

Beiträge zur Chemie der Cycl[4.3.2]azine¹⁾

Wilhelm Flitsch* und Elizabeth Mukidjam

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 27. Dezember 1978

6-*tert*-Butyl-4*H*-3*a*-aza-4-azulenon (**3c**) und die Cycl[4.3.2]azin-Derivate **1d** und **e** werden dargestellt. Versuche zur thermolytischen Entfernung der *tert*-Butoxycarbonylgruppen aus **1d** und **e** scheiterten. Mit Fe₂(CO)₉ konnten aus **1d** und **e** die Tricarbonyleisen-Komplexe **9a** und **b** erhalten werden. Die Thermolyse von **9b** führte zum Anhydrid **10**. 5-Azacycl[4.3.2]azin-4-carbonsäureester **11** werden auf zwei Wegen dargestellt. Aus **11b** wurde der Tricarbonyleisen-Komplex **12** erhalten. – Die ¹H-NMR-Spektren weisen auf eine durch das Cycl[4.3.2]azin- π -System verursachte Paratropie von etwa 4–5 ppm, welche im Siebenring am größten ist. Der Einfluß des perimeterständigen Stickstoffatoms auf die chemischen Verschiebungen von **11** erstreckt sich über das gesamte Ringsystem und ist ebenfalls im Siebenring am stärksten ausgeprägt.

The Chemistry of Cycl[4.3.2]azines¹⁾

6-*tert*-Butyl-4*H*-3*a*-aza-4-azulenone (**3c**) and the cycl[4.3.2]azine derivatives **1d** and **e** are synthesized. Attempts to eliminate the ester groups of **1d** and **e** by thermolysis failed. Using Fe₂(CO)₉, **1d** and **e** are transformed into the complexes **9a** and **b**. The thermolysis of **9b** yields the anhydride **10**. 5-Azacycl[4.3.2]azine-4-carbonic esters **11** are obtained on two independent routes. **12** is prepared from **11** and Fe₂(CO)₉. – From the NMR spectra it is concluded that a paratropic effect exists of the cycl[4.3.2]azine π -system of about 4–5 ppm being largest in the 7-membered ring. The shifts of all protons are affected by the nitrogen atom in perimeter-position 5 of **11**, the maximum effect being observed again in the 7-membered ring.

¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge ist das [12]Annulen nicht planar und für ein Studium der Wechselwirkung der π -Elektronen wenig geeignet²⁾. In den letzten Jahren sind daher mehrere überbrückte [12]Annulene untersucht worden, in der Hoffnung, geeignete Modelle für ein planares π -System zu finden³⁾.

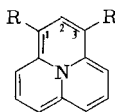
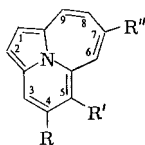
Wir untersuchen in diesem Zusammenhang Cycl[4.3.2]azine **1** und haben schon früher den Diester **1b** sowie die Estersäure **1c** erhalten¹⁾. Wir berichten hier über Versuche zur Synthese der Stammverbindung **1a**, die Darstellung von Tricarbonyleisen-Komplexen der Cycl[4.3.2]azine sowie die Synthese der ersten Cycl[4.3.2]azin-Derivate mit perimeterständigem Stickstoffatom.

Synthesen

Versuche zur Darstellung estergruppen-freier Cycl[4.3.2]azine hatten auf frühere Erfahrungen Rücksicht zu nehmen: Da **1a** bereits in siedendem Toluol über den Siebenring dimerisiert¹⁾, haben wir in 7-Stellung substituierte Cycl[4.3.2]azin-Derivate angestrebt und außerdem versucht, die Dimerisierung durch Komplexbildung am Butadiensystem des Siebenringes zu verhindern.

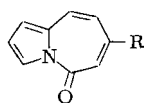
Die Estersäure **1c** zersetzte sich beim Versuch einer thermischen Decarboxylierung unter den verschiedensten Bedingungen¹⁾. Da Versuche zur Entfernung der Carboxylgruppen der Cycl[3.3.3]-

azin-1,3-dicarbonsäure **2c** durch Thermolyse ebenfalls nur Zersetzungsprodukte ergaben⁴⁾, eine Thermolyse des Di-*tert*-butylesters **2d** jedoch glatt zur Stammverbindung **2a** führte⁵⁾, haben wir *tert*-Butylester der Cycl[4.3.2]azincarbonensäure angestrebt.

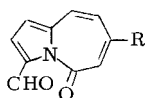
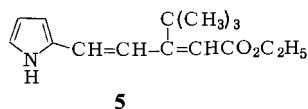
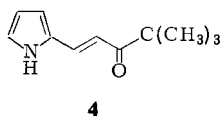


	R	R'	R''
1a	H	H	H
b	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H
c	CO ₂ H	CO ₂ C ₂ H ₅	H
d	CO ₂ C(CH ₃) ₃	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H
e	CO ₂ C(CH ₃) ₃	CO ₂ C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅

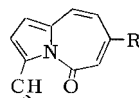
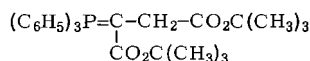
	R
2a	H
b	CO ₂ C ₂ H ₅
c	CO ₂ H
d	CO ₂ C(CH ₃) ₃



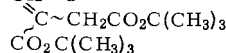
	R
3a	H
b	CH ₃
c	C(CH ₃) ₃



6a:	R = H
b:	R = CH ₃



8a:	R = H
b:	R = CH ₃



Ausgangsprodukte für die Cycl[4.3.2]azin-Synthese sind 4*H*-3*a*-Aza-4-azulnone **3a** und **b** haben wir bereits früher beschrieben^{6,7)}. Die Synthese von **3c** ist schwieriger. Aus 2-Pyrrolcarbaldehyd erhält man mit Methyl-*tert*-butylketon nach 4 Wochen bei Raumtemperatur das Keton **4** in 32proz. Ausbeute. Das ¹H-NMR-Spektrum (³*J* = 16 Hz) und das IR-Spektrum (Deformationsschwingungen bei 980 cm⁻¹) zeigen, daß die Doppelbindung in **4** *trans*-konfiguriert ist.

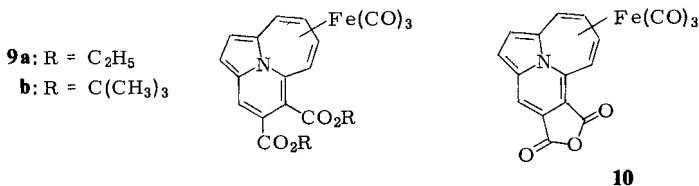
Die Umsetzung von **4** mit (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in siedendem Diethylenglycol-dimethylether führte zu einem Gemisch von **5** und **3c**, aus dem mit Natriumhydrid in siedendem Benzol **3c** in 14proz. Ausbeute erhalten wurde. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung entsprechen denen von **3a** und **b**⁸⁾.

Aus den 4*H*-3*a*-Aza-4-azulenonen **3a** und **b** wurden durch Vilsmeier-Reaktion die Aldehyde **6a**⁶⁾ und **6b**⁹⁾ erhalten. Diese wurden mit dem Ylid **7**, welches analog dem [1,2-Bis(ethoxycarbonyl)ethyliden]triphenylphosphoran¹⁰⁾ zugänglich ist, in siedendem Benzol zur Umsetzung gebracht. Die so erhaltenen Olefine **8a/b** konnten mit Pyridin/Piperidin zu den Cycl[4.3.2]azinestern **1d** und **e** cyclisiert werden. **1e** ist einfacher zu erhalten als das kristalline **1d**. Es ist jedoch zersetzlicher, so daß die folgenden Versuche meistens an **1d** durchgeführt wurden.

Bei Versuchen zur thermischen Decarboxylierung der Ester **1d** und **e** beobachteten wir neben der schon beschriebenen Dimerisierungsreaktion¹⁾ nur Zersetzung^{11,12)}.

Da eine Decarboxylierung von **1d** nicht gelang, haben wir versucht, Carbonylisen-Komplexe von Cycl[4.3.2]azinen darzustellen, um durch eine Stabilisierung des π -Systems Reaktionen am Cyclazin zu ermöglichen¹³⁾. Eine Komplexierung war am Siebenring zu erwarten, da dieser nach SCF-Rechnungen einen beträchtlichen Diencharakter aufweist¹⁴⁾, was auch den ¹H-NMR-Spektren entnommen werden kann¹⁾.

Aus **1b** und **d** entstehen mit Fe₂(CO)₉ in Ether bei Raumtemperatur die Verbindungen **9a** und **b** in über 80proz. Ausbeute¹⁵⁾.



Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) beweisen den Ort der Komplexierung. Lage und Kopplungsmuster der Siebenringprotonen sind charakteristisch für Dien-Carbonylisen-Komplexe¹⁶⁾.

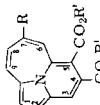
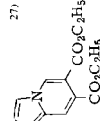
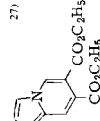
In den IR-Spektren (s. exp. Teil) finden sich CO-Valenzschwingungsbanden für die CO-Liganden erwartungsgemäß¹⁷⁾ zwischen 1950 und 2060 cm⁻¹. Im Massenspektrum von **9b** beobachtet man anschließend an eine doppelte C₄H₈-Abspaltung eine H₂O-Eliminierung, aber keine CO₂-Abspaltung.

Wir haben die Thermolyse von **9b** systematisch untersucht und gefunden, daß in der Hauptsache das Anhydrid **10** gebildet wird, welches nach 3-minütigem Erhitzen auf 220°C in einer Ausbeute von 50% erhalten werden konnte¹⁸⁾. Die Reinigung der Verbindung wurde durch ihre Zersetzlichkeit erschwert, die möglicherweise auf eine Hydrolyse mit anschließender Prototropie zu einem instabilen (η^3 -Allyl)tricarbonylisenketon¹⁹⁾ zurückzuführen ist.

Im IR-Spektrum von **10** wird die Anhydridgruppe durch zwei Banden bei 1810 und 1750 cm⁻¹ ausgewiesen. Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) unterscheidet sich von dem der Ester **9** durch eine Verschiebung des Protons 6-H um 0.89 ppm nach tiefem Feld, welche durch einen Anisotropieeinfluß der nunmehr zum Ringsystem planaren benachbarten Anhydrid-Carbonylgruppe verursacht sein mag. Gleichzeitig fällt eine Verminderung der Kopplungskonstante $J_{6,7}$ um etwa 3 Hz auf, welche eine Nichtplanarität des Siebenrings andeutet.

Die bei den Versuchen zur Entfernung der Estergruppen aus **1d** und **9b** beobachteten Schwierigkeiten sollten eventuell bei Monocarbonsäureestern nicht auftreten. Es ist jedoch auch möglich, daß die Stammverbindung **1a** die Decarboxylierungsreaktion nicht

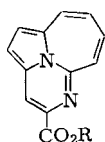
Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren von Cyclo[4.3.2]azin-Derivaten und einigen Vergleichssubstanzen. δ-Werte, TMS innerer Standard, Kopplungskonstanten (Hz) zwischen den Spalten für die chemischen Verschiebungen. Die Nummerierung ist in Formel I angegeben

	1-H	2-H	3-H	6-H	7-H	8-H	9-H	Solvens
1b ^{1b)} R = H, R' = C ₂ H ₅	4.92	5.02	6.00	3.97	3.65	3.36	4.06	C ₆ D ₆ ^{a)}
1d R = H, R' = t-C ₄ H ₉	4.99	5.07	5.87	3.80	3.63	3.56	4.26	CS ₂
1e R = CH ₃ , R' = t-C ₄ H ₉	5.08–5.11	5.97	5.97	3.85	2.20 (CH ₃)	3.60	4.40	CS ₂
1) 	6.34	6.34	7.66	7.66				CS ₂
2) 	6.64	6.28	7.25	7.25				CCl ₄
3) 	6.78	6.90	8.10	4.45	5.1	5.1	4.45	CDCl ₃
9a R = CO ₂ C ₂ H ₅	6.70	6.86	7.93	4.55	5.02	5.02	4.46	CDCl ₃
9b R = CO ₂ -t-C ₄ H ₉	6.99	7.11	7.95	5.48	5.22	5.27	4.56	CDCl ₃
10 R-R = CO-O-CO	5.43	5.43	6.29	4.35	4.53	4.03	4.83	CDCl ₃
11a R = CO ₂ C ₂ H ₅	5.40	5.40	6.17	4.34	4.61	4.07	4.83	CDCl ₃
11b R = CO ₂ -t-C ₄ H ₉	6.70	6.75	8.01	4.72	5.66	5.49	4.48	CDCl ₃
12	4.0			7.6	5.5	7.9		

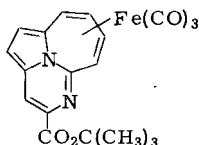
^{a)} In CS₂ sind die δ-Werte ähnlich. Eine exakte Zuordnung der Signale sowie eine Ermittlung der Kopplungskonstanten im sehr komplexen NMR-Spektrum gelang bisher nicht. Ein Vergleich mit den Spektren von **1d** in CS₂ bestätigt den geringen Solvenseinfluss von C₆D₆.

unverändert übersteht. Daher haben wir zunächst Azacycl[4.3.2]azincarbon säureester angestrebt, in denen ein perimeterständiges Stickstoffatom das Decarboxylierungsprodukt stabilisieren sollte.

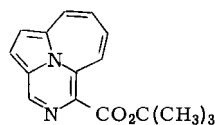
5-Azacycl[4.3.2]azin-4-carbonsäureester **11a,b** konnten aus **6a** und Glycinestern direkt erhalten werden. Beide Verbindungen sind blau. **11b** wurde nicht kristallin erhalten und dimerisiert wohl aus diesem Grunde schon bei Raumtemperatur¹²⁾. Stabil ist der Eisencarbonyl-Komplex **12**, welcher auf dem schon beschriebenen Wege erhalten wurde.



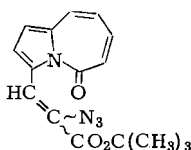
11 a: R = C₂H₅
b: R = C(CH₃)₃



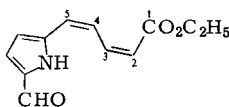
12



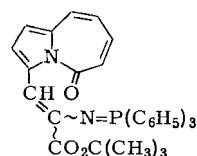
13



14



15



16

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **11** und **12** (Tab. 1) lassen keine Aussage über die Stellung des perimeterständigen Stickstoffatoms zu, da, wie unten ausgeführt wird, Substituenteneinflüsse auf die Verschiebung perimeterständiger Protonen der Cycl[4.3.2]azine nur schwierig abschätzbar sind. Eine Entscheidung darüber, welches der beiden möglichen Produkte **11b** oder **13** bei der Reaktion entsteht, ist auch aufgrund mechanistischer Überlegungen nicht möglich, jedoch übertrifft die Resonanzenergie der Cyclazine **11** die ihrer Isomeren **13**¹²⁾. Wir haben daher die Verbindung **11b** auf einem unabhängigen Weg dargestellt.

Die Umsetzung von 3-Formyl-4*H*-3*a*-aza-4-azulenon (**6a**) mit Azidoessigsäure-*tert*-butylester²⁰⁾ in Ether in Gegenwart von Natriumethylat führt bei 0°C zu **14**, welches in 15proz. Rohausbeute erhalten wurde²¹⁾. **14** ist, wie auch andere Enazide^{21 b, 22)}, gegen Licht und Wärme äußerst empfindlich, seine Konstitution ist mit den spektroskopischen Eigenschaften in Übereinstimmung¹²⁾. Hauptprodukt der Reaktion (70%) ist das Ringöffnungsprodukt **15**, dessen *cis-cis*-Konfiguration durch das ¹H-NMR-Spektrum bewiesen wurde (*J*_{4,5} = *J*_{3,5} = 11 Hz).







Mit Triphenylphosphan bildet **14** das instabile Iminophosphoran **16**²³⁾, welches in siedendem Toluol zu 5-Azacycl[4.3.2]azin-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**11b**) umgesetzt werden konnte. Die Verbindung ist mit dem aus **6a** und Glycin-*tert*-butylester erhaltenen Produkt nach IR- und ¹H-NMR-Spektrum identisch.

¹H-NMR-Spektren

In den Cycl[4.3.2]azinderivaten **1b**, **d**, **e**, **11a** und **b** ist ein starker paramagnetischer „Ringstrom“ nachweisbar. Für **1b** wurde schon früher gezeigt, daß – verursacht durch Überlagerung zweier entgegengesetzter Ringströme^{2a)} – der Einfluß des π -Systems auf die chemischen Verschiebungen im Siebenring größer ist als im Indolizinteil des Moleküls^{1b)}.

Der paramagnetische Einfluß auf die chemische Verschiebung wurde früher zu ungefähr 1.7 ppm für den Indolizinteil und 2.7 ppm für den Siebenring abgeschätzt^{1b)}. Hierbei wurde jedoch die unterschiedliche Wirkung elektronenziehender Substituenten auf paratrophe und diatrophe π -Systeme nicht berücksichtigt. Diese wird in der Tab. 2 an einigen Beispielen demonstriert.

Tab. 2. Einfluß perimeterständiger Stickstoffatome und Estergruppen auf die chemischen Verschiebungen von Cycl[3.2.2]azinen **A** und Cycl[3.3.3]azinen **2**. δ -Werte, bezogen auf die Stammverbindung **A**^{a)} bzw. **2a**. Solvens CDCl_3

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H ^{a)}	7-H	8-H	9-H
	1.26	–	0.15	0.11	0.10	0.35 (0.08)	0.04		
	0.25	0.14	0.14	0.25	1.35	–	1.35		
	–	1.20	1.20	–	0.26	0.26 (0.53)	0.26		
	–	–	0.13	0.06	0.02	0.12 (0.10)	0.44		
	–	3.51	–	4.70	2.49	3.16	3.16	2.49	4.70

^{a)} O. Fuentes und W. W. Paudler, J. Org. Chem. **40**, 1210 (1975). Der dort angegebene δ -Wert für 6-H unterscheidet sich von solchen in anderen Solventen beträchtlich. Der in Klammern angegebene zweite Wert der Tabelle bezieht sich auf eine Messung in CCl_4 : V. Boekelheide, F. Gerson, G. Heilbronner und D. Meuche, Helv. Chim. Acta **46**, 1951 (1963). – ^{b)} M. A. Jessep und D. Leaver, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 790. – ^{c)} L. M. Jackman, Q. N. Porter und G. R. Underwood, Aust. J. Chem. **18**, 1221 (1965).

Man erkennt, daß elektronenziehende Estergruppen und perimeterständige Stickstoffatome in den diatropen Cycl[3.2.2]azinen nur in dem Ring, in dem die Störung stattfindet, die chemischen Verschiebungen stark beeinflussen, während der Einfluß in den übrigen Ringen vernachlässigbar klein ist. Bei den paratropen Cycl[3.3.3]azinen **2** hingegen er-

streckt sich der Substituenteneinfluß mit etwa gleicher Stärke über den gesamten π -Bereich²⁵⁾.

Da Cycl[4.3.2]azine ähnliche Eigenschaften haben wie die topologisch verwandten Cycl[3.3.3]azine^{1,3e)}, sollten Substituenteneinflüsse auf die chemische Verschiebung in beiden Fällen vergleichbar sein²⁶⁾. Die paramagnetischen Effekte, die anhand der Tabellen 1 und 2 sowie schon früher angegebener Vergleichssubstanzen^{1b)} abgeschätzt werden können, betragen dann etwa 4.2 ppm für den Indolizinteil und 5.2 ppm für den Siebenring.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **1d** und **11** (Tab. 1) ergibt eine durch das Stickstoffatom verursachte Beeinflussung der chemischen Verschiebungen im gesamten Ringsystem, die sich von Einflüssen in diatropen Cycl[3.2.2]azinen (Tab. 2) dadurch abhebt, daß sie im ungestörten Siebenring (0.7–0.5 ppm) am größten ist. Letzteres mag durch die bereits erwähnte verstärkte Paratropie des Siebenrings verursacht sein. Die geringe Beeinflussung des Protons 6-H ist durch den Fortfall der abschirmenden Wirkung der 5-ständigen Estergruppe beim Übergang von **1d** nach **11b** leicht erklärlich.

Die ¹H-NMR-Spektren der Tricarbonylisen-Komplexe **9a, b, 10** und **12** weisen Bindungsverhältnisse auf, die sich von denen nichtkomplexierter Verbindungen prinzipiell unterscheiden. Im nunmehr diatropen Indolizinteil finden sich die chemischen Verschiebungen bei deutlich tieferem Feld als bei vergleichbar substituierten Indolizinen²⁷⁾. Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen der Siebenringprotonen sprechen für ein abgekoppeltes Butadien-Tricarbonylisen-System.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Messungen: HA 100 (Varian), WH 90 (Bruker). – Massenspektren: SM 1 (Varian). – Chromatographie an Kieselgel 60 (Merck): Korngröße des feinen Kieselgels unter 0.063 mm. Das Rohprodukt wurde zur Chromatographie im Fließmittelgemisch gelöst. Die R_F -Werte beziehen sich auf das Trägermaterial und das Fließmittelgemisch, welches bei der Chromatographie verwendet wurde.

4,4-Dimethyl-1-(2-pyrrolyl)-1-penten-3-on (**4**): Die Lösung von 1.00 g (10.5 mmol) 2-Pyrrolyl-carbaldehyd und 1.30 g (11.4 mmol) 3,3-Dimethyl-2-butanon in 100 ml Wasser wurde nach Zugabe von 10 ml 2 N NaOH 1 h im Wasserbad auf 60°C erwärmt. