 8,8$, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,63 (*d*, *AA'BB'*-Signal, $^3J = 8,8$, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 9,21 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 250°): 287 (39, M^+), 286 (19, $M^+ - H$), 170 (27, $M^+ - NH-C_6H_4CN$), 157 (12), 142 (30), 129 (35), 128 (34), 115 (58).

$C_{18}H_{13}N_3O$ Ber. 287,1058 Gef. 287,1056
Ber. C 75,25 H 4,56 N 14,62% Gef. C 73,41 H 4,71 N 14,52%

2-[1-Nitro-2-naphthyl]hydrazono[bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5h/6h**). Aus 565 mg (3,0 mmol) 1-Nitro-2-aminonaphthalin und 517 mg (3,0 mmol) **3** wurde analog **5c/6c** die Verbindung **5h/6h** hergestellt. Das leuchtendrote Pulver kristallisiert aus Äthylmethylketon in Form von Blättchen aus: 725,5 mg (67,7%) **5h/6h**. Schmp.: 181–182°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 367 (4,36), 454 (4,25); (0,1N ethanol. KOH): 567 (4,73). IR (KBr): 3230 (NH), 1628 (C=O). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,99 (*d*, *AB*-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, $H_{anti-C(11)}$); 3,61 (*d*, *AB*-Signal, $^2J = 10,9$, 1 H, $H_{syn-C(11)}$); 6,17 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 12,2$, 1 H, H-C(4)); 6,94 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 12,2$, 1 H, H-C(3)); 6,94 (br. *d*, $^3J = 5,5$, H-C(10)); 7,03 (br. *d*, $^3J \approx 5,5$, 1 H, H-C(7)); 7,23 (*m*, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,47 (*m*, 1 H, H-C(6')); 7,68 (*m*, 1 H, H-C(7')); 7,81 (br. *d*, $^3J \approx 7,8$, 1 H, H-C(5')); 7,98 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 9,3$, 1 H, H-C(4')); 8,18 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 9,3$, 1 H, H-C(3')); 8,64 (br. *d*, $^3J \approx 8,8$, 1 H, H-C(8)); 12,29 (*s*, 1 H, N-H). MS (100 eV, 255°): 357 (37, M^+), 340 (5, 6, $M^+ - OH$), 323 (63), 322 (64), 310 (29, $M^+ - OH-NO$), 309 (55), 281 (25), 170 (21), 142 (33), 128 (64), 115 (100).

$C_{21}H_{15}N_3O_3$ (357,37) Ber. C 70,58 H 4,23 N 11,76% Gef. C 69,75 H 4,27 N 11,66%

2-[2-Methoxy-3-thienyl]hydrazono[bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-5-on (racem. **5i/6i**). Aus 471 mg (3,0 mmol) 3-Amino-2-thiophencarbonsäure-methylester und 517 mg (3,0 mmol) **3** wurde analog **5c/6c** die Verbindung **5i/6i** hergestellt. Das hellgelbe Rohprodukt zeigt keinerlei Verunreinigung im 1H -NMR-Spektrum. Aus Äthylmethylketon gelbe Kristalle: 243,1 mg (24,9%) **5i/6i**. Schmp.: 147–149°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 320 (3,89), 414 (4,46); (0,1N ethanol. KOH): 421 (3,86), 567 (4,57). IR (KBr): 3270 (NH), 1665 (CO der Estergr.), 1630 (CO des Chinonhydrazons). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,92 (*d*, *AB*-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, $H_{anti-C(11)}$); 3,53 (*d*, *AB*-Signal, $^2J = 10,8$, 1 H, $H_{syn-C(11)}$); 3,91 (*s*, 3 H, CH_3); 6,07 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(4)); 6,86 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 12,1$, 1 H, H-C(3)); 6,93 (br. *d*, $^3J = 5,7$, 1 H, H-C(10)); 7,06 (br. *d*, $^3J = 5,8$, 1 H, H-C(7)); 7,12 (*dd*, $^3J = 5,75$, 10,4, 1 H, H-C(9)); 7,26 (*dd*, $^3J = 5,84$, 10,4, 1 H, H-C(8)); 7,38 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 5,4$, 1 H, H-C(4')); 7,46 (*d*, *AB*-Signal, $^3J = 5,4$, 1 H, H-C(5')); 11,51 (*s*, 1 H, H-N). MS (100 eV, 200°): 328 (7,34 S-Isotopenpeak), 326 (100, M^+), 294 (27), 293 (54), 265 (24), 237 (21), 170 (63), 159 (95), 157 (25), 142 (24), 128 (39), 115 (48).

