

**38. Reduktion von 1,2-Bis[(Z)-(2-nitrophenyl)-*NNO*-azoxy]benzol¹⁾:
 Synthese von Cyclotrisazobenzol
 (= (5*E*,6*aZ*,11*E*,12*aZ*,17*E*,18*aZ*)-5,6,11,12,17,18-Hexaazatribenzo[*aei*][1,3,5,7,9,11]cyclododeca-hexaen)**

von Hans Hilpert, Lienhard Hoesch²⁾ und André S. Dreiding*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

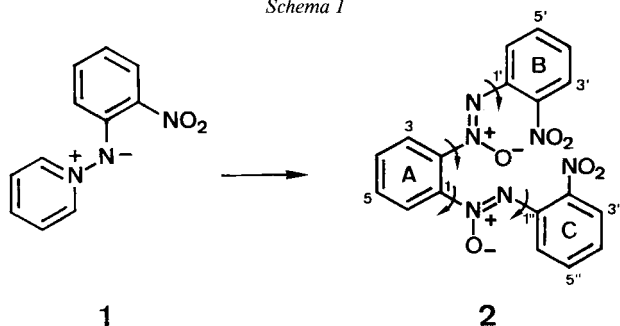
(30.XI.84)

**Reduction of 1,2-Bis[(Z)-(2-nitrophenyl)-*NNO*-azoxy]benzene¹⁾: Synthesis of Cyclotrisazobenzene
 (= (5*E*,6*aZ*,11*E*,12*aZ*,17*E*,18*aZ*)-5,6,11,12,17,18-Hexaazatribenzo[*aei*][1,3,5,7,9,11]cyclododeca-hexaene)**

Na₂S reduction of 1,2-bis[(Z)-(2-nitrophenyl)-*NNO*-azoxy]benzene (**2**) yielded 3 deoxygenated products: the (known) red 2,2'-((*E,E*)-1,2-phenylenbisazo)dianiline (**3**, 23%), the orange 2-[2-((*E*)-2-aminophenylazo)phenyl]-2*H*-benzotriazol (**4**, 55%) and the colorless 2,2'-(1,2-phenylene)di-2*H*-benzotriazol (**5**, 13%). The constitutions of **3–5** and of **6**, the *N*-acetyl derivative of **4**, were deduced from their ¹H-NMR spectra (chemical shifts, couplings, and symmetry properties), and the configurations of **3**, **4**, and **6** at their N,N-double bonds are assumed to be the same as in **2**. Oxidation of **3** with 2 mol-equiv. of Pb(OAc)₄ afforded **5** (47%) and a novel, highly symmetrical macrocycle, called cyclotrisazobenzene (**7**, 24%). The constitution of **7** as a tribenzo-hexaaza[12]annulene and its (*E*)-configuration at the N,N-bonds was confirmed by X-ray analysis. The molecular symmetry expressed by the ¹H-, ¹³C- and ¹⁵N-NMR spectra of **7** reveals a rapid torsional motion around the six N,C bonds. This implies that the N,N-double bonds in the cyclic 12π-electron system (or 24π-electron system if the benzene rings are included) of **7** are highly localized.

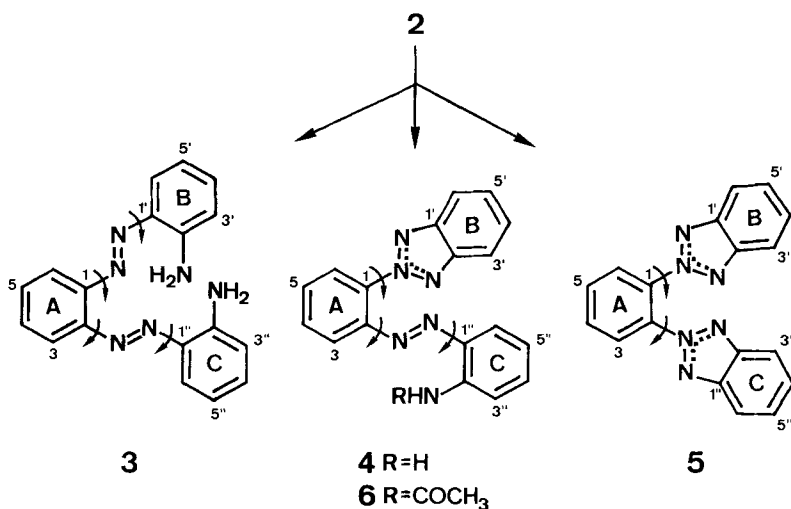
1. Einleitung. – Vor kurzem haben wir mittels Röntgenstrukturanalyse [1] das Produkt der Thermolyse von *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilid (**1**) [2] als 1,2-Bis[(Z)-(2-nitrophenyl)-*NNO*-azoxy]benzol (**2**)¹⁾ identifiziert (*Schema 1*). Bei der vorgängigen Suche nach chemischer Evidenz für diese (in Widerspruch mit der Literatur [2] stehende)

Schema 1



¹⁾ Bei der Benennung von **2** war in [1] irrtümlich der Deskriptor *ONN* anstelle von *NNO* verwendet worden; **2** kann auch als 2,2'-Dinitro-1,1'-[(Z,Z)-1,2-phenylenbis(*ONN*-azoxy)]dibenzol benannt werden.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

Schema 2⁴⁾

Struktur haben wir mit **2** auch einige Reduktionsexperimente ausgeführt und dabei Produkte erhalten, welche von eigenem Interesse sind und deshalb hier separat beschrieben werden.

2. Reduktion von 2 mittels Na₂S. – Sulfid-Ionen sind wirksame Desoxygenierungsmittel von aromatischen Nitro- [3] und Azoxy-Gruppen [4]³⁾. Wir haben deshalb die Nitroazoxy-Verbindung **2** mit Na₂S in siedendem EtOH behandelt und dabei 3 O-freie Produkte unterschiedlichen Reduktionsgrades isoliert, nämlich 23% rote Bisazobenzol-Verbindung **3** (C₁₈H₁₆N₆), 55% orange (Benzotriazolyl)azobenzol-Verbindung **4** (C₁₈H₁₄N₆) und 13% farbloses Bis(benzotriazolyl)benzol **5** (C₁₈H₁₂N₆; Schema 2)⁴⁾. Die Strukturen von **3–5** folgen vor allem aus den ¹H-NMR-Spektren (in der *Tabelle* mit **2** verglichen) und den darin zum Ausdruck kommenden Symmetrieeigenschaften, wobei die Konfiguration der Azo-Gruppierungen in **3** und **4** bzw. **6** (Herstellung s. unten) entsprechend derjenigen der Azoxy-Gruppierung in **2** als (*E*) angenommen wird. Das am weitesten reduzierte Produkt **3** war schon früher aus den Arbeiten von *Zollinger* und *Skrabal et al.* [6] [7] bekannt⁵⁾.

Einige Aspekte der ¹H-NMR-Spektren für **3–5** sind in der *Tabelle* zusammengefasst. Dort, wo die δ -Werte nach [8] durch Standardinkremente berechnet werden konnten, gibt es genügend Übereinstimmung mit den durch Entkopplung festgelegten Nachbarschaftsbeziehungen (s. *Exper. Teil*). Die δ -Werte der Protonen an den beiden (2*H*-Benzotriazol-2-yl)-Gruppen von **5** stimmen mit denen von 2-Methyl-2*H*-benzotriazol [9] gut

³⁾ Aus *o*-Nitroazo- und *o*-Nitroazoxybenzolen sind mit Sulfid-Ionen in einigen Fällen 2-Phenyl-2*H*-benzotriazol-1-oxide erhalten worden [5]. Mit **2** haben wir diese Reaktion nicht beobachtet.

⁴⁾ Die Atomnumerierungen in **4–6** entsprechen nicht ihren systematischen IUPAC-Namen, sondern wurden – im Interesse der spektroskopischen Vergleichbarkeit – derjenigen von **2** und **3** angeglichen. Die Numerierung in **7** ist ebenfalls willkürlich. Systematische Namen im *Exper. Teil*.

⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. P. *Skrabal* vom Technisch-Chemischen Laboratorium, ETH Zürich, für die Überlassung einer Vergleichsprobe von **3**, mit der unsere Probe identisch war.

Tabelle. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **2-S**^{a)}

Verbindung	Protonen des Ringes A			Protonen des Ringes B			Protonen des Ringes C			NH ₂	Ref.
	H-C(3)	H-C(6)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(3')	H-C(6')	H-C(4')	H-C(5')	H-C(6'')	H-C(4'')	H-C(5'')
2	8,15 ^{b)}		7,76 ^{b)}		8,15 ^{c)}	7,43 ^{c)}	7,48 ^{c)}	7,69 ^{c)}	wie Ring B	–	[1]
3	7,52 ^{d)}		7,80 ^{d)}		6,76 ^{c)}	7,92 ^{c)}	7,24 ^{c)}	6,86 ^{c)}	wie Ring B	2mal	
4	8,04 ^{e)}	8,02 ^{f)}	7,63 ^{e)}	7,60 ^{e)}	7,97 ^{d)}		7,47 ^{d)}		6,62 ^{c)}	7,16 ^{c)}	6,80 ^{c)}
5	8,10 ^{d)}		7,76 ^{d)}		7,75 ^{d)}		7,35 ^{d)}		wie Ring B	1mal	

^{a)} Alle Spektren in CDCl_3 ; chemische Verschiebungen δ in ppm, $\text{TMS}_{\text{int}} = 0$, Kopplungskonstanten J in Hz. Zuordnungen wurden z.T. durch Entkopplungen ermittelt (s. *Exper. Teil*). Die Integration eines Signals entsprach der jeweils durch die angegebene Interpretation implizierten Anzahl Protonen. Die Spektren von **2** und **4** wurden bei 360 MHz, die von **3** und **5** bei 200 MHz gemessen.

^{b)} $AA'MM'$ -System, $J_{AM} = 8,0$, $J_{AM'} = 1,3$, $J_{AA'} = 0$, $J_{MM'} = 7,1$ (nach [10] berechnet; in [1] nur Näherungswerte angegeben).

^{c)} $AHQX$ -System⁶⁾, $J_{AQ} = J_{QH} = J_{HX} = 8$, $J_{AH} = J_{QX} = 1,5$.

^{d)} $AA'MM'$ -System, J -Werte, s. *Exper. Teil*.

^{e)} $AHQX$ -System⁶⁾, J -Werte s. *Exper. Teil*.

^{f)} Die Zuordnungen der mit der gleichen Fussnote gekennzeichneten Signale sind austauschbar.

überein. Insbesondere sind aber die ^1H -NMR-Isochronien eine gute Bestätigung für die Strukturen **3–5**, da sie die dynamischen Symmetriemaspekte dieser Moleküle zum Ausdruck bringen. So ist das ^1H -NMR-Spektrum von **3** durch 1 $AA'MM'$ - (Ring A) und 2 isochrone $AHQX$ -Systeme⁶⁾ (Ringe B und C), dasjenige von **4** durch 1 $AA'MM'$ - (Ring B) und 2 anisochrone $AHQX$ -Systeme⁶⁾ (Ringe A und C) und dasjenige von **5** durch 1 $AA'MM'$ - (Ring A) und 2 weitere isochrone $AA'MM'$ -Systeme (Ringe B und C) gekennzeichnet. Diese ^1H -NMR-Spektren zeigen also, dass sich **3–5** wahrscheinlich um die durch Pfeile markierten C,N-Bindungen auf der NMR-Zeitskala rasch drehen.

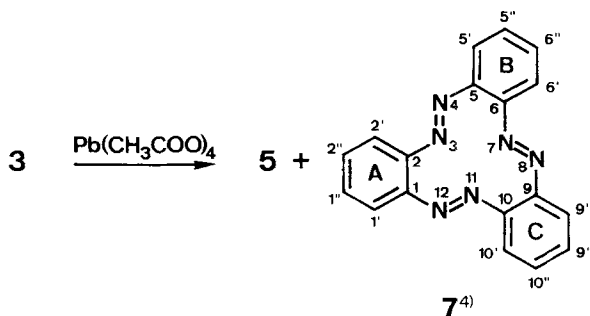
Acetylierung von **4** lieferte ein Monoacetamid **6** mit den erwarteten Spektraleigenschaften (s. *Exper. Teil*). Bei der Oxidation von **4** mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ entstand das schon bei der Reduktion von **2** erhaltene Bis(benzotriazolyl)benzol **5** (75%).

3. Oxidation von 3: Bildung von Cyclotrisazobenzol (7). – Bei der Oxidation der Aminogruppen der Bisazobenzol-Verbindung **3** mit 2 Moläquiv. $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (s. *Schema 3*) entstand dasselbe Bis(benzotriazolyl)benzol **5** (47%), das schon bei der Oxidation von **4** und bei der Reduktion von **2** erhalten worden war. Daneben wurde aus dieser Reaktion von **3** ein zu **5** isomeres (s. MS) Oxidationsprodukt (24%) isoliert, dem wir aufgrund der NMR-Spektren die Struktur des Hexaazatribenzo[*aei*][1,3,5,7,9,11]cyclododecahexaens **7** zuordnen.

Das ^1H -NMR-Spektrum⁴⁾ zeigt nämlich 3 isochrone $AA'MM'$ -Systeme im H-Aryl-Bereich für die gesamthaft 12 Protonen, das ^{13}C -NMR-Spektrum nur 3 Signale im C-Aryl-Bereich (s und 2 *d*) für alle 18 C-Atome, und das ^{15}N -NMR besteht aus nur einer Linie bei +154,7 ppm ((*E*)-Azobenzol +130,1 ppm [11]⁷⁾) für alle 6 N-Atome. Es handelt sich also um 2 H-Signale zu je 6 H's, 3 C-Signale zu je 6 C's und 1 N-Signal zu 6 N's, d. h. es liegt eine sechsfache Äquivalenz der Atome von **7** vor.

Das ^1H -NMR-Spektrum veränderte sich beim Abkühlen der Lösung von **7** nicht; somit liegt **7** entweder bevorzugt in einer hochsymmetrischen Konformation vor, oder es gibt eine rasche Umwandlung zwischen weniger symmetrischen Konformeren. Als Grundsubstanz mit einem neuartigen, symmetrischen Gerüst schlagen wir für **7** anstelle der langen systematischen Bezeichnung (s. *Exper. Teil*) den Trivialnamen 'Cyclotrisazo-

Schema 3

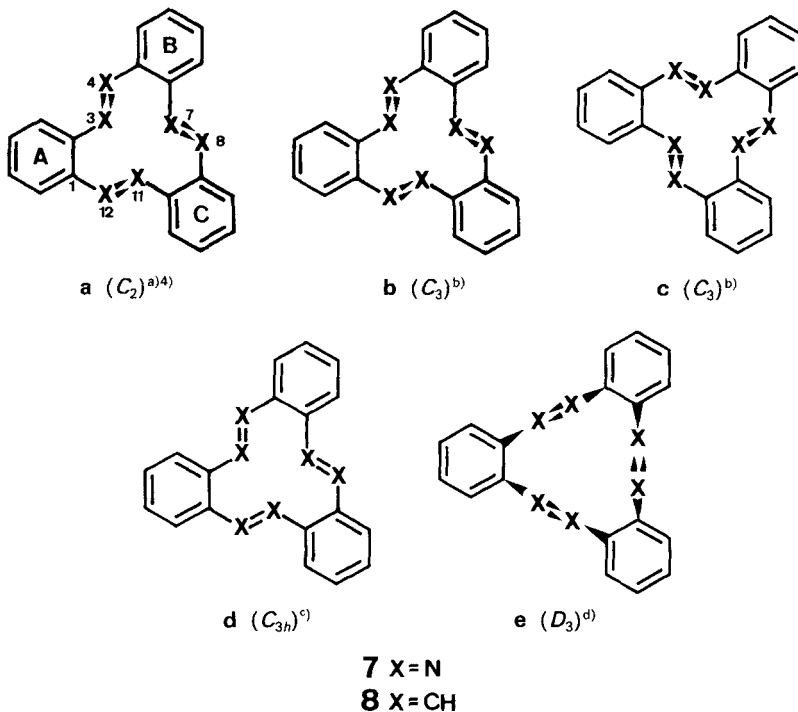


⁶⁾ S. *Exper. Teil*, Kap. 1.

⁷⁾ Die in [11] für die N-Atome angegebene chemische Verschiebung wurde auf externes CH_3NO_2 als Standard umgerechnet.

benzol' vor⁸⁾). Bezüglich seines konjugierten Makrocyclus kann es als ein Tribenzo-hexaaza[12]annulen oder – falls die Benzolringe einbezogen werden – als ein dreifach intern ringgeschlossenes Hexaaza[24]annulen betrachtet werden.

Die Konstitution von Cyclotrisazobenzol (7) und die schon im Ausgangsmaterial teilweise vorgegebene (*E*)-Konfiguration seiner drei Azogruppen wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert [12]. Diese Strukturanalyse zeigt auch, dass 7 im Kristall in einer C_2 -Konformation⁹⁾ 7a vorliegt. Sollte 7a auch die bevorzugte Konformation von 7



- ^{a)} In der C_2 -Konformation liegen die Ebenen der 3 C,X,X,C-Substrukturen weder senkrecht zur mittleren Ebene des Zwölfringes noch koplanar mit den Ebenen der 3 Benzolringe, sondern irgendwo dazwischen, und zwar so, dass nur 2 der Benzolringe (hier Ringe B und C) einander symmetrieäquivalent sind. Es gibt hier 3 bezüglich ihrer Umgebung verschiedene X-Substrukturen.
- ^{b)} In der C_3 -Konformation liegen die Ebenen der 3 C,X,X,C-Substrukturen weder senkrecht zur mittleren Ebene des Zwölfringes noch koplanar mit den Ebenen der 3 Benzolringe, sondern irgendwo dazwischen, und zwar so, dass alle 3 Benzolringe symmetrieäquivalent sind. Es gibt hier 2 bezüglich ihrer Umgebung verschiedene («innere» und «äussere») X-Substrukturen.
- ^{c)} In der C_{3h} -Konformation liegen die Ebenen der 3 C,X,X,C-Substrukturen koplanar zueinander und zu den Ebenen der 3 Benzolringe. Es gibt hier 2 bezüglich ihrer Umgebung verschiedene («innere» und «äussere») X-Substrukturen.
- ^{d)} In der D_3 -Konformation liegen die Ebenen der 3 C,X,X,C-Substrukturen senkrecht zur mittleren Ebene des Zwölfringes. Alle 6 X-Substrukturen sind symmetrieäquivalent.

⁸⁾ Wir danken dem Referee für den Hinweis auf ein weiteres Beispiel eines «Cyclotrisazoaromaten» in der Literatur (Z. J. Allan, J. Podstata, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1941; Z. J. Allan, J. Podstata, J. Jarkovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1969**, 34, 282; P. Skrabal, J. Steiger, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 2915).

⁹⁾ Mit C_2 -Konformation bezeichnen wir eine Atomanordnung nahe bei einer solchen mit C_2 -Symmetrie. Das analoge gilt für C_3 -, C_{3h} - und D_3 -Konformation.

in Lösung sein, dann muss es einen leicht gangbaren Weg geben, der die 3 verschiedenen Typen von N-Atomen äquivalent macht. Inversionen an den N-Atomen kommen dafür nicht in Frage, denn die (*E/Z*)-Konfigurationsumkehr bei Azobenzol benötigt immerhin *ca.* 95 kJ/mol [13]. Viel leichter dürften Torsionsbewegungen um die C,N-Bindungen ablaufen, welche diesen symmetrisierenden Effekt auch bewirken können. Ein solcher Weg wäre im Fall von **7a** das Umklappen der C(6),N(7),N(8),C(9)-Ebene, wobei nicht notwendigerweise die koplanare C_{3h} -Konformation **7d** durchlaufen werden muss, welche durch eine abstossende Wechselwirkung der 3 nach dem Innern des Zwölfringes zeigenden einsamen Elektronenpaare behindert sein könnte. Dieser Weg würde die C_2 -Konformation **7a** in die C_3 -Konformation **7b** umwandeln, wo es 2 Typen von N-Atomen (nach dem Innern oder dem Äusseren des Zwölfringes zeigende) gibt. Deren Lagen könnten nun durch eine einfache (synchronisierte) Wackelbewegung aller 3 C,N,N,C-Ebenen (Torsionsschwingung [14]) gegeneinander ausgetauscht werden. Diese Bewegung wandelt nämlich auf sehr kurzem Weg die C_3 -Konformation **7b** in die dazu spiegelbildliche C_3 -Konformation **7c** um, wobei die D_3 -Konformation **7e** durchlaufen wird. Die vorhandenen Daten erlauben aber nicht auszuschliessen, dass **7** in Lösung bevorzugt in der C_3 -Konformation **7b**, **c** oder gar in der D_3 -Konformation **7e** vorliegt, was unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen in Lösung und im Kristall zugeschrieben werden müsste.

Ähnliche Eigenschaften wie für Cyclotrisazobenzol (**7**) sind von *Staab et al.* [15] für das zu **7** unter den bekannten ähnlichen Systemen am nächsten verwandte¹⁰⁾ Tribenzo[12]annulen **8** gefunden worden. Aus ¹H-NMR- und UV-Daten sowie in Analogie zu [12]Annulen schlossen diese Autoren wie auch *Ege et al.* [14], dass **8** bevorzugt in den zwei sich durch die erwähnte Wackelbewegung ineinander umwandelnden C_3 -Konformationen **8b** und **8c** vorliegt. Die Situation bei **8** ist insofern von derjenigen bei **7** verschieden, dass eine Umwandlung von **a** in **b** bei **8** durch nach innen orientierte H-Atome (statt – wie bei **7** – Elektronenpaare) behindert werden kann.

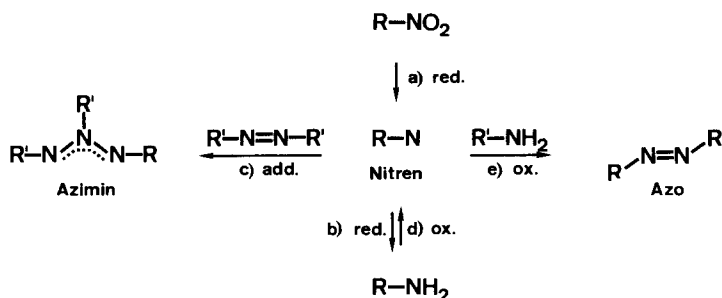
Die in all den konformativen Erwägungen betreffend Cyclotrisazobenzol (**7**) angenommene Stabilität der (*E*)-Konfiguration an den 3 N,N-Bindungen, die leichte Drehbarkeit um die 6 C,N-Bindungen sowie die bevorzugt nicht koplanare Anordnung der Atome des Zwölfringes stehen im Einklang mit der *Hückel*-Regel [17], dass bei [12]Annulenen bzw. [24]Annulenen (d. h. bei $(4n)\pi$ -Systemen) keine wesentliche Delokalisierung vorliegt.

Cyclotrisazobenzol (**7**) könnte als polydentater Ligand für Metallkomplexe von Interesse sein (vgl. [16]).

4. Zu den Bildungswegen von 3–5 und 7. – Bei den in dieser Arbeit besprochenen reduktiven oder oxidativen Reaktionen nehmen wir das vorübergehende Auftreten eines (instabilen) Nitrens an. Dabei spielen die im *Schema 4* allgemein gezeigten Schritte eine Rolle. 1) Reduktiv (S^{2-} , H_2O): a) Entfernung der O-Atome aus einer Nitrogruppe unter Ausbildung eines Nitrens, b) weitere Reduktion des Nitrens zu einer Aminogruppe, c) Addition des Nitrens an eine Azogruppe unter Ausbildung eines Azimins. 2) Oxidativ ($Pb(OAc)_4$): d) Entfernung der H-Atome aus einer Aminogruppe unter Ausbildung desselben Nitrens wie bei a, e) Addition des Nitrens an eine Aminogruppe in oxidieren-

¹⁰⁾ Noch näher verwandt wäre das 3,4,7,8,11,12-Tribenzo-1,5,9-triaza[12]annulen; es ist aber bisher nur als Ni(II)- und Co(III)-Komplex bekannt geworden [16].

Schema 4



dem Medium unter Ausbildung einer Azoverbindung. Alle diese Schritte sind schon früher postuliert worden, und zwar für einzelne Reaktionen unseres *Schemas 4* (allerdings z.T. unter nicht genau unseren Bedingungen und nicht unbedingt für $\text{R}=\text{R}'=\text{Aryl}$). Analoge Fälle zu den Schritten *a* und *b* finden sich in [18], zu Schritt *c* in [19], zu Schritt *d* in [20] und zu Schritt *e* in [21].

Bei der Na_2S -Reduktion von **2** wird das Diamin **3** offenbar durch zweimal die Schritte *a* + *b*, das Bis(benzotriazolyl)benzol **5** durch zweimal die Schritte *a* + *c*, und das Amino-monobenzotriazol **4** durch die nebeneinander ablaufenden Schritte *a* + *b* und *a* + *c* gebildet (s. *Schema 4*). Bei der $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Oxidation von **4** bildet sich **5** durch die Schritte *d* + *c*, bei derjenigen von **3** entsteht **5** durch zweimal die Schritte *d* + *c* und **7** durch die Schritte *d* + *e*. Es wurde vorläufig noch nicht untersucht, wie die offenbar auftretende Konkurrenz zwischen den Schritten *b* (intermolekular) und *c* (intramolekular) sowie zwischen *c* und *e* (beide intramolekular) durch veränderte Reaktionsbedingungen gesteuert werden könnte.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und Dr. R. Hollenstein für das ^{15}N -NMR-Spektrum.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* S. [22]. Bei der Beschreibung der ^1H -NMR-Spektren gilt: Die Kopplungskonstanten der $\text{AA}'\text{MM}'$ - bzw. $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systeme wurden nach [10], die als 'ber.' angegebenen δ -Werte mittels Inkrementrechnung nach [8] berechnet. Für 4-Protonen-Systeme 1. Ordnung verwenden wir die Buchstaben AHQX , wobei die Reihenfolge der Buchstaben dem δ [ppm] von tieferem nach höherem Feld entspricht. Die Interpretationen der Protonen sind in der Reihenfolge der δ aufgeführt. MS-Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochauflösenden Spektren.

2. *Reduktion von 1,2-Bis[(Z)-(2-nitrophenyl)-NNO-azoxy]benzol¹⁾ (2).* Eine Lsg. von 680 mg (2,83 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 0,7 ml H_2O wurde unter Rühren mit einer Lsg. von 102 mg (0,25 mmol) **2** [1] [2] in 2,0 ml EtOH versetzt und 30 Min. unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 8 Min. eine dunkelblaue Lsg. entstand, welche im Verlauf weiterer 22 Min. goldgelb wurde. Nach dem Einengen filtrierte man den CHCl_3 -löslichen Teil über 3 g SiO_2 (*Si60*, 63–200 μm) in 50 ml CHCl_3 /Hexan 1:1 und trennte mittels präp. Lobar-LC (Hexan/ Et_2O 4:1, 3 ml/Min.) in 2 Fraktionen auf: Die 1. Lobar-Fraktion enthielt 43 mg (55%) DC-reines (SiO_2 , Pentan/ Et_2O 1:1, R_f 0,71) 2-[2-((E)-2-Aminophenylazo)phenyl]-2-H-benzotriazol (**4**) als oranges Pulver, nach Umkristallisation aus Et_2O reines **4** als orange Nadelchen, Schmp. 133–134,8°. UV (EtOH): 462 (5900), 298 (21400). IR (CHCl_3): 3480m, 3280w (br.), 3070w, 1620s, 1600m, 1575m (br.), 1490s, 1460w, 1445w, 1415m, 1400m, 1345m, 1320w, 1295m, 1270m, 1180m, 1160m, 1155m, 1135m, 1115m, 1070w, 965m. ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): 8,04, 8,02, 7,63, 7,60 (AHQX, $J_{\text{AQ}} = J_{\text{QX}} = J_{\text{XH}} = 8$, $J_{\text{AX}} = J_{\text{QH}} = 1,5$, H-C(3), H-C(6), H-C(4), H-C(5)); 7,97, 7,47 (AA'MM', $J_{\text{AM}} = 8,2$, $J_{\text{AM}'} = 1,6$, $J_{\text{AA}'} = 0$, $J_{\text{MM}'} = 6,8$, je 2H, H-C(3'), H-C(6'), H-C(4'), H-C(5'))); 7,87 (ber. 7,68), 7,16 (ber.

7,21), 6,80 (ber. 6,81), 6,62 (ber. 6,71) ($AHQX$, $J_{AQ} = J_{QH} = J_{HX} = 8$, $J_{AH} = J_{QX} = 1,5$, H-C(6''), H-C(4''), H-C(5''), H-C(3'')); 6,36 (br. s, 2H, NH₂); Einstrahlen bei 7,16 (H-C(4'')) → 7,87 ($J = 8$, H-C(6'')); 6,80 (dd , $J = 8$, 1,5, H-C(5'')); 6,62 (d , $J = 1,5$, H-C(3'')). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁴): 145,6, 145,0, 140,8, 137,7, 137,2 (5s, C(1), C(2), C(1'), C(2'), C(1''), C(2'')); 133,7, 132,6, 130,2, 129,8, 127,2 (verstärkt), 126,5, 118,2 (verstärkt), 117,0, 116,7 (verbreitert) (9d, C(3), C(4), C(5), C(6), C(3'), C(4'), C(5'), C(6'), C(3''), C(4''), C(5''), C(6'')). MS (70 eV): 315 (6), 314 (24, M^+), 140 (12), 120 (34), 93 (11), 92 (100), 91 (12), 65 (37), 64 (12), 52 (12), 51 (10), 39 (18). Anal. ber. für C₁₈H₁₄N₆ (314,35): C 68,77, H 4,49, N 26,74; gef.: C 68,58, H 4,79, N 26,56.

Aus der 2. Lobar-Fraktion erhielt man nach präp. HPLC (Lichrosorb Si60, 7 µm, 8 × 500 mm, Hexan/Et₂O 9:1, 7 ml/Min.) 2 Zonen. Die schneller wandernde HPLC-Zone enthielt 10 mg (13%) DC-reines (SiO₂, Pentan/Et₂O 1:1, R_f 0,64) 2,2'-(1,2-Phenyl)di-2H-benzotriazol (5) als beige Rhomben, nach Umkristallisation aus Et₂O weisse Rhomben, Schmp. 179,5–180°. UV (EtOH): 300 (sh, 24100), 286 (29700), 222 (33300). IR (CHCl₃): 3070w, 1610s, 1570s, 1560m, 1510s, 1470m, 1445w, 1415w, 1350s, 1295s, 1290s, 1145m, 1130m, 1100w, 960s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)⁴): 8,10, 7,76 ($AA'MM'$, $J_{AM} = 8,0$, $J_{AM'} = 1,3$, $J_{AA'} = 0$, $J_{MM'} = 7,1$, je 2H, H-C(3), H-C(6) und H-C(4), H-C(5)); 7,75, 7,35 (2 isochrome $AA'MM'$, $J_{AM} = 8,8$, $J_{AM'} = 0,9$, $J_{AA'} = 1,1$, $J_{MM'} = 6,7$, je 4H, H-C(3'), H-C(6'), H-C(3''), H-C(6'') und H-C(4'), H-C(5'), H-C(4''), H-C(5'')). MS (70 eV): 313 (22, $M^+ + 1$), 312 (100, M^+), 255 (14), 208 (35, $M^+ - C_6H_4N_2$), 180 (20), 179 (49), 154 (11), 153 (18), 152 (14), 104 (13, $M^+ - 2 \times C_6H_4N_2$), 103 (13), 90 (16), 78 (16), 77 (69), 76 (49), 75 (10), 64 (37), 63 (23), 53 (17), 52 (23), 51 (26), 50 (36). Anal. ber. für C₁₈H₁₂N₆ (312,34): C 69,22, H 3,87, N 26,91; gef.: C 69,13, H 3,86, N 26,78.

Die langsamer wandernde HPLC-Zone der 2. Lobar-Fraktion enthielt 18 mg (23%) DC-reines (SiO₂, Pentan/Et₂O 1:1, R_f 0,55), rotes 2,2'-(E,E)-1,2-Phenylbisazo)dianilin (3), nach Umkristallisation aus Hexan reines 3 als rotes, amorphes Pulver, Schmp. 96,3–97,5° ([7]: 96–97°). [6]: UV: 171: 90-MHz-H-NMR (zwei Signale), MS und Mikroanalyse. IR (CHCl₃): 3480m, 3400w, 3280w (br.), 3060w, 1615s, 1590m, 1575m, 1485m, 1460w, 1400m, 1340w, 1315m, 1170w, 1155m, 1130m, 1095w¹¹). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)⁴): 7,92 (ber. 7,68), 7,24 (ber. 7,21), 6,86 (ber. 6,81), 6,76 (ber. 6,71) (2 isochrome $AHQX$, $J_{AQ} = J_{QH} = J_{HX} = 8$, $J_{AH} = J_{QX} = 1,5$, H-C(6') und H-C(6''), H-C(4') und H-C(4''), H-C(5') und H-C(5''), H-C(3') und H-C(3'')); 7,80 (ber. 8,13), 7,52 (ber. 7,66) ($AA'MM'$, $J_{AM} = 8,0$, $J_{AM'} = 1,3$, $J_{AA'} = 0$, $J_{MM'} = 6,9$, je 2H, H-C(3), H-C(6) und H-C(4), H-C(5)); 6,28 (br. s, 2 NH₂). Einstrahlen bei 7,24 (H-C(4'), H-C(4'')) → 7,92 (d , $J = 8$, H-C(6'), H-C(6'')); 6,86 (dd , $J = 8$, 1,5, H-C(5'), H-C(5'')); 6,76 (d , $J = 1,5$, H-C(3'), H-C(3'')). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁴): 147,8, 142,2, 137,8 (3s, C(1), C(2), C(1'), C(1''), C(2'), C(2'')); 132,3, 130,3, 129,9, 117,1, 116,5 (sd , im Höhenverhältnis von 1:1:1:2:1, C(3), C(4), C(5), C(6), C(3'), C(3''), C(4'), C(4''), C(5'), C(5''), C(6'), C(6'')).

3. Oxidation von 4 zu 5. Eine Lsg. von 28 mg (0,089 mmol) 4 in 4 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren mit einer Lsg. von 87 mg (0,177 mmol) 90proz. Pb(OAc)₄ in 1 ml CH₂Cl₂ versetzt und 40 Min. bei RT. gerührt. Nach Filtration des Gemisches über 2 g SiO₂ (Si60, 63–200 µm) in 70 ml CH₂Cl₂ wurden durch präp. Lobar-LC (Hexan/Et₂O 4:1, 5 ml/Min.) 21 mg (75%) 5 als weisses Pulver, Schmp. 178–179°, erhalten, welches nach anal. DC (SiO₂, Pentan/Et₂O 1:1, R_f 0,64) und nach IR mit dem in *Exper.* 2 erhaltenen 5 identisch war.

4. 2-[2-(E)-2-Acetylaminophenyl]azophenyl]-2H-benzotriazol (6). Eine Lsg. von 37,0 mg (0,118 mmol) 4 in 0,50 ml Ac₂O wurde 30 Min. bei RT. stehen gelassen, mit 5 ml H₂O versetzt und 2mal mit je 5 ml CHCl₃ extrahiert. Der Rückstand der vereinigten, 1mal mit 5 ml H₂O gewaschenen, über Na₂SO₄ getrockneten und bei 30°/15 Torr eingeeengten CHCl₃-Extrakte ergab nach präp. Lobar-LC (Hexan/Et₂O 2:1, 10 ml/Min.) 37,8 mg (90%) 6 als Büschel oranger Nadelchen, Schmp. 122,5–125°, nach Umkristallisation aus EtOH 29,9 mg (71%) 6 als orange Plättchen, Schmp. 124,6–125,6°. UV (EtOH): 372 (sh, 5700), 314 (sh, 18100), 293 (23300), 250 (sh, 16400), 223 (29800). IR (CHCl₃): 3420w, 3260w (br.), 1700s, 1605s, 1595s, 1575w, 1520s, 1500m, 1455m, 1375w, 1355w, 1320m, 1305s, 1285w, 1160m, 1125w, 1080w, 970m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃)⁴): 10,39 (br. s, NH); 8,62 (dd , $J = 8$, 1,5, H-C(6'')); 8,10–6,95 (m , H-C(3), H-C(4), H-C(5), H-C(6), H-C(3'), H-C(4'), H-C(5'), H-C(6'), H-C(3''), H-C(4''), H-C(5''), 166 (18), 162 (18), 140 (26), 139 (13), 134 (100), 93 (42), 92 (39), 91 (25), 90 (10), 78 (13), 17 (16), 65 (48), 64 (17), 63 (12), 51 (15), 43 (59), 39 (16). Anal. ber. für C₂₀H₁₆N₆O (356,39): C 67,40, H 4,53, N 23,59; gef.: C 67,16, H 4,75, N 23,31.

5. (5E,6aZ,11E,12aZ,17E,18aZ)-5,6,11,12,17,18-Hexaazatribenzolaei[1,3,5,7,9,11]cyclododecahexaen (7, Cyclotrisazobenzol). Eine Lsg. von 56,6 mg (0,179 mmol) 3 in 18 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren bei RT. 3 Min. mit einer Lsg. von 181 mg (0,367 mmol) 90proz. Pb(OAc)₄ in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt, 40 Min. bei RT. weitergerührt und danach vollständig eingeeengt. Nach Filtration einer Lsg. des Rückstandes in 40 ml CH₂Cl₂ über 3 g SiO₂ (Si60, 63–200 µm) wurde das Produkt durch präp. Lobar-LC (Hexan/Et₂O 4:1, 10 ml/Min.) in 2 Fraktionen aufgetrennt: Die 1. Fraktion enthielt 13,5 mg (24%) 7 als goldbraune Schuppen, Schmp. 169–176°; anal. DC (SiO₂, Pentan/

¹¹) Eine authentische Probe [7] von 3⁵) zeigte dasselbe IR.

Et₂O 1:1, *R_f* 0,74). Umkristallisation aus Et₂O lieferte reines **7** als dunkelbraune Plättchen, Schmp. 176,5–176,8°. UV (EtOH): 293 (34000), 250 (sh, 19 700). UV (wegen der schlechten Löslichkeit in Cyclohexan wurde **7** in 0,25 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit Cyclohexan auf 25 ml verdünnt): 289 (35 100), 250 (sh, 20 900). IR (CHCl₃): 3070_w, 3000_m, 2930_w, 1730_w (br.), 1600_w, 1570_w, 1465_m, 1105_w, 1035_w, 950_w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)⁴: 7,71 (ber. 8,13), 7,59 (ber. 7,66) (3 isochrone AA'BB', *J*_{AB} = 7,4, *J*_{AB'} = 0,8, *J*_{AA'} = 0,2, *J*_{BB'} = 6,9, je 6H, H–C(1'), H–C(2'), H–C(5'), H–C(6'), H–C(9'), H–C(10') und H–C(1''), H–C(2''), H–C(5''), H–C(6''), H–C(9''), H–C(10'')). Das ¹H-NMR zeigt bis –50° keine Veränderung. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁴: 146,5 (ber. 146,7) (s, C(1), C(2), C(5), C(6), C(9), C(10)); 130,1 (ber. 131,0) (d, C(1''), C(2''), C(5''), C(6''), C(9''), C(10'')); 122,0 (ber. 123,0) (d, C(1'), C(2'), C(5'), C(6'), C(9'), C(10')). ¹⁵N-NMR (20,28 MHz, CDCl₃)⁴: +154,7 (N(3), N(4), N(7), N(8), N(11), N(12)). MS (70 eV): 313 (22, *M*⁺ + 1), 312 (100, *M*⁺), 255 (9), 208 (53, *M*⁺ – C₆H₄N₂), 180 (15), 179 (41), 156 (10), 154 (8), 153 (12), 152 (14), 104 (6, *M*⁺ – 2 × C₆H₄N₂), 103 (8), 90 (14), 78 (6), 77 (28), 76 (61), 75 (9), 64 (17), 63 (17), 53 (4), 52 (12), 51 (13), 50 (47). Anal. ber. für C₁₈H₁₂N₆ (312,34): C 69,21, H 3,87, N 26,91; gef.: C 69,13, H 4,05, N 27,08.

Die 2. Fraktion enthielt 26,1 mg (47%) **5** als beiges Pulver, Schmp. 177–179°, welches nach anal. DC (SiO₂, Pentan/Et₂O 1:1, *R_f* 0,64) und ¹H-NMR mit dem in *Exper.* 2 erhaltenen **5** identisch war.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2095.
- [2] Y. Tamura, N. Tsujimoto, M. Ikeda, K. Tomita, Abstr. Third Intern. Congress Heterocycl. Chem., Tohoku University, Sendai, Japan, 1971, S. 252.
- [3] J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery, A. D. H. Self, *J. Chem. Soc.* **1942**, 103.
- [4] J. Singh, P. Singh, J. L. Boivin, P. E. Gagnon, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1921.
- [5] N. Zinin, *Ann. Chem.* **1860**, *114*, 217; E. Bamberger, R. Hübner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 3822; K. Elbs, *J. Prakt. Chem.* **1924**, *108*, 209; W. C. J. Ross, G. P. Warwick, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1724; F. B. Mallory, C. S. Wood, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4109.
- [6] P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1069.
- [7] P. Skrabal, M. Hohl-Blumer, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2906.
- [8] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1976, S. H260.
- [9] A. J. Boulton, P. J. Halls, A. R. Katritzky, *Org. Magn. Reson.* **1969**, *1*, 311.
- [10] H. Günther, 'NMR-Spektroskopie', G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 191.
- [11] J. B. Lambert, D. A. Netzel, *J. Magn. Reson.* **1977**, *25*, 531.
- [12] R. Prewo, J. H. Bieri, H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, in Vorbereitung.
- [13] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Topics Stereochem.* **1973**, *7*, 295.
- [14] G. Ege, H. Vogler, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 569.
- [15] H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner, A. Nissen, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1159.
- [16] G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1706; L. T. Taylor, D. H. Busch, *ibid.* **1967**, *89*, 5372; S. C. Cummings, D. H. Busch, *ibid.* **1970**, *92*, 1924; R. M. Wing, R. Eiss, *ibid.* **1970**, *92*, 1929.
- [17] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81.
- [18] J. H. Boyer, 'Deoxygenation of Nitro and Nitroso Groups', in 'Nitrenes', Ed. W. Lwowski, Interscience Publ., New York–London–Sydney–Toronto, 1970, S. 163.
- [19] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831; Y. Yamazaki, H. Goto, S. Fujiki, 1978, Jpn. Kokai Tokkyo Koko 78.98.932 (*Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 38930Z).
- [20] M. P. Schmidt, A. Hagenböcker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 2191, 2201; G. Charrier, M. Jorio, *Gazz. Chim. Ital.* **1938**, *68*, 640; V. J. Mur, *Zh. Obshch. Khim.* **1955**, *25*, 374; J. Poskocil, Z. J. Allan, *Chem. Listy* **1956**, *50*, 111; J. Cepciansky, V. Slavik, L. Nemec, H. Fingerova, J. Nemeth, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 100.
- [21] P. A. S. Smith, 'Arylnitrenes and Formation of Nitrenes', in 'Nitrenes', Ed. W. Lwowski, Interscience Publ., New York–London–Sydney–Toronto, 1970, S. 99; P. A. S. Smith, 'Derivatives of Hydrazine and Other Hydrinitrogens Having N–N Bonds', Benjamin/Cummings Publ. Comp. Reading, Mass., 1983, S. 191–192.
- [22] N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1416.