

Kupplungsreaktionen von Diazoniumbetainen mit 1,6-Methano[10]-annulenderivaten und ihre Cyclisierungsreaktionen zu Heterocyclen**

Richard Neidlein* und **Andrea A. Johmann** [1]

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, D-W-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

Coupling Reactions of Diazoniumbetaines with 1,6-Methano[10]-annulene Derivatives and Their Cyclization Reactions to Heterocycles

Summary. Coupling reactions of the diazoniumbetaines **2**, **4**, **6a**, **6b**, **6c** with derivatives of 1,6-methano[10]annulene **1a–c** and/or β -naphthol **7** yield the dyes **3a–c**, **5a**, **5c**, **8a–c**, **9**, **11**. The syntheses of different triazine derivatives **12a–c**, **13a–c**, **15**, **16**, and **17a**, **17c** are described.

Keywords. 1,6-Methano[10]annulene; Azo dyes; 1,2,4-Triazine derivatives.

Einleitung

In Fortführung unserer Untersuchungen über Kupplungsreaktionen von Diazoniumsalzen sowie Diazoniumbetainen mit substituierten 1,6-Methano[10]annulenen **1a–c** [1a–d] berichten wir im folgenden über diese Ergebnisse und die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Farbstoffe – partiell auch im Vergleich mit den entsprechenden verwandten Naphtholfarbstoffen.

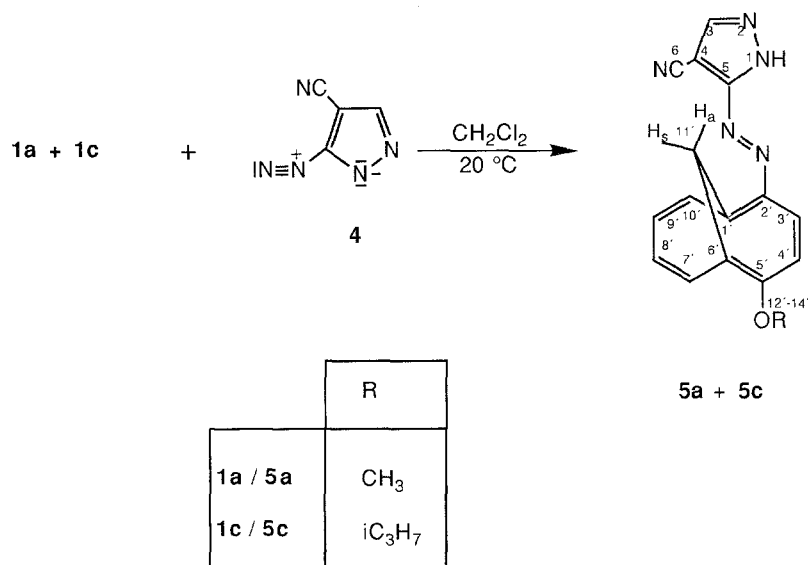
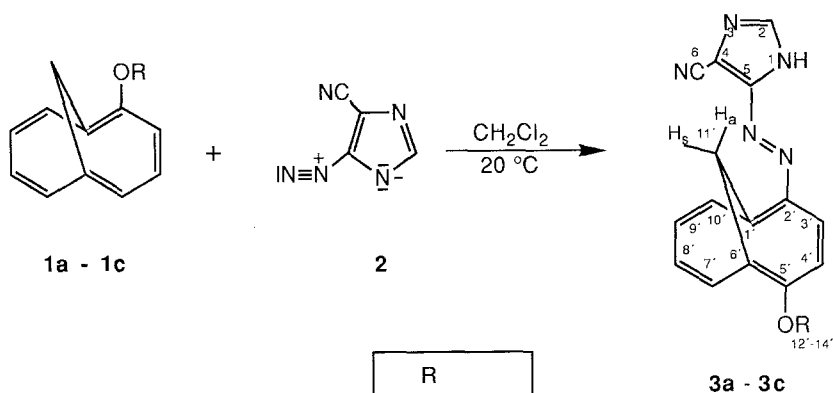
Ergebnisse und Diskussion

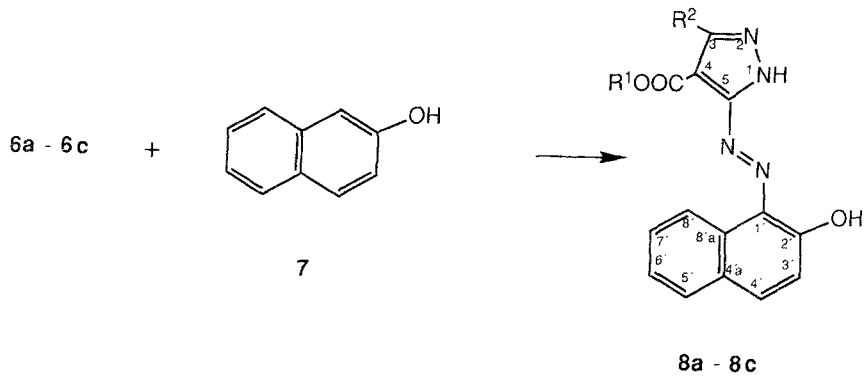
Die Kupplungsreaktionen der heterocyclischen Diazoniumbetaine – nämlich von 4-Diazo-4*H*-imidazol-5-carbonitril (**2**) [2a–h], 3-Diazo-3*H*-pyrazol-4-carbonitril (**4**) [3a–c], 5-Diazo-3-(2'-hydroxy)-4-methoxycarbonyl-5*H*-pyrazol (**6a**) [4a, b], 5-Diazo-4-ethoxycarbonyl-3-(2'-hydroxyethoxy)-5*H*-pyrazol (**6b**) [4a, b], sowie von 3-Diazo-4-ethoxycarbonyl-3*H*-pyrazol (**6c**) [5a, b] – mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenderivaten (**1a–c**) [6–8] führten zu entsprechenden Azofarbstoffen **3a–c**, **5a**, **5c** und mit β -Naphthol (**7**) zu den β -Naphtholazofarbstoffen **8a–c** sowie von **6b** mit **1a** und **1c** zum methanoüberbrückten 2,5-Chinonhydrazon der allgemeinen Struktur **9**. Letztere Verbindung konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**10**) in das Bishydrazon der Struktur **11** überführt werden. Sowohl **9** als auch **11** dürften nach eingehenden NMR-Untersuchungen überwiegend als Cy-

** Herrn Kollegen Gerhard Schwenker mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet

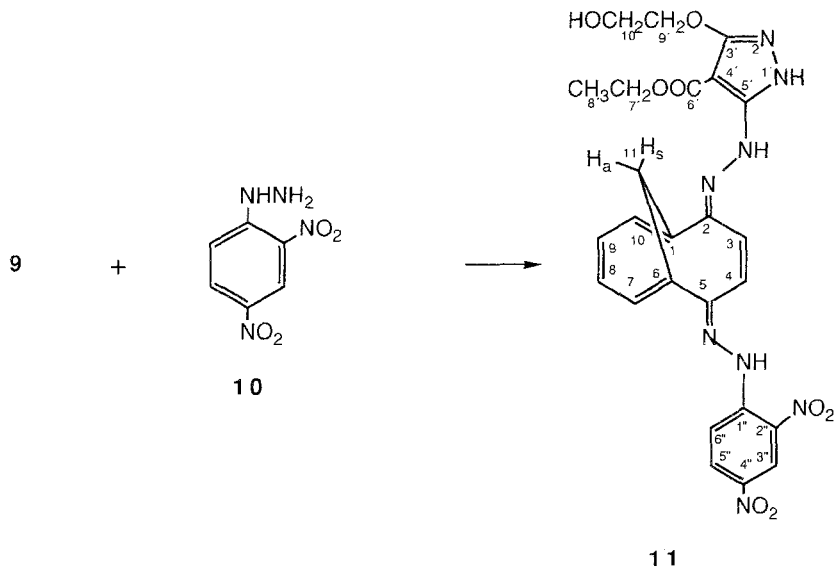
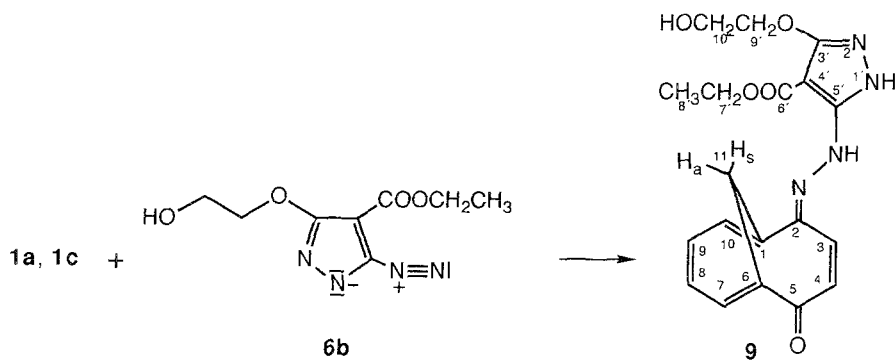
cloheptatrien-Valenztautomere vorliegen – entsprechend den diesbezüglichen NMR-spektroskopischen Erfassungsgrenzen.

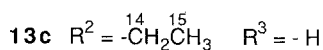
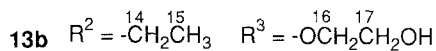
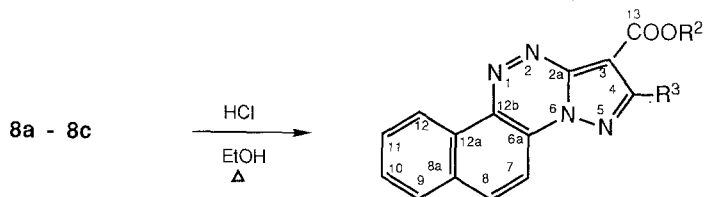
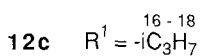
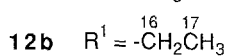
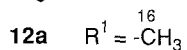
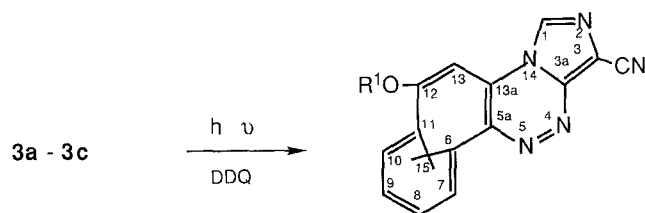
In Gegenwart von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (*DDQ*) konnten die Azofarbstoffe **3 a – c** unter Bestrahlung in guten Ausbeuten zu den sehr stabilen, methanoüberbrückten, fluoreszierenden Triazinfarbstoffen **12 a – c** oxidativ cyclisiert werden. In Analogie zu den methanoüberbrückten tricyclischen Triazinderivaten wurden zum Vergleich die entsprechenden Naphthotriazinabkömmlinge **13 a – c** im Eintopfverfahren synthetisiert. Dazu wurden die kristallinen Naphtholazofarbstoffe **8 a – c** in ethanolischer Lösung – durch Erhitzen zum Rückfluß unter Protonenkatalyse – zu den Naphtho-1,2,4-triazinen **13 a–c** unter Eliminierung von jeweils 1 Mol Wasser cyclisiert.



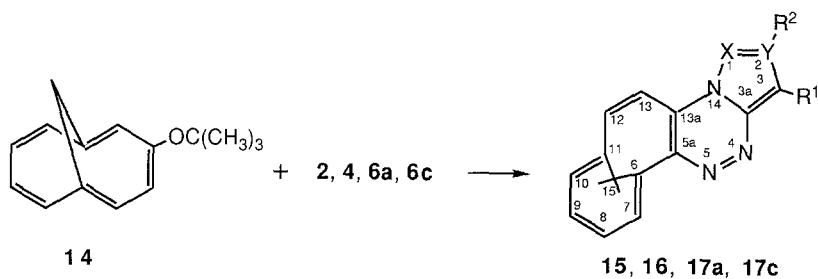


	R ¹	R ²
8a	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OH
8b	CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OH
8c	CH ₂ CH ₃	H





Hingegen reagiert 3-*tert*-Butoxy-1,6-methano[10]annulen [8 a,b] (**14**) mit den jeweiligen Diazoniumbetainen **2**, **4**, **6a**, **6c** unter sehr milden Bedingungen in CH_2Cl_2 direkt zu dem alkyletherfreien Imidazo-1,2,4-triazinderivat **15** sowie zu den Pyrazolo-1,2,4-triazinderivaten **16**, **17a** und **17c**.



	R^1	R^2	X	Y
15	CN	H	CH	N
16	CN	H	N	C
17a	COOCH_3	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	N	C
17c	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	H	N	C

Tabelle 1. UV/VIS-Daten der Naphtho-1,2,4-triazinderivate **13 a** – **13 c**

	λ_1	$\log \epsilon_1$	λ_2	$\log \epsilon_2$	λ_3	$\log \epsilon_3$	λ_4	$\log \epsilon_4$	λ_5	$\log \epsilon_5$
13 a	206	4.504	256	4.598	273	4.430	350	3.989	413	3.828
13 b	207	4.515	220	4.585	274	4.398	350	3.982	414	3.812
13 c	214	4.456	246	4.641	275	4.263	346	3.884	400	3.997

Tabelle 2. UV/VIS-Daten der alkoxyfreien, methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivate **15**, **16**, **17 a**, **17 c**

	λ_1	$\log \epsilon_1$	λ_2	$\log \epsilon_2$	λ_3	$\log \epsilon_3$
15	253	4.354	305	4.178	412	3.941
16	262	4.339	298	4.292	403	3.983
17 a	248	4.185	295	4.388	402	3.935
17 c	260	4.359	296	4.263	396	3.975

Tabelle 3. Fluoreszenzeigenschaften der methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivate **12 a**, **12 b**, **12 c**

	Lsgm.	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]
12 a	CH ₃ CN	468	526
12 b	CH ₃ CN	430	527
12 c	CH ₃ CN	464	526

Tabelle 4. Fluoreszenzeigenschaften der Naphtho-1,2,4-triazinderivate **13 a**, **13 b**, **13 c**

	Lsgm.	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]
13 a	CH ₃ CN	421	506
13 b	95% EtOH	420	513
13 c	CHCl ₃	433	545

Tabelle 5. Fluoreszenzeigenschaften der alkoxyfreien, methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivate **15**, **16**, **17 a**, **17 c**

	Lsgm.	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]
15	CH ₃ CN	425	508
16	CHCl ₃	468	529
17 a	CH ₃ CN	430	518
17 c	CH ₃ CN	440	502

Es handelt sich bei den methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivaten **15**, **16**, **17 a**, **17 c** sowie den entsprechenden analogen Naphtho-1,2,4-triazinderivaten **13 a–13 c** um sehr stabile, gut kristallisierende Farbstoffe mit relativ hohen Schmelzpunkten.

Die Naphtho-1,2,4-triazinderivate **13 a–13 c** (Tab. 1) zeigen in den UV/VIS-Spektren fünf Absorptionsmaxima und die alkoxyfreien, methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivate **15**, **16**, **17 a**, **17 c** (Tab. 2) zeigen drei Absorptionsmaxima, wobei die längstwelligsten Absorptionen im Bereich von 396–414 nm liegen.

Zur Messung der Fluoreszenzspektren der methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivate **12 a**, **12 b**, **12 c** (Tab. 3), der Naphtho-1,2,4-triazinderivate **13 a**, **13 b**, **13 c** (Tab. 4), sowie der alkoxyfreien, methanoüberbrückten 1,2,4-Triazinderivate **15**, **16**, **17 a**, **17 c** (Tab. 5) wurden im Bereich des längstwelligsten Absorptionsmaximums des UV/VIS-Spektrums eingestrahlt. Durch Optimierung der Konzentrationen und des Lösungsmittels erhält man die maximalen Extinktionen der Fluoreszenzemissionen, welche im Bereich von 502–545 nm liegen.

Dank

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. R. Csuk, Z. Sui, Th. Eichinger sowie Frau G. Baumann und Frau A. Schormann für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, R. Weyrich und G. Beutel für MS-, IR- und UV/VIS-Spektren, den Damen S. Böhm, K. Rumpf und E. Weiss des Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg für die Anfertigung der Elementaranalysen, Frau P. Schlickerrieder und Privatdozent Dr. W. Sander für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Reagenzien werden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien; Schmelzpunktapparat nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. Fluoreszenz-Spektren: nicht korrigiert, Spektrofluorometer JY 3 D. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM-250 (250.13 MHz-¹H und 62.89 MHz-¹³C) der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe. MS: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen. Elementaranalysen: CHN–O-Rapid der Fa. Heraeus, Hanau. SC: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 bis 0.020 mm) der Fa. Merck AG, Darmstadt und Fa. ICN Biomedicals, Eschwege. DC: Polygram Sil G/UV₂₅₄-Fertigfolien (0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Fa. Macherey & Nagel, Düren und Mikrokarten SI F₂₅₄ der Fa. Riedel-de-Haen, Hannover.

Methode 1

5-(5'-Methoxy-bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-yl-azo)-1H-imidazol-4-carbonitril (*rac.* **3 a**). Zu einer Lösung von 595 mg (5 mmol) 4-Diazo-4H-imidazol-5-carbonitril (**2**) [hergestellt aus 720 mg, (5 mmol) 5(4)-Amino-1H-imidazol-4(5)-carbonitril Hydrochlorid [2 a–h] durch Diazotierung] in 250 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei 20 °C eine Lösung von 860 mg (5 mmol) 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen [**6**] (**1 a**) in 10 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung färbt sich nach 5 min tief orange. Der „Diazotest“ [10 a + b] ist nach 20 h negativ. Die Reaktionslösung wird dann i. Vak. eingeeengt; über Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (4 : 1) chromatographiert (45 × 4 cm), aus Ether (langsame Kristallisation 2–3 Wochen im Kühlschrank) hellrote glänzende Nadeln. Ausb.:

1.24 g (85.2%). Schmp.: 200 °C Zers. (CH₂Cl₂). IR (KBr): 2240 cm⁻¹ (s, C≡N), 1260 (s, C–O), 1185 (s, C–O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 225 nm (4.305), 254 (4.108), 354 (3.940). ¹H-NMR (250.13 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -0.47 (d, ²J = 10.5 Hz, 1 H, 11'-H_a), 0.86 (d, ²J = 10.5 Hz, 1 H, 11'-H_s), 3.99 (s, 3 H, 12'-H), 6.64 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.29–7.62 (m, 3 H, 7',8',9'-H), 7.79 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 3'-H), 7.94 (s, 1 H, 2-H), 8.12 8.12 (d, ³J = 8 Hz, 1 H, 10'-H), 12.60 (br. s, 1 H, NH). ¹³C-NMR (62.89 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 33.21 (dd, C-11'), 58.20 (q, C-12'), 71.44 (s, C-4), 105.66 (d, C-4'), 110.51 (s, C-6'), 11.76 (s, C-1'), 115.59 (s, C-6), 126.88 (d, C-9'), 128.70 (d, 2 C, C-2, C-8'), 132.51 (d, C-7'), 135.08 (d, C-10'), 138.62 (d, C-3'), 145.00 (s, C-2'), 148.98 (s, C-5), 164.86 (s, C-5'). MS (100 eV, 184 °C): *m/z* (%) = 292 (2) [M⁺ + 1], 291 (100) [M⁺], 290 (40) [M⁺ - 1]. C₁₆H₁₃N₅O · 0.1 H₂O (293.11). Ber. C 65.56, H 4.54, N 23.89; gef. C 65.68, H 4.52 N, 23.87. C₁₆H₁₃N₅O (291.1119); gef. 291.1119 (MS).

5-(5'-Ethoxy-bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-yl-azo)-1H-imidazol-4-carbonitril (*rac.* **3b**). Nach Methode 1: 595 mg (5 mmol) 4-Diazo-4H-imidazol-5-carbonitril (**2**) [hergestellt aus 720 mg (5 mmol) 5(4)-Amino-1H-imidazol-4(5)-carbonitril-Hydrochlorid [2 a-h] durch Diazotierung] 930 mg (5 mmol) 2-Ethoxy-1, 6-methano[10]annulen[7] (**1b**); aus Ether (langsame Kristallisation im Kühlschrank 2–3 Wochen) orangefarbene Kristalle. Ausb.: 999.3 mg (65%). Schmp.: 168 °C Zers. (CH₂Cl₂). IR (KBr): 3400 cm⁻¹ (m, NH), 2240 (s, C≡N), 1250 (s, C–O), 1180 (s, C–O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 223 nm (4.671), 274 (4.069), 358 (3.921). ¹H-NMR (250.13 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -0.47 (d, ²J = 10.3 Hz, 1 H, 11'-H_a), 0.85 (d, ²J = 10.3 Hz, 1 H, 11'-H_s), 1.43 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, 13'-H), 2.88 (br. s, 1 H, NH), 3.96–4.11 (m, 1 H, 12'-H_a), 4.38–4.52 (m, 1 H, 12'-H_b), 6.64 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.28–7.53 (m, ³J = 8.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, 2 H, 8',9'-H), 7.62 (br. d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, 7'-H), 7.77 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, 3'-H), 7.84 (s, 1 H, 2-H), 8.14 (br. d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, 10'-H). MS (100 eV, 142 °C): *m/z* (%) = 306 (19) [M⁺ + 1], 305 (100) [M⁺], 304 (15) [M⁺ - 1]. C₁₇H₁₅N₅O · 0.2 H₂O (308.94). Ber. C 66.09, H 5.02, N 22.67; gef. C 66.20, H 5.06, N 22.41. C₁₇H₁₅N₅O (305.1276); gef. 305.1277 (MS).

5-(5'-Isopropoxy-bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-yl-azo)-1H-imidazol-4-carbonitril (*rac.* **3c**). Nach Methode 1: 714 mg (6 mmol) 4-Diazo-4H-imidazol-5-carbonitril (**2**) [hergestellt aus 864 mg (6 mmol) 5(4)-Amino-1H-imidazol-4(5)-carbonitril-Hydrochlorid durch Diazotierung]; 1.2 g (6 mmol) 2-Isopropoxy-1,6-methano[10]annulen[8] (**1c**); aus Dichlormethan dunkelrote Kristalle. Ausb.: 1.35 g (71%). Schmp.: 188 °C Zers. (CH₂Cl₂). IR (KBr): 3422 cm⁻¹ (w, NH), 2240 (s, C≡N), 1260 (s, C–O), 1189 (s, C–O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 224 nm (4.233), 254 (4.057), 356 (3.919). ¹H-NMR (250.13 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -0.47 (d, ²J = 10.5 Hz, 1 H, 11'-H_a), 0.80 (d, ²J = 10.5 Hz, 1 H, 11'-H_s), 1.15 (d, ³J = 6.0 Hz, 3 H, 13'-H), 1.54 (d, ³J = 6.0 Hz, 3 H, 14'-H), 3.15 (br. s., NH), 4.81 (h, ³J = 6.0 Hz, 1 H, 12'-H), 6.71 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.26–7.53 (m, ³J = 8 Hz, ³J = 10 Hz, 2 H, 8',9'-H), 7.62 (d, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, 7'-H), 7.81 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 3'-H), 7.93 (s, 1 H, 2-H), 8.17 (d, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, 10'-H). ¹³C-NMR (69.89 MHz, CDCl₃): δ = 21.79 (q, C-13'), 22.50 (q, C-14'), 33.66 (dd, C-11'), 65.88 (s, C-4), 74.15 (d, C-12'), 106.51 (d, C-4'), 110.57 (s, C-6'), 111.58 (s, C-1'), 114.27 (s, C-6), 126.24 (d, C-9'), 127.81 (d, C-8'), 128.30 (d, C-2), 132.67 (d, C-7'), 135.56 (d, C-3'), 136.66 (d, C-3'), 148.22 (s, C-2'), 150.38 (s, C-5), 163.41 (s, C-5'). MS (100 eV, 142 °C): *m/z* (%) = 320 (4) [M⁺ + 1], 319 (25) [M⁺]. C₁₈H₁₇N₅O (319.37). Ber. C 67.69, H 5.40, N 21.93; gef. C 67.51, H 5.62, N 21.97. C₁₈H₁₇N₅O (319.1432); gef. 319.1432 (MS).