$C_{17}H_{14}N_2O_3S$ Ber. 326,0725 Gef. 326,0724

Herstellung von 4-Nitrobenzeneazo-2-methoxy-1,6-methano[10]annulen (racem. **7**). Eine Lösung von 517 mg (3,0 mmol) **3** in 20 ml wasserfreiem CH_3OH wird mit 711 mg (3,0 mmol) 4-Nitrophenyldiazoniumtetrafluorborat und 250 mg (3,05 mmol) wasserfreiem NaOAc versetzt. Nach 2½ Std. Rühren bei RT. werden zur Lösung 20 g Eiswasser gegeben und sofort abgesaugt. Das tiefrote Pulver wird in der Trockenpipette getrocknet. Ausbeute 550 mg (60%). Im 1H -NMR-Spektrum wird das Produkt jedoch als Gemisch von **7** sowie **8a** und **8b** (Valenztautomeregemisch) der überbrückten Chinonhydrazone charakterisiert; nach SC auf Kieselgel mit (Petrolether/AcOEt 3:2) konnte **7** als gelboranges Öl isoliert werden: 95 mg (10%). **8a/8b**: 430 mg orangefarbene Kristalle (Äthylmethylketon). Schmp.: 218° (Zers.) **8**.

Daten von 7. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,53$ (*d.* *AB*-Signal, $^2J = 9,8$, 1 H, $\text{H}_{\text{anti}}-\text{C}(11)$); $+0,46$ (*d.* *AB*-Signal, $^2J = 9,8$, 1 H, $\text{H}_{\text{syn}}-\text{C}(11)$); $3,91$ (*s.* 3 H, CH_3O); $6,40$ (*d.* *AB*-Signal, $^3J = 9,8$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(4)$); $7,13$ (*d.* *AB*-Signal, $^3J = 9,8$, 1 H, $\text{H}-\text{C}(3)$); $7,29$ (*m.* 2 H, $\text{H}-\text{C}(8)$, $\text{H}-\text{C}(9)$); $7,53$ (*m.* 1 H, $\text{H}-\text{C}(7)$); $7,71$ (*m.* 1 H, $\text{H}-\text{C}(10)$); $7,90$ (*d.* *AA'BB'*-Signal, $^3J = 8,9$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(2')$, $\text{H}-\text{C}(6')$); $8,30$ (*d.* *AA'BB'*-Signal, $^3J = 8,9$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(3')$, $\text{H}-\text{C}(5')$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein & H. Zeiner, *Helv. Chim. Acta* 65, 1333 (1982); R. Neidlein & H. Zeiner, *ibid.* 66, 891 (1983); H. Zeiner, Dissertation Universität Heidelberg, 1981.
- [2] R. Neidlein, C. M. Radke & R. Gottfried, *Chem. Lett. Jpn.* 1983, 653.
- [3] R. Neidlein & C. M. Radke, *Chem. Ber.* 116, 2881 (1983).
- [4] E. Vogel, W. Schröck & W. A. Böll, *Angew. Chem.* 70, 753 (1966), *ibid.* *Int. Ed.* 5, 8 (1966).
- [5] J. F. Bunnett & G. B. Hoey, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3142 (1958).
- [6] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verl., Stuttgart, 1973, S. 107.
- [7] S. Kishimoto, S. Kitahara, O. Manabe & H. Hiyama, *J. Org. Chem.* 43, 3882 (1978).