

## Darstellung der 8,12-Dioxa- und 8,12-Dithia-Derivate des 1,5-Diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-1,3,6,13-tetraens

Horst Behr und Eberhard Breitmaier\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 17. Mai 1977

1,3-Bis(2-aminophenoxy)propan (3) cyclocondensiert mit 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen (2) oder in einigen Fällen mit 2-Alkyl-1,1,3,3-tetraethoxypropanen (1) zu 10-Alkyl-1,5-dioxa-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraenen (5). Analog erhält man aus 1,3-Bis(2-aminophenylthio)propan (4) 10-Alkyl-1,5-dithia-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraene (6). Die Makrocyclen zeigen intensive  $M^+$ -Peaks in den Massenspektren. Ihre Konstitution wurde vor allem anhand der NMR-Spektren sichergestellt.

### Synthesis of the 8,12-Dioxa and 8,12-Dithia Derivatives of 1,5-Diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-1,3,6,13-tetraene

1,3-Bis(2-aminophenoxy)propane (3) cyclocondenses with 2-alkyl-3-ethoxyacroleins (2) or in some cases also with 2-alkyl-1,1,3,3-tetraethoxypropanes (1) to 10-alkyl-1,5-dioxa-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraenes (5). Analogously, 10-alkyl-1,5-dithia-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraenes (6) are obtained from 1,3-bis(2-aminophenylthio)propanes (4). The macrocycles exhibit strong  $M^+$  peaks in the mass spectra. Their structures were mainly secured by NMR spectroscopy.

Aromatische 1,2-Diamine wie *o*-Phenylendiamin lassen sich mit 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen (2) zu Tetraaza[14]annulen-Derivaten cyclisieren<sup>1)</sup>. Die hierzu erforderlichen 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine (2) sind aus den entsprechenden Alkoholen oder Aldehyden durch fünf- bzw. vierstufige Synthese zugänglich<sup>2,3)</sup>.

Wir haben versucht, aus den Malondialdehyd-tetraethylacetalen (1) oder den 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen (2) 14-gliedrige Makrocyclen darzustellen, die neben Stickstoff auch Sauerstoff oder Schwefel im Ring enthalten. Erhitzt man zu diesem Zweck 2 mit 1,3-Bis(2-aminophenoxy)propan (3) bzw. 1,3-Bis(2-aminophenylthio)propan (4) in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen wie Mesitylen, so bilden sich unter Austritt von Wasser und Ethanol die Makrocyclen 5 und 6 (Variante A).

Die Ringschlußreaktionen wurden in Analogie zur Synthese der Tetraaza[14]annulen-Derivate<sup>1,4)</sup> zunächst auch in Dimethylformamid durchgeführt. Dabei konnte jedoch chromatographisch nachgewiesen werden, daß mehrere Nebenreaktionen ablaufen, und es ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten, die Makrocyclen rein zu isolieren. Demgegenüber erwies sich Mesitylen als

<sup>1)</sup> E. Lorch und E. Breitmaier, Chem. Ztg. **99**, 87 (1975).

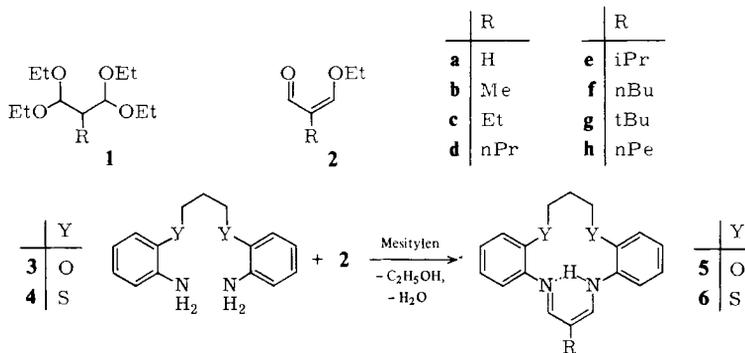
<sup>2)</sup> E. Breitmaier und S. Gassenmann, Chem. Ber. **104**, 665 (1971).

<sup>3)</sup> H. Meerwein in Methoden der Organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 244, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

<sup>4)</sup> H. Hiller, P. Dimroth und H. Pfitzner, Liebigs Ann. Chem. **717**, 137 (1968).

geeigneteres Reaktionsmedium, insofern Nebenreaktionen in geringerem Ausmaß ablaufen und die Makrocyclen aus den Reaktionsansätzen oft kristallin und in meist 20–30proz. Ausbeuten (s. Tab. 6) isoliert werden können.

Anstelle der 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine (**2**) können auch die 2-Alkylmalondialdehyd-tetraethylacetal (**1**) als Cyclisierungsreagenzien eingesetzt werden (Variante B).



Die überbrückten Diamine **3** und **4** entstehen durch Veretherung von 2-Aminothiophenolat bzw. 2-Nitrophenolat mit 1,3-Dibrompropan nach bekannten Vorschriften<sup>5,6</sup>. Das Diamin **4** wird so direkt erhalten, die Sauerstoffverbindung **3** durch anschließende katalytische Hydrierung der Nitrofunktionen<sup>7</sup>.

Tab. 1. Fragmentierung der Makrocyclen **5** und **6** in den Massenspektren (70 eV, Direkteinlaß)

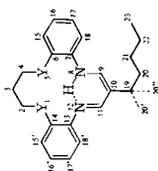
Nr.	m/e (Int.) M <sup>+</sup>	Seitenkette					Int. 120	m/e (Int.) M <sup>+</sup> - 108
		Int. C-5 m/e = 363	Int. C-4 349	Int. C-3 335	Int. C-2 321	Int. C-1 307		
<b>5a</b>	294 (100)						32	186 (70)
<b>5b</b>	308 (100)					1	52	200 (93)
<b>5c</b>	322 (90)				4	40	75	214 (100)
<b>5d</b>	336 (65)			2	3	100	60	228 (30)
<b>5e</b>	336 (100)			5	80	6	18	228 (7)
<b>5f</b>	350 (88)		1	1	6	100	46	242 (23)
<b>5g</b>	350 (94)		3	100	1	15	8	242 (1)
<b>5h</b>	364 (100)	4	1	4	5	90	18	256 (3)
M <sup>+</sup>		m/e =	381	367	353	339	136	M <sup>+</sup> - 124
<b>6a</b>	326 (63)						100	202 (76)
<b>6b</b>	340 (55)					1	100	216 (95)
<b>6c</b>	354 (74)				3	5	100	230 (78)
<b>6d</b>	368 (100)			5	4	45	96	244 (84)
<b>6e</b>	368 (52)			2	28	5	100	244 (52)
<b>6f</b>	382 (65)		3	2	6	37	100	258 (70)

<sup>5)</sup> R. Jaunin und R. Holl, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1783 (1958).

<sup>6)</sup> P. B. Donaldson und P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2262.

<sup>7)</sup> H. Behr, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1977.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen der Makrocyclen **5** und **6**, in Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (in CDCl<sub>3</sub> bei 30 °C, δ-Werte gegen internes TMS, *J* in Hz)



Nr.	2,4-H	8-H	9,11-H	15-18, 15'-18'-H	3-H	19-H	10-H	20,20',20''-H	21-H	22-H	23-H
<b>5a</b>	4.15 (t, 5)	13.40 (t, 6)	7.60 (t, 6)	6.80 (mc)	2.20 (p, 5)		5.00 (t, 6)				
<b>b</b>	4.35 (t, 5.5)	12.90 (t, 6)	7.90 (d, 6)	7.15 (mc)	2.35 (p, 5)	2.05 (s)					
<b>c</b>	4.25 (t, 5.5)	12.95 (t, 6)	7.90 (d, 6)	7.10 (mc)	2.30 (p, 5)	2.30 (q, 7.5)		1.10 (t, 7.5)			
<b>d</b>	4.25 (t, 5)	12.90 (t, 6)	7.75 (d, 6)	7.00 (mc)	2.25 (mc)			1.50 (mc)	0.95 (t, 7.5)		
<b>e</b>	4.30 (t, 5)	12.85 (t, 6)	7.90 (d, 6)	7.05 (mc)	2.30 (p, 5)	2.65 (hep, 7)		1.20 (d, 7)			
<b>f</b>	4.20 (t, 5)	12.90 (t, 6)	7.85 (d, 6)	7.00 (mc)	2.25 (mc)			1.40 (mc)			
<b>g</b>	4.20 (t, 5)	13.10 (t, 6)	8.05 (d, 6)	6.95 (mc)	2.25 (p, 5)			1.30 (s)			
<b>h</b>	4.25 (t, 5)	12.85 (t, 6)	7.85 (d, 6)	7.00 (mc)	2.25 (mc)				1.35 (mc)		0.80 (mc)
<b>6a</b>	3.05 (t, 7)	11.75 (t, 6.5)	7.50 (t, 6.5)	7.20 (mc)	1.70 (p, 7)		5.10 (t, 6.5)				
<b>b</b>	3.05 (t, 7)	11.70 (mc)		7.25 (mc)	1.70 (p, 7)	2.05 (s)					
<b>c</b>	3.05 (t, 6.5)	11.60 (t, 6)		7.25 (mc)	1.70 (p, 6.5)	2.30 (q, 7)		1.05 (t, 7)			
<b>d</b>	3.05 (t, 7)	11.70 (mc)		7.25 (mc)	1.70 (p, 7)	2.30 (t, 7)		1.55 (mc)	0.95 (t, 7.5)		
<b>e</b>	3.05 (t, 6.5)	11.70 (mc)		7.25 (mc)	1.70 (p, 6.5)	2.60 (hep, 7)		1.20 (d, 7)			
<b>f</b>	3.10 (t, 7)	11.70 (mc)		7.25 (mc)	1.75 (p, 7)	2.35 (mc)		1.45 (mc)		0.95 (t, 7)	