5-(5'-Methoxy-bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-yl-azo)-1H-pyrazol-4-carbonitril (*rac.* **5a**). Nach Methode 1: 238 mg (2 mmol) 3-Diazo-3H-pyrazol-4-carbonitril (**4**) [3 a-c] [hergestellt aus 216 mg (2 mmol) 5-Amino-1H-pyrazol-4-carbonitril durch Diazotierung]; 344 mg (2 mmol) **1a** [6]; aus Dichlormethan rote Nadeln. Ausb.: 245 mg (42.1%). Schmp.: 176–178 °C (CH₂Cl₂). IR (KBr): 3242 cm⁻¹ (m, NH), 2228 (s, C≡N), 1260 (s, C–O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 225 nm (4.240), 264 (4.045), 366 (3.918). ¹H-NMR (250.13 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -0.48 (d, ²J = 10.0 Hz, 1 H, 11'-H_a), 0.78 (d, ²J = 10.0 Hz, 1 H, 11'-H_s), 3.54 (br. s, 1 H, NH, mit H₂O von Aceton-*d*₆), 4.00 (s, 3 H, 12'-H), 6.68 (d, ³J = 10.5 Hz, 1 H, 4'-H), 7.27–7.52 (m, ³J = 10.0 Hz, 2 H, 8',9'-H), 7.62 (d, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, 7'-H), 7.87 (d, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 3'-H), 8.18 (d, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, 10'-H), 8.42 (s, 1 H, 3-H). MS (100 eV, 133 °C): *m/z* (%) = 291 (57) [M⁺ + 1], 290 (4) [M⁺ - 1]. C₁₆H₁₃N₅O · 0.1 H₂O (293.11).

Ber. C 65.56, H 4.54, N 23.89; gef. C 65.69, H 4.44, N 23.81. $C_{16}H_{13}N_5O_1$ (291.1119); gef. 291.1120 (MS).

5-(5'-Isopropoxy-bicyclo[4.4.1]undeca-1',3',5',7',9'-pentaen-yl-azo)-1H-pyrazol-4-carbonitril (*rac.* **5c**). Nach Methode 1: 595 mg (5 mmol) 3-Diazo-3H-pyrazol-4-carbonitril (**4**) [hergestellt aus 540 mg (5 mmol) 5-Amino-1H-pyrazol-4-carbonitril durch Diazotierung], 1.0 g (5 mmol) **1c**[8], aus Dichlormethan rote Kristalle. Ausb.: 560 mg (35.1%). Schmp.: 110 °C (*Et*₂O). IR (KBr): 3 210 cm⁻¹ (m, NH), 2 228 (s, C≡N), 1 260 (s, C-O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 232 nm (4.175), 313 (3.856), 422 (3.889). ¹H-NMR (250.13 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -0.47 (d, ²J = 9.9 Hz, 1 H, 11'-H_a), 0.74 (d, ²J = 9.9 Hz, 1 H, 11'-H_b), 1.15 (d, ³J = 7.2 Hz, 3 H, 13'-H), 1.56 (d, ³J = 7.2 Hz, 3 H, 14'-H), 2.83 (br. s, NH), 4.82 (h, ³J = 7.2 Hz, 3 H, 12'-HI), 6.75 (d, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 4'-H), 7.26–7.52 (m, ³J = 9.0 Hz, 2 H, 8',9'-H), 7.65 (br. d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, 7'-H), 7.88 (d, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 3'-H), 8.23 (br. d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, 10'-H), 8.45 (br. s, 1 H, 3-H). MS (100 eV, 135 °C): *m/z* (%) = 319 (17) [*M*⁺], 276 (100) [*M*⁺ - C₃H₇]. $C_{18}H_{17}N_5O_1 \cdot 0.2 H_2O$ (322.97). Ber. C 66.94, H 5.43, N 21.70; gef. C 66.68, H 5.47, N 22.05.

Methode 2

5-(2'-Naphthalenyloxy)azo-3-(2'-hydroxyethoxy)-4-methoxycarbonyl-1H-pyrazol (*rac.* **8a**). Zu einer Lösung von 1.06 g (5 mmol) 5-Diazo-3-(2'-hydroxyethoxy)-4-methoxy-carbonyl-5H-pyrazol (**6a**) [hergestellt aus 1.0 g (5 mmol) 5-Amino-3-(2'-hydroxyethoxy)-4-methoxycarbonyl-1H-pyrazol durch Diazotierung] in 250 ml Dichlormethan werden unter Rühren bei 20 °C 720 mg (5 mmol) festes β-Naphthol (**7**) gegeben, wobei sich die Lösung sofort rot färbt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, danach im Eisbad gekühlt und anschließend der rote Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Trocknen des Rohprodukts bei 40 °C/14 Torr; kirschrote Nadeln. Ausb.: 844,5 mg (47,4%). Schmp.: 180 °C (*MeOH*). IR (KBr): 3 428 cm⁻¹ (m, NH, OH), 1 710 (s, C=O, Ester), 1 700 (s, C=O, Ester), 1 210 (s, C-O). UV/VIS (CH₃CN): max (lg ε) = 224 nm (4.470), 292 (3.882), 473 (4.177). ¹H-NMR (250.13 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 3.78 (t, ³J = 10.0 Hz, 2 H, 9-H), 3.83 (s, 3 H, 7-H), 4.29 (t, ³J = 10.0 Hz, 2 H, 8-H), 6.66 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H, 3'-H), 7.43–7.60 (m, 2 H, 6',7'-H), 7.66 (d, ³J = 7.0 Hz, 1 H, 4'-H), 7.88 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H, 5'-H), 8.67 (d, ³J = 7.0 Hz, 1 H, 8'-H). ¹³C-NMR (62.89 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 50.93 (q, C-7, -OCH₃), 56.02 (t, C-9), 70.01 (t, C-8), 85.26 (s, C-4), 123.42 (d, C-3'), 125.98 (d, C-6'), 127.67 (d, C-7'), 128.45 (s, C-4'a), 129.15 (d, C-5'), 129.52 (d, C-8'), 131.48 (s, C-8'a), 132.25 (s, C-1'), 143.37 (d, C-4'), 145.39 (s, C-5), 160.77 (s, C-3), 162.03 (s, C-2'), 179.07 (s, C-6). MS (100 eV, 165 °C): *m/z* (%) = 357 (18) [*M*⁺ + 1], 356 (100) [*M*⁺]. $C_{17}H_{16}N_4O_5 \cdot 0.1 H_2O$ (358.14). Ber. C 57.01, H 4.56, N 15.64; gef. C 56.85, H 4.50, N 15.52. $C_{17}H_{16}N_4O_5$ (356.1120); gef. 356.1119 (MS).

5-(2'-Naphthalenyloxy)azo-4-ethoxycarbonyl-3-(2'-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol (*rac.* **8b**). Nach Methode 2: 1.13 g (5 mmol) **6b** [aus 1.08 g (5 mmol) 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-3-(2'-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol [4a + b] durch Diazotierung]; 720 mg **7**; aus Ethanol umkristallisiert, nach Trocknen bei 40 °C/14 Torr hellrote Nadeln. Ausb.: 1.24 g (67%). Schmp.: 176 °C (*EtOH*). IR (KBr): 1 720 cm⁻¹ (s, C=O, Ester), 1 200 (s, C-O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 224 nm (4.503), 293 (3.866), 472 (4.204). Fluoreszenz (0.1 *N* ethan. KOH): *c* = 0.074 mg/ml Einstrahlung: λ_{Ex} = 321 nm (25 °C); Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 515 nm. ¹H-NMR (250.13 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 1.39 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, 8-H), 3.75 (t, ³J_{9,10} = 5.0 Hz, 2 H, 10-H), 4.25 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, 9-H), 4.31 (q, ³J = 7.0 Hz, 3 H, 7-H), 6.70 (d, ³J = 9.1 Hz, 1 H, 3'-H), 7.44–7.62 (m, 2 H, 6',7'-H), 7.71 (br. d, ³J = 7.0 Hz, 1 H, 4'-H), 7.93 (d, ³J = 9.5 Hz, 1 H, 5'-H), 8.70 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H, 8'-H), 13.00 (br. s, 1 H, -OH/-NH), 15.71 (br. s, 1 H, -OH/-NH). ¹³C-NMR (62.89 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 14.38 (t, C-8), 59.29 (q, C-7), 59.58 (t, C-10), 70.00 (t, C-9), 85.47 (s, C-4), 123.42 (d, C-3'), 125.92 (d, C-6'), 127.64 (d, C-7'), 128.42 (s, C-4'a), 129.09 (d, C-5'), 129.49 (d, C-8'), 131.39 (s, C-8'a), 132.23 (s, C-1'), 143.34 (d, C-4'), 145.09 (s, C-5), 161.00 (s, C-3), 161.38 (s, C-2'), 178.94 (s, C-6). MS (100 eV, 161 °C): *m/z* (%) = 371 (21) [*M*⁺ + 1], 370 (100) [*M*⁺]. $C_{18}H_{18}N_4O_5$ (370.36). Ber. C 58.37, H 4.90, N 15.13; gef. C 58.22, H 5.06, N 15.14. $C_{18}H_{18}N_4O_5$ (370.1277); gef. 370.1276 (MS).

5-(2'-Naphthalenylloxy)azo-4-ethoxycarbonyl-1H-pyrazol (*rac.* **8c**). Nach Methode 2: 830 mg (5 mmol) **6c** [776 mg (5 mmol) 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-1H-pyrazol[5a + b]] 720 mg (5 mmol) **7**; aus Ethanol umkristallisiert; nach Trocknen bei 30 °C/14 Torr, rote Nadeln. Ausb.: 1.33 g (86%). Schmp.: 176 °C (*EtOH*). IR (KBr): 1725 cm^{-1} (s, C=O), 1715 (s, C=O, Ester). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 221 nm (4.512), 244 (4.248), 286 (3.993), 462 (4.131). $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 1.42 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, 8-H), 4.37 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, 7-H), 6.74 (d, 3J = 9.1 Hz, 1 H, 3'-H), 7.45–7.63 (m, 2 H, 6',7'-H), 7.71 (d, 3J = 7.0 Hz, 1 H, 4'-H), 7.91 (d, 3J = 9.5 Hz, 1 H, 5'-H), 8.68 (d, 3J = 9.5 Hz, 1 H, 8'-H), 8.88 (s, 1 H, 3-H), 13.79 (br. s, 1 H, OH/NH), 15.86 (s, 1 H, OH/NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (69.89 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 14.67 (t, C-8), 60.96 (q, C-7), 106.13 (s, C-4), 123.23 (d, C-3'), 126.13 (d, C-6'), 127.39 (d, C-7'), 128.87 (s, C-4'a), 129.35 (d, C-5'), 129.67 (d, 1 C, C-8'), 132.09 (s, C-8'a), 135.48 (s, C-1'), 142.94 (d, C-4'), 145.45 (s, C-5), 161.94 (s, C-3), 162.58 (s, C-2'), 178.06 (s, C-6). MS (100 eV, 133 °C): m/z (%) = 311 (12) [$M^+ + 1$], 310 (100) [M^+]. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ (310.31). Ber. C 61.93, H 4.54, N 18.06; gef. C 62.22, H 4.64, N 18.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ (310.1066); gef. 310.1067 (MS).

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(4-ethoxycarbonyl-3-(2'-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol-5-yl)hydrazon (*rac.* **9**). Nach Methode 2: 1.13 g (5 mmol) 5-Diazo-4-ethoxycarbonyl-3-(2'-hydroxyethoxy)-5H-pyrazol (**6b**) [hergestellt aus 1.075 g (5 mmol) 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-3-(2'-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol [4a + b] durch Diazotierung] 0.86 g (5 mmol) **1a**[6]; aus Ethanol/Ethylacetat (1:1) gelbe Kristalle. Ausb.: 1.17 g (61%). Schmp.: 195 °C Zers. (*EtOH*/Ethylacetat 1:1). IR (KBr): 3500 cm^{-1} (m, OH), 1690 (s, C=O), 1605 (s, C=O), 1080 (s, C–O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 214 nm (4.218), 248 (4.012), 388 (4.044). $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 (d, 2J = 10.5 Hz, 1 H, 11-H_a), 1.41 (t, 3J = 6.0 Hz, 3 H, 8'-H), 3.58 (d, 2J = 10.5 Hz, 1 H, 11-H_b), 4.38 (t, 3J = Hz, 2 H, 9'-H), 4.45 (q, 3J = Hz, 2 H, 7'-H), 4.81 (t, 1 H, OH), 6.16 (d, 3J = 11.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.81 (d, 3J = 11.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.93 (d, 3J = 7.5 Hz, 1 H, 10-H), 7.18–7.24 (m, 3 H, 7, 8, 9-H), 10.68 (s, 1 H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 14.64 (t, C-8'), 32.21 (dd, C-11), 59.00 (q, C-7'), 59.33 (t, C-10'), 70.00 (t, C-9'), 81.76 (s, C-4'), 108.58 (s, C-1), 115.93 (s, C-6), 122.51 (d, C-4), 125.76 (d, C-3), 130.76 (d, C-8), 131.72 (d, C-9), 141.89 (d, C-7), 144.51 (s, C-5'), 147.72 (s, C-2), 163.10 (s, C-3'), 190.85 (s, C-6'), 193.22 (s, C-5). MS (100 eV, 193 °C): m/z (%) = 384 (73) [M^+]. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ (386.19). Ber. C 59.09, H 5.27, N 14.50; gef. C 57.93, H 5.25, N 14.39. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$ (384.1434); gef. 384.1435 (MS). $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$ (324.1222); gef. 324.1222 (MS).

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(2,4-dinitrophenylhydrazon)-5-[4-ethoxycarbonyl-3-10.68(2'-hydroxyethoxy)-1H-pyrazol-5-yl]hydrazon (*rac.* **11**). Zu einer Lösung von 0.11 g (0.28 mmol) **9** in 50 ml 95proz. Ethanol gibt man eine Lösung von 0.43 g (2.15 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**10**) in 10.8 ml 96 proz. Ethanol, 3.2 ml H_2O und 2.15 ml 96proz. Schwefelsäure. Die Reaktionslösung wird sofort rot, sie wird 30 min unter schwachem Sieden erhitzt. Nach Abkühlen fallen tiefdunkelrote Kristalle aus, welche abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen werden. Aus.: 0.115 g (72%). Schmp.: 258–260 °C (Zers.). IR (KBr): 3440 cm^{-1} (w, NH), 1715 (s, C=O), 1595 (s, N=O), 1335 (s, N=O), 1310 (s, N=O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 216 nm (4.349), 254 sh (4.048), 430 (4.416). $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 1.03 (d, 2J = 11.7 Hz, 1 H, 11-H_a), 1.27 (t, 3J = 8.0 Hz, 3 H, 8'-H), 3.33 (br. d, 2J = 11.7 Hz, 11-H₂), 3.69 (t, 3J = 5.0 Hz, 2 H, 10'-H), 4.13–4.24 (q, t, 4 H, 7',9'-H), 4.80 (t, 1 H, OH), 6.34 (ps. s, 2 H, 3, 4-H), 6.95 (ps. s, 1 H, 10-H), 7.11 (ps. s, 1 H, 7-H), 7.30 (t, 3J = 1.4 Hz, 2 H, 8, 9-H), 7.98 (d, 3J = 4.3 Hz, 1 H, 6''-H), 8.39 (dd, 3J = 1.4 Hz, 3J = 4.8 Hz, 1 H, 5''-H), 8.88 (d, 3J = 1.4 Hz, 1 H, 3''-H), 10.35 (s, 1 H, NH-Pyrazol), 12.12 (s, 1 H, NH-Hydrazon), 12.15 (s, 1 H, NH-Hydrazon). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 14.33 (C-8'), 33.66 (C-11), 59.14 (C-7'), 59.25 (C-10'), 69.41 (C-9'), 81.23 (C-4'), 113.72 (C-1), 114.16 (C-6), 116.16 (C-4), 122.02 (C-3), 122.64 (C-8/C-9), 122.89 (C-8/C-9), 126.99 (C-5''/C-6''), 129.89 (C-5''/C-6''), 130.02 (2 C, C-2'',4''), 130.29 (C-3''), 131.23 (C-7/C-10), 131.79 (C-7/C-10), 137.73 (C-1''), 143.58 (C-2), 144.82 (C-5), 146.98 (C-5'), 150.65 (C-3'), 162.75 (C-6'). MS (100 eV, 222 °C): m/z (%) = 564 (3) [M^+]. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_8 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ (568.12). Ber. C 52.85, H 4.32, N 19.72; gef. C 52.67, H 4.21, N 19.81. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_8$ (564.1717); gef. 564.1715 (MS).

Methode 3

3-Cyano-12-methoxy-6,11-methanocyclodeca[g]-imidazo-5[5,1-c][1,2,4]triazin (rac. 12a). In 72 ml 1,4-Dioxan werden 123 mg (0.54 mmol) *DDQ* (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon) und 103.5 mg (0.36 mmol) **3a** gelöst. Die Lösung wird bei 20 °C 30 min lang intensiv gerührt und danach 40 min mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Rückstand über Kieselgel (28 × 2 cm) und Dichlormethan chromatographiert; Umkristallisation aus Dichlormethan orange Nadeln. Ausb.: 62.42 mg (60.0%). Schmp.: 250 °C Zers. (CH₂Cl₂). IR (KBr): 2238 cm⁻¹ (s, C≡N), 1260 (s, C-O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 251 nm (4.455), 313 (4.301), 452 (4.082). Fluoreszenz (CH₃CN): Einstrahlung: λ_{Ex} = 468 nm. Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 526 nm. ¹H-NMR (250.13 MHz, DMSO-*d*₆): δ = -0.24 (d, ²J = 10.0 Hz, 1 H, 15-H_a), 1.13 (br. d., ²J = 10.0 Hz, 1 H, 15-H_s), 4.11 (s, 3 H, 16-H), 6.99 (s, 1 H, 13-H), 7.36–7.62 (m, ³J = 8.0 Hz, 3 H, 8, 9, 10-H), 8.08 (br. d., ³J = 8.0 Hz, 1 H, 7-H), 9.52 (s, 1 H, 1-H). ¹³C-NMR (62.89 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 29.65 (dd, 1 C, C-15), 58.68 (q, 1 C, C-16), 90.67 (d, C-13), 102.48 (s, C-6), 103.48 (s, C-11), 105.73 (s, C-3), 114.51 (s, C-17), 124.17 (s, C-13 a), 125.78 (d, C-8), 126.22 (d, C-9), 128.38 (d, 2 C, C-1, 10), 130.92 (d, C-7), 136.21 (s, 1 C, C-5 a), 142.90 (s, 1 C, C-3 a), 167.76 (s, C-12). MS (100 eV, 188 °C): *m/z* (%) = 290 (14) [*M*⁺ + 1], 289 (100) [*M*⁺], 274 (29) [*M*⁺ - CH₃] · C₁₆H₁₁N₅O₁ (289.296). Ber. C 66.48, H 3.84, N 24.23; gef. C 66.34, H 3.95, N 24.22. C₁₆H₁₁N₅O₁ (289.0964) (MS).

3-Cyano-12-ethoxy-6,11-methanocyclodeca[g]imidazo-[5,1-c]-[1,2,4]triazin (rac. 12b). Nach Methode 3: 340.5 mg (1.5 mmol) *DDQ* in 220 ml 1,4-Dioxan und 305 mg (1 mmol) **3b**; aus Dichlormethan orange fluoreszierende Nadeln. Ausb.: 0.17 g (56.5%). Schmp.: 235 °C Zers. (CH₂Cl₂). IR (KBr): 2228 cm⁻¹ (s, C≡N), 1268 (s, C-O), 1165 (s, C-O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 250 nm (4.466), 313 (4.313), 452 (4.119). Fluoreszenz (CH₃CN): Einstrahlung: λ_{Ex} = 430 nm. Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 527 nm. ¹H-NMR (250.13 MHz, CDCl₃): δ = -0.16 (d, ²J = 9.9 Hz, 1 H, 15-H_a), 0.98 (d, ²J = 9.9 Hz, 1 H, 15-H_s), 1.57 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, 17-H), 4.02–4.15 (m, ²J = 7.0 Hz, 1 H, 16-H_a), 4.47–4.60 (m, ²J = 7.0 Hz, 1 H, 16-H_b), 6.44 (s, 1 H, 13-H), 7.36–7.64 (m, 3 H, 8, 9, 10-H), 8.23 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H, 7-H), 8.47 (s, 1 H, 1-H). ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 14.53 (q, C-17), 30.81 (dd, C-15), 67.32 (t, C-16), 89.12 (d, C-13), 104.62 (s, C-6), 108.25 (s, 2 C, C-11, 3), 113.53 (s, C-19), 123.18 (s, C-13 a), 124.89 (d, C-8), 126.36 (d, C-9), 127.51 (d, C-10), 128.80 (d, C-1), 131.72 (d, C-7), 137.30 (s, C-5 a), 142.82 (s, C-3 a), 168.19 (s, C-12). MS (100 eV, 179 °C): *m/z* (%) = 304 (20) [*M*⁺ + 1], 303 (100) [*M*⁺], 275 (79) [*M*⁺ - C₂H₄]. C₁₇H₁₃N₅O₁ (303.323). Ber. C 67.32, H 4.32, N 23.09; gef. C 67.15, H 4.32, N 23.31. C₁₇H₁₃N₅O₁ (303.11201); gef. 303.1120 (MS).

3-Cyano-12-isopropoxy-6,11-methanocyclodeca[g]imidazo[5,1-c][1,2,4]triazin (rac. 12c). Nach Methode 3: 417 mg (1.85 mmol) *DDQ* in 250 ml 1,4-Dioxan und 391 mg (1.23 mmol) **3c**; aus Dichlormethan orange fluoreszierende Nadeln. Ausb.: 200 mg (51.3%). Schmp.: 220 °C (CH₂Cl₂). IR (KBr): 2238 cm⁻¹ (s, C≡N), 1261 (s, C-O). UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 247 nm (4.947), 290 (4.151). Fluoreszenz (CH₃CN): Einstrahlung: λ_{Ex} = 464 nm. Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 526 nm. ¹H-NMR (250.13 MHz, CDCl₃): δ = -0.08 (d, ²J = 10.0 Hz, 1 H, 15-H_a), 0.97 (d, ²J = 10.0 Hz, 1 H, 15-H_s), 1.29 (t, ³J = 6.0 Hz, 3 H, 17-H, CH₃), 1.67 (t, ³J = 6.0 Hz, 3 H, 18-H, CH₃), 4.85 (q, ³J = 6.0 Hz, 1 H, 16-H), 6.51 (s, 1 H, 13-H), 7.35–7.65 (m, 3 H, 8, 9, 10-H), 8.26 (d, ³J = 7.5 Hz, 7-H), 8.47 (s, 1 H, 1-H). ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 21.68 (q, C-17), 22.37 (q, C-18), 30.91 (dd, C-15), 75.39 (d, C-16), 90.28 (d, C-13), 105.93 (s, C-6), 107.19 (d, C-11), 108.59 (s, C-3), 113.55 (s, C-19), 123.06 (s, C-13 a), 124.83 (d, C-8), 126.41 (d, C-9), 127.66 (d, C-10), 128.65 (d, C-1), 131.84 (s, C-5 a), 142.57 (s, C-3 a), 167.38 (s, C-12). MS (100 eV, 210 °C): *m/z* (%) = 318 (7) [*M*⁺ + 1], 317 (36) [*M*⁺], 275 (100) [*M*⁺ - C₃H₆]. C₁₈H₁₅N₅O₁ · ½H₂O (326.36). Ber. C 66.25, H 4.94, N 21.45; gef. C 66.19, H 4.67, N 21.27. C₁₈H₁₅N₅O₁ (317.1276); gef. 317.1276 (MS).

Methode 4

4-(2'-Hydroxyethoxy-3-methoxycarbonylnaphtho-[2,1-c]-pyrazolo[5,1-e][1,2,4]triazin (rac. 13a). Zu einer Lösung von 0.48 g (1.35 mmol) **8a** in 50 ml Ethanol tropft man 1.4 ml konz. Salzsäure und

erhitzt 3 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen; Umkristallisation aus Methanol gelb-orange Nadeln. Ausb.: 0.39 g (85.2%). Schmp.: 223 °C (*MeOH*). IR(KBr): 3540 (m, OH) cm^{-1} , 1700 (s, C=O), 1170 (s, C-O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.504), 256 (4.598), 273 (4.430), 350 (3.989), 413 (3.828). Fluoreszenz (CH_3CN): Einstrahlung: λ_{Ex} = 419 nm. Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 503 nm. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 3.86 (s, 3 H, 14-H), 3.91 (t, 3J = 5.0 Hz, 2 H, 16-H), 4.62 (t, 3J = 5.0 Hz, 2 H, 15-H), 5.00 (t, 3J = 5.5 Hz, 1 H, OH), 7.85–8.04 (m, 2 H, 10, 11-H), 8.26 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, 9-H), 8.37 (d, 3J = 9.0 Hz, 1 H, 8-H), 8.64 (d, 3J = 9.0 Hz, 1 H, 7-H), 9.37 (d, 3J = 8.0 Hz, 12-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, *DMSO-d*₆): δ = 51.22 (q, C-14), 59.14 (t, C-16), 71.60 (t, C-15), 88.68 (s, C-3), 112.24 (d, C-7), 122.36 (d, C-11), 123.47 (s, C-6 a), 128.90 (s, C-8 a), 129.34 (d, C-9), 130.27 (d, C-12), 130.66 (s, C-12 a), 135.46 (s, C-12 b), 138.91 (d, C-8), 146.10 (s, C-2 a), 161.18 (s, C-4), 165.33 (s, C-13). MS (100 eV, 174 °C): m/z (%) = 340 (2) [$M^+ + 2$], 339 (20) [$M^+ + 1$], 338 (100) [M^+]. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (338.32). Ber. C 60.35, H 4.17, N 16.56; gef. C 60.24, H 4.03, N 16.68. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (338.1015); gef. 338.1016 (MS).

3-Ethoxycarbonyl-4-(2'-hydroxyethoxy)naphtho[2,1-c]pyrazolo-5[5,1-e][1,2,4]triazin (rac. 13b). Nach Methode 4: 0.5 g (1.35 mmol) **8b**; 1.5 ml konz. Salzsäure; aus Ethanol hellgelbe Nadeln. Ausb.: 0.3 g (63.1%). Schmp.: 208 °C (*EtOH*). IR(KBr): 3490 cm^{-1} (m, OH), 1680 (s, C=O), 1175 (s, C-O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 207 nm (4.515), 220 sh (4.585), 274 sh (4.398), 350 (3.982), 414 (3.812). Fluoreszenz (95 proz. *EtOH*): Einstrahlung: λ_{Ex} = 420 nm. Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 513 nm. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.52 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, 15-H), 4.12 (t, 3J = 4.5 Hz, 2 H, 17-H), 4.56 (q, 3J = 7.0 Hz, 2 H, 14-H), 4.71 (t, 3J = 4.5 Hz, 2 H, 16-H), 7.64–7.97 (m, 4 H, 8, 9, 10, 11-H), 8.19–8.29 (m, 2 H, 7, 12-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 14.70 (q, C-15), 60.93 (t, C-14), 61.09 (t, C-17), 72.34 (t, C-16), 90.21 (s, C-3), 111.90 (d, C-7), 123.32 (s, C-6 a), 123.33 (d, C-11), 128.63 (d, C-10), 128.83 (d, C-9), 129.66 (s, C-8 a), 130.23 (d, C-12), 130.89 (s, C-12 a), 135.85 (s, C-12 b), 138.50 (d, C-8), 145.98 (s, C-2 a), 162.15 (s, C-4), 166.24 (s, C-13). MS (100 eV, 162 °C): m/z (%) = 354 (2) [$M^+ + 2$], 353 (21) [$M^+ + 1$], 352 (100) [M^+]. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (352.35). Ber. C 61.36, H 4.58, N 15.90; gef. C 61.20, H 4.78, N 15.80; $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (352.1171); gef. 352.1173 (MS).

3-Ethoxycarbonylnaphtho[2,1-c]pyrazolo[5,1-e][1,2,4]triazin (rac. 13c). Nach Methode 4: 0.62 g (2 mmol) **8c**; 1.5 ml konz. Salzsäure; aus Ethanol gelbe Nadeln. Ausb.: 0.57 g (98%). Schmp.: 195–197 °C (*EtOH*). IR (KBr): 1708 cm^{-1} (s, C=O), 1115 (s, C-O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 214 nm (4.456), 246 (4.641), 275 (4.263), 292 sh (4.129), 346 (3.884), 400 (3.997). Fluoreszenz (CHCl_3): Einstrahlung: λ_{Ex} = 433 nm. Fluoreszenzemission: λ_{Em} = 545 nm. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.53 (t, 3J = 7.9 Hz, 3 H, 15-H), 4.58 (q, 3J = 7.9 Hz, 2 H, 14-H), 7.78–7.97 (m, 2 H, 10, 11-H), 8.05 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, 9-H), 8.42 (d, 3J = 9.5 Hz, 1 H, 8-H), 8.52 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H, 7-H), 8.75 (s, 1 H, 4-H), 9.59 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, 12-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.71 (t, C-15), 61.38 (q, C-14), 107.48 (s, C-3), 112.61 (d, C-7), 123.99 (d, C-11), 124.57 (s, C-6 a), 129.12 (d, C-10), 129.34 (d, C-9), 130.09 (s, C-8 a), 130.60 (d, C-12), 131.99 (s, C-12 a), 135.82 (s, C-12 b), 138.88 (d, C-8), 145.77 (s, C-2 a), 146.89 (d, C-4), 162.19 (s, C-13). MS (100 eV, 114 °C): m/z (%) = 293 (11) [$M^+ + 1$], 292 (71) [M^+]. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ (294.10). Ber. C 65.34, H 4.18, N 19.05; gef. C 65.18, H 4.17, N 19.09. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (292.0961); gef. 292.0961 (MS).

Methode 5

3-Cyano-6,11-methanocyclodeca[g]imidazo[5,1-c]-[1,2,4]triazin (rac. 15). Zu einer Lösung von 476 mg (4 mmol) **2** [hergestellt aus 576 mg (4 mmol) 5(4)-Amino-1*H*-imidazol-4(5)carbonitril-Hydrochlorid [2 a–h] durch Diazotierung] in 250 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 856.8 mg (4 mmol) 3-*tert.*-Butoxy-1,6-methano[10]annulen (**14**)[9 a + b] in 10 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung färbt sich sofort orange, nach 5 min rot. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Rückstand sc gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2 , 45 × 2 cm); aus CH_2Cl_2 orange Kristalle. Ausb.: 663 mg (64.1%). Schmp.: 218 °C Zers. (CH_2Cl_2). IR (KBr): 2240 cm^{-1} (s, C \equiv N). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 253 nm (4.354), 305 (4.178), 412 (3.941). Fluoreszenz (CH_3CN): c = 0.005 mg/ml. Einstrahlung: λ_{Ex} = 425 nm (20 °C) Fluoreszenzemission:

$\lambda_{\text{Em}} = 508 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.07$ (d, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_a), 0.11 (d, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_b), 7.27–7.72 (m, 4 H, 8, 9, 10, 12-H), 8.14 (d, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, 1 H, 13-H), 8.63 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 8.69 (s, 1 H, 1-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 34.76$ (dd, C-15), 104.14 (s, C-6), 110.59 (s, 2 C, C-11), 114.28 (d, C-13), 115.14 (s, C-16), 116.35 (s, C-13 a), 123.45 (s, C-5 a), 129.21 (d, C-8), 129.72 (d, C-9), 129.84 (d, 2 C, C-1, 10), 131.83 (d, C-7), 142.45 (d, C-12). MS (100 eV, 185 °C): m/z (%) = 260 (17) [$M^+ + 1$], 259 (100) [M^+], 258 (13) [$M^+ - 1$]. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5 \cdot 0.2 \text{ H}_2\text{O}$ (262.873). Ber. C 68.54, H 3.60, N 26.64; gef. C 68.69, H 3.71, N 26.10.

3-Cyano-6,11-methanocyclodeca[g]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazin (rac. 16). Nach Methode 5: 357 mg (3 mmol) **4** [hergestellt aus 324 mg (3 mmol) 5-Aminopyrazol-4-carbonitril durch Diazotierung]; 642 mg (3 mmol) **14** [9 a + b]; aus Ether gelbe Kristalle. Ausb.: 388.5 mg (50.0%). Schmp.: 195 °C (Et_2O). IR (KBr): 2228 cm^{-1} (s, C \equiv N). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 262 nm (4.339), 298 (4.292), 403 (3.983). Fluoreszenz (CHCl_3): $C = 0.0125 \text{ mg/ml}$; Einstrahlung: $\lambda_{\text{Ex}} = 468 \text{ nm}$ (20 °C); Fluoreszenzemission: $\lambda_{\text{Em}} = 529 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = -0.19$ (d, $^2J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_a), 0.60 (d, $^2J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_b), 7.52–7.72 (m, 3 H, 8, 9, 10-H), 8.17 (d, $^3J = 11.0 \text{ Hz}$, 1 H, 12-H), 8.33 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, 13-H), 8.46 (d, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 9.08 (s, 1 H, 2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.45$ (dd, C-15), 109.67 (s, C-6), 111.89 (s, C-11), 112.39 (d, C-13), 115.08 (s, 2 C, C-3, 16), 125.22 (s, C-13 a), 127.23 (d, C-8), 129.12 (d, C-9), 129.24 (d, C-10), 131.48 (d, C-7), 142.35 (s, 2 C, C-3 a/5 a), 143.68 (d, C-12), 146.12 (d, C-2). MS (100 eV, 127 °C): m/z (%) = 260 (13) [$M^+ + 1$], 259 (100) [M^+], 258 (29) [$M^+ - 1$]. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5 \cdot 0.2 \text{ H}_2\text{O}$ (262.87). Ber. C 68.54, H 3.60, N 26.64; gef. C 68.52, H 3.67, N 26.51. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5$ (259.0858); gef. 259.0859 (MS).

2-(2'-Hydroxyethoxy)-3-methoxycarbonyl-6,11-methanocyclodeca[g]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin (rac. 17 a). Nach Methode 5: 1.06 g (5 mmol) **6 a** [hergestellt aus 1.0 g (5 mmol) 5-Amino-3-(2'-hydroxyethoxy)-4-methoxycarbonyl-1H-pyrazol durch Diazotierung]; 1.07 g (5 mmol) **14** [9 a + b]; aus Ethanol/Ethylacetat (1 : 1) orange Kristalle. Ausb.: 668.8 (38%). Schmp.: 145 °C (EtOH /Ethylacetat 1 : 1). IR (KBr): 1670 cm^{-1} (s, C=O), 1140 (s, C-O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 250 nm (4.106), 380 (3.733). Fluoreszenz (CH_3CN): $C = 0.0108 \text{ mg/ml}$; Einstrahlung: $\lambda_{\text{Ex}} = 430 \text{ nm}$ (20 °C); Fluoreszenzemission: $\lambda_{\text{Em}} = 518 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = -0.27$ (d, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_a), 0.79 (d, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_b), 3.86 (s, t, $^3J = 4.6 \text{ Hz}$, 5 H, 17, 19-H), 4.57 (t, $^3J = 4.6 \text{ Hz}$, 2 H, 18-H), 4.97 (t, $^3J = 5.3 \text{ Hz}$, 1 H OH, D_2O -Austausch), 7.43–7.61 (m, 3 H, 8, 9, 10-H), 7.89 (d, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 12-H), 8.09 (br. d, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H, 13-H), 8.27 (d, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 34.05$ (dd, C-15), 51.12 (q, C-17), 59.18 (t, C-19), 71.46 (t, C-18), 87.47 (s, C-3), 108.55 (s, C-6), 112.29 (d, C-13), 114.15 (s, C-11), 124.64 (s, C-13 a), 126.77 (d, C-8), 126.85 (d, C-9), 128.77 (d, C-10), 130.69 (d, C-7), 141.31 (s, C-5 a), 143.93 (d, C-12), 145.89 (s, C-3 a), 161.27 (s, C-2), 164.84 (s, C-16). MS (100 eV, 161 °C): m/z (%) = 354 (2) [$M^+ + 2$], 353 (22) [$M^+ + 1$], 352 (100) [M^+]. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (352.35). Ber. C 61.36, H 4.58, N 15.90; gef. C 61.16, H 4.51, N 15.77. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (352.1173); gef. 352.1173 (MS).

3-Ethoxycarbonyl-6,11-methanocyclodeca[g]pyrazolo[5,1-c]-[1,2,4]triazin (rac. 17 c). Nach Methode 5: 830 mg (5 mmol) **9 c** [hergestellt aus 776 mg (5 mmol) 3-Amino-4-ethoxycarbonyl-1H-pyrazol durch Diazotierung]; 1.07 g (5 mmol) **14**; aus Dichlormethan gelborange Kristalle. Ausb.: 0.92 g (60.13%). Schmp.: 160 °C (CH_2Cl_2). IR (KBr): 1704 cm^{-1} (s, C=O), 1230 (s, C-O). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (4.359), 296 (4.263), 396 (3.975). Fluoreszenz (CH_3CN): $c = 0.0135 \text{ mg/ml}$; Einstrahlung: $\lambda_{\text{Ex}} = 440 \text{ nm}$ (20 °C); Fluoreszenzemission: $\lambda_{\text{Em}} = 502 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = -0.23$ (d, $^2J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_a), 0.64 (d, $^2J = 10.5 \text{ Hz}$, 1 H, 15- H_b), 1.41 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, 18-H), 4.44 (q, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H, 17-H), 7.48–7.71 (m, 3 H, 8, 9, 10-H), 8.17 (d, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, 1 H, 12-H), 8.22 (br. d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, 13-H), 8.41 (br. d, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 8.86 (s, 1 H, 2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 14.36$ (t, C-18), 33.87 (dd, C-15), 60.24 (q, C-17), 104.96 (s, C-6), 108.49 (s, C-3), 112.40 (d, C-13), 114.51 (s, C-11), 125.00 (s, C-13 a), 127.33 (d, C-8), 127.57 (d, C-9), 128.84 (d, C-10), 130.76 (d, C-7), 140.74 (s, C-5 a), 143.81 (d, C-12), 144.77 (s, C-3 a), 145.77 (d, C-2), 161.40 (s, C-16). MS (100 eV, 118 °C): m/z (%) = 307 (15) [$M^+ + 1$], 306 (100) [M^+]. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (306.32). Ber. C 66.66, H 4.61, N 18.29; gef. C 66.40, H 4.72, N 18.23. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (306.1116); gef. 306.1116 (MS).

Literatur

- [1] (a) Johmann A. A. (1990) Dissertation. Universität Heidelberg; (b) Jäschke U. (1986) Dissertation. Universität Heidelberg; (c) Neidlein R., Jäschke U. (1988) Chem. Ber. **121**: 1359; (d) Neidlein R., Jäschke U. (1988) Chem. Ber. **121**: 1861
- [2] (a) Montgomery J. A., Thomas H. J. (1972) J. Med. Chem. **15**: 182; (b) Andersen K. E., Pedersen E. B. (1986) Liebigs Ann. Chem.: 1012; (c) Shealy Y. F., O'Dell (1975) C. A. J. Pharm. Sci. **64**: 954; (d) Ajinomoto Co.: Suzuki K., Saito T., Meguro T., Kumashiro I., Takenishi T. (1967) Japan. Pat. 6910 (cl. 16 F. 362), (16. März 1965) [(1968) Chem. Abstr. **68**: 68995 n]; (e) Sen A. K., Ray S. (1976) Indian J. Chem. **B 14**: 346; (f) Ferris J. P., Orgel L. E. (1966) J. Am. Chem. Soc. **88**: 3829; (g) Shuman R. F., Shearin W. E., Tull R. J. (1979) J. Org. Chem. **44**: 4532; (h) Yamada Y., Kumashiro I., Takenishi T. (1968) J. Org. Chem. **33**: 642
- [3] (a) Robins R. K. (1956) J. Am. Chem. Soc. **78**: 784; (b) Ferris J. P., Trimmer R. W. (1976) J. Org. Chem. **41**: 19; (c) Takahashi M., Sugawara N., Yoshimura K. (1977) Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**: 957
- [4] (a) Kikelj D. (1988) Dissertation. Universität Heidelberg; (b) Dornow A., Grabhöfer H. (1958) Chem. Ber. **91**: 1824
- [5] (a) Cheng C. C. (1968) J. Heterocycl. Chem. **5**: 195; (b) Howe R. K., Bolluyt S. C. (1969) J. Org. Chem. **34**: 1713
- [6] Klenk H., Stohrer W.-D., Effenberger F. (1976) Chem. Ber. **109**: 777
- [7] Neidlein R., Jäschke U., Gieren A., Weber G., Hübner T. (1985) Angew. Chem. **97**: 356; (1985) Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**: 346
- [8] Radke C. M. (1983) Dissertation. Universität Heidelberg
- [9] (a) Böll W. A. (1966) Angew. Chem. **78**: 755; (1966) Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**: 733; (b) Schröck W. (1967) Dissertation. Universität Köln
- [10] (a) (1984) Anfärbereagenzien für die Dünnschicht- und Papier-Chromatographie. Merck, Darmstadt, S. 25; (b) Bratton A. C., Marshall Jr. E. K. (1939) J. Biol. Chem. **128**: 537

Eingegangen 24. August 1990. Angenommen 11. Oktober 1990