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen der Makrocyclen **5** und **6** (in CDCl<sub>3</sub> bei 30°C, δ-Werte gegen internes TMS)<sup>a)</sup>

Nr.	C-3	C-2,4	C-6,14	C-15,15'	C-16,16'	C-17,17'	C-18,18'	C-7,13	C-9,11	C-10	C-19	C-20,20',20''	C-21	C-22	C-23
<b>5a</b>	29,10	67,70	150,25	112,20	124,25	121,05	114,60	135,30	146,70	96,35					
<b>5b</b>	29,15	67,85	150,35	112,35	123,95	121,35	114,45	135,65	147,25	109,00	17,50				
<b>5c</b>	28,95	67,70	150,20	112,10	123,85	121,10	114,45	135,50	146,65	110,15	25,17	17,00			
<b>5d</b>	28,95	67,70	150,20	112,10	123,85	121,10	114,40	135,50	147,00	108,30	34,10	25,00	13,15		
<b>5e</b>	29,75	67,90	150,75	112,20	123,70	121,45	114,40	136,55	145,80	114,75	31,75	24,25			
<b>5f</b>	29,20	67,70	149,75	111,90	123,55	120,80	114,15	135,15	146,50	108,25	31,85	29,20	21,60	13,90	
<b>5g</b>	29,65	68,10	151,00	112,30	123,95	121,65	114,80	137,00	145,55	116,90	33,25	31,55			
<b>5h</b>	29,45	67,80	150,65	112,15	123,65	121,35	114,25	136,30	149,90	108,35	32,95	32,00	31,05	22,35	13,85
<b>6a</b>	26,30	35,50	125,00	130,75	124,15	137,60	117,10	151,25	148,85	97,50					
<b>6b</b>	26,05	35,15	124,45	130,50	123,55	137,35	116,60	151,15	149,45	103,65	18,45				
<b>6c</b>	26,35	35,45	124,85	130,80	123,85	137,65	116,95	151,50	149,30	110,95	26,80	16,50			
<b>6d</b>	26,30	35,50	124,90	130,80	123,85	137,75	117,05	151,60	149,80	109,35	35,75	25,20	13,55		
<b>6e</b>	26,00	35,15	124,55	130,45	123,55	137,55	116,75	151,35	148,10	114,90	31,95	23,85			
<b>6f</b>	26,40	35,50	124,90	130,85	123,85	137,70	117,05	151,60	149,70	109,55	34,50	33,45	22,30	14,05	

a) Bezifferung: siehe Formel in Tab. 2.

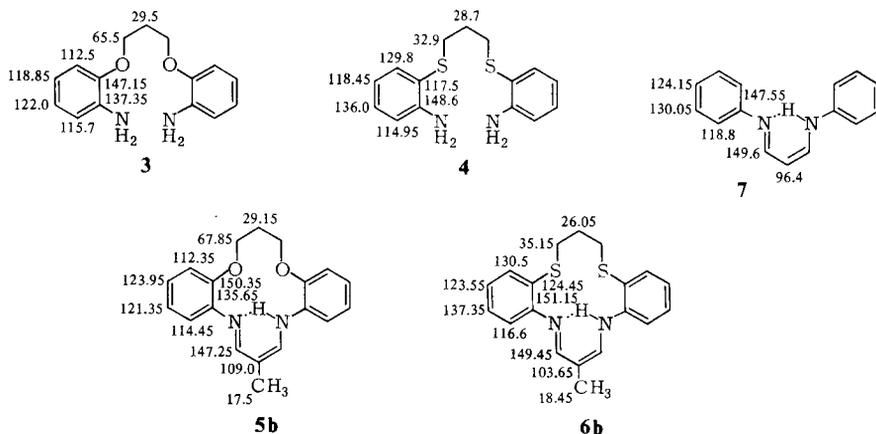
Die Stabilität der dargestellten Makroheterocyklen spiegelt sich in der meist großen Intensität der Molekülpeaks in den Massenspektren (Tab. 1) wider. Daneben treten auch Fragmente mit  $m/e = 120$  bzw. 136 ( $C_7H_6NY$ ,  $Y = O$  bzw.  $S$ ) sowie  $m/e = M^+ - 108$  bzw.  $M^+ - 124$  ( $M^+ - C_6H_6NY$ ) mit hoher Intensität auf. Schließlich findet man bei allen Makrocyclen Fragmente, die durch Abspaltung der Alkyl-Seitenkette  $R$  entstehen.

Die längstwelligsten UV-Absorptionsmaxima liegen an der Grenze zum Sichtbaren und hängen vom Substituenten in Stellung 10 sowie vom Heteroatom in Stellung 1 und 5 ab (**5**,  $R = H$ :  $\lambda_{max} = 406$  nm; **6**,  $R = H$ :  $\lambda_{max} = 378$  nm; **5**,  $R = C_2H_5$ :  $\lambda_{max} = 420$  nm; **6**,  $R = C_2H_5$ :  $\lambda_{max} = 389$  nm). Die Extinktionskoeffizienten liegen um 22000.

In den  $^1H$ -NMR-Spektren, deren Zuordnung in Tab. 2 zusammengefaßt ist, erkennt man, daß das NH-Proton ( $\delta = 12.5 \pm 1$ ) an die Stickstoffe in Position 8 und 12 gleichartig gebunden ist: Es erscheint infolge Kopplung mit den Protonen an C-9 und C-11 als Triplett, während das Signal für diese Protonen in ein Dublett aufspaltet, welches bei Entkopplung des NH-Protons zum Singulett zusammenbricht.

Die in Tab. 3 zusammenfassend getroffene Zuordnung der  $^{13}C$ -Verschiebungen stützt sich auf Verschiebungsvergleiche und Inkrement-Rechnungen<sup>8)</sup>. Als Vergleichsverbindungen erwiesen sich 1,3-Bis(2-aminophenoxy)- und 1,3-Bis(2-aminophenylthio)propan (**3** und **4**) sowie das nach bekannter Vorschrift zugängliche Malondialdehyd-dianil (**7**)<sup>9)</sup> als sinnvoll.

An den Vergleichsverbindungen **3** und **4**, den zum Vergleich ausgewählten Makrocyclen **5b** und **6b** sowie an den aus der Literatur<sup>8)</sup> bekannten Inkrementen für O-Alkyl und  $NH_2$  auf die Benzol- $^{13}C$ -Verschiebungen erkennt man, daß der Schwefel am Benzolring im Gegensatz zum Sauerstoff eine deutliche Entschirmung der *o*- und *p*-Kohlenstoffe bewirkt.



Die Sauerstoff-Stickstoff-Makroheterocyklen **5** lassen sich katalytisch zu den 1,5-Dioxa-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,13-dienen **8** hydrieren. Die NMR-Daten für **8**,  $R = H$ , sind in Tab. 4 zusammengestellt. Auf eine katalytische Hydrierung der Schwefelanalogen wurde wegen der zu erwartenden Vergiftung des Katalysators verzichtet.

<sup>8)</sup> Vgl. z. B. E. Breitmaier und G. Bauer, Pharm. Unserer Zeit **5**, 97 (1976).

<sup>9)</sup> Yamanouchi Pharmaceutical Co. Ltd. (Erf. Y. Shiobara und S. Ishida), Jap. Pat. 17020 (17. Nov. 1960) [Chem. Abstr. **55**, P 17578e (1961)]; vgl. auch L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3668 (1903).

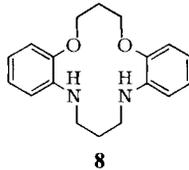
Erste Versuche zur Chelatbildung zeigten, daß vor allem die Schwefel-Stickstoff-Makroheterocyclen Kupfer(II)- und Nickel(II)-Salze komplexieren.

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-chemische Verschiebungen von 1,5-Dioxa-8,12-diazadibenzo[*f,m*]-cyclotetradeca-6,13-dien (**8**) (in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ -Werte gegen internes TMS)<sup>a)</sup>

$^{13}\text{C}$	Position	$^1\text{H}$
28.55	3	2.3 (p, 5 Hz)
67.90	2,4	4.25 (t, 5 Hz)
147.15	6,14	} 6.5–7.2 (m)
110.20 <sup>*)</sup>	15,15'	
116.95	16,16'	
121.70	17,17'	
110.40 <sup>*)</sup>	18,18'	
138.65	7,13	
44.50	9,11	3.4 (t, 6 Hz)
26.65	10	2.0 (p, 6 Hz)
	8,12	4.9 (s)

<sup>\*)</sup> Zuordnung austauschbar.

<sup>a)</sup> Bezifferung: siehe Formel in Tab. 2.



Diese Arbeit wurde vom *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Die Ausbeuten beziehen sich auf umkristallisierte Produkte. Die Schmelzpunkte wurden mit einer Kapillare mit einem Büchi SMP-20-Schmelzpunktsapparat gemessen und sind nicht korrigiert. Die C,H,N-Werte wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn bestimmt.

UV-Spektren: Beckman, Modell 25, in Methylenchlorid. — Massenspektren: AEI, Manchester MS 9, MS 30 (+ DS 50), MS 50. Aufnahmebedingungen: 70 eV, 100  $\mu\text{A}$ , Direkteinlaß. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian EM 390 Spectrometer (90 MHz, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 60 und WP 80 Multikern-NMR-Spektrometer (15.08 bzw. 20.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ).

*2-Alkyl-1,1,3,3-tetraethoxypropane* (**1**) und *2-Alkyl-3-ethoxyacroleine* (**2**): Die Synthese erfolgt nach Literaturangaben: **1c, d, e, f, h**: Lit.<sup>2)</sup>, **1g**: Lit.<sup>7)</sup>, **2a, c, d, e, f, h**: Lit.<sup>2)</sup>. **1a** und **2b** sind käufliche Präparate.

*1,3-Bis(2-aminophenoxy)propan* (**3**): Die Darstellung erfolgt nach bekannter Vorschrift<sup>5)</sup>; die katalytische Hydrierung wird in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle (10proz.) bei Raumtemp. und 50 bar Wasserstoff ausgeführt<sup>7)</sup>.

*1,3-Bis(2-aminophenylthio)propan (4)*: Die Synthese gelingt in einem Reaktionsschritt nach bekannter Vorschrift <sup>6)</sup>.

*10-Alkyl-1,5-dioxa- und 10-Alkyl-1,5-dithia-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraene 5 und 6*

*Variante A*: Über ein Gemisch aus je 20 mmol Diamin **3** bzw. **4** und 2-Alkyl-3-ethoxyacrolein **2** in 180 ml Mesitylen wird in einem 250-ml-Dreihalskolben mit magnetischer Rührung und Innenthermometer ein langsamer Strom sauerstofffreien Stickstoffs geleitet. Die Temperatur wird zunächst zügig auf 140 °C erhöht und dann im Verlaufe von 3–4 h auf 155 °C gesteigert. Mit dem Inertgas wird das bei der Reaktion entstehende Ethanol und Wasser aus dem Ansatz ausgetrieben. Am Ende der Reaktionszeit ist die Lösung orange-gelb und klar und kann nach dem Abkühlen im Rotationsverdampfer eingeeengt werden. Zur Aufarbeitung wird das so erhaltene Öl mit wenig Methanol oder Essigester zur Kristallisation gebracht und nach Tab. 5 umkristallisiert. Für chromatographische Trennungen auf Kieselgel haben sich die dort angegebenen Laufmittel bewährt.

*Variante B*: In gleicher Weise läßt sich die Reaktion auch mit den 2-Alkyl-1,1,3,3-tetraethoxypropanen **1** durchführen. In diesen Fällen ist die Zugabe von etwa 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator erforderlich.

Aus Tab. 6 sind die Schmelzpunkte, die mit der benutzten Variante erzielten Ausbeuten und die Ergebnisse der Elementaranalysen zu entnehmen.

Die mit \* gekennzeichneten Verbindungen konnten nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht analysenrein erhalten werden, da die Cyclen, vor allem in der Schwefelreihe, in Lösung Veränderungen erleiden, die zu öligem Abscheidung der Produkte führen. Ähnliches geschieht auch an Kieselgel, so daß sich letzte Reste von Verunreinigungen auch chromatographisch nicht entfernen lassen.

*1,5-Dioxa-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,13-dien (8)*: 3.9 g (13.3 mmol) **5a** werden in 150 ml Methanol/Toluol (1:1) gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze Pd-Katalysator 4 h unter 50 bar Wasserstoff gerührt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen im Rotationsverdampfer können aus Essigester 3.4 g (86%) reines **8** erhalten werden. Schmp. 203–204 °C.

$C_{18}H_{22}N_2O_2$  (298.4) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39

Gef. C 72.37 H 7.41 N 9.32 Molmasse 298 ( $M^+$ , 100%)

Tab. 5. Lösungsmittelsysteme zur Reinigung der Makrocyclen **5** und **6**

Nr.	Lösungsmittel zum Umkristallisieren	Lösungsmittel zur Chromatographie
<b>5a</b>	Toluol	Toluol/Aceton (3:1)
<b>5b</b>		
<b>5c</b>	Toluol/Ethanol	Dichlormethan
<b>5d</b>		
<b>5e</b>		
<b>5f</b>	Methanol	Dichlormethan
<b>5g</b>		
<b>5h</b>		
<b>6a</b>	Toluol/Essigester	Toluol/Aceton (3:1)
<b>6b</b>		
<b>6c</b>	Essigester	Dichlormethan
<b>6d</b>		
<b>6e</b>		
<b>6f</b>		

Tab. 6. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der 10-Alkyl-1,5-dioxa-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraene **5** und 10-Alkyl-1,5-dithia-8,12-diazadibenzo[*f,m*]cyclotetradeca-6,8,10,13-tetraene **6**

Nr.	Y	R	Schmp. °C	% Ausb.	Vari- ante	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
							C	H	N
<b>5a</b>	O	H	237 – 237.5	37	A	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (294.4)	Ber. 73.45 Gef. 73.59	6.16 6.15	9.52 9.43
<b>5b</b>	O	Me	237 – 238	26	A	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (308.4)	Ber. 74.00 Gef. 74.19	6.54 6.54	9.08 8.94
<b>5c</b>	O	Et	188 – 189	22	A	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (322.4)	Ber. 74.51 Gef. 74.30	6.88 6.88	8.69 8.59
<b>5d</b>	O	nPr	133 – 134	20	A	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (336.4)	Ber. 74.97 Gef. 75.51	7.19 7.22	8.33 8.30
<b>5e</b>	O	iPr	156.5 – 157.5	20	A	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (336.4)	Ber. 74.97 Gef. 74.82	7.19 7.16	8.33 8.21
<b>5f</b>	O	nBu	127 – 128	16	A	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350.5)	Ber. 75.40 Gef. 74.84	7.48 7.53	7.99 7.88
<b>5g</b>	O	tBu	187 – 189	69	B	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350.5)	Ber. 75.40 Gef. 75.41	7.48 7.53	7.99 7.99
<b>5h</b>	O	nPe	129 – 130	15	A	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (364.5)	Ber. 75.79 Gef. 75.78	7.74 7.76	7.69 7.54
<b>6a</b>	S	H	115 – 116	12	B	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (326.5)	Ber. 66.22 Gef. 65.43	5.56 5.56	8.58 8.47
<b>6b</b>	S	Me	128 – 131*	21	A	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (340.5)	Ber. 67.02 Gef. 65.65	5.92 5.98	8.23 7.78
<b>6c</b>	S	Et	134 – 136	17	A	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (354.5)	Ber. 67.76 Gef. 66.84	6.26 6.24	7.90 7.70
<b>6d</b>	S	nPr	100 – 102	14	A	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (368.6)	Ber. 68.44 Gef. 67.23	6.56 6.54	7.60 7.39
<b>6e</b>	S	iPr	96 – 97	20	A	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (368.6)	Ber. 68.44 Gef. 67.13	6.56 6.47	7.60 7.45
<b>6f</b>	S	nBu	84 – 90*	12	A	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (382.6)	Ber. 69.07 Gef. 67.63	6.85 6.81	7.32 7.08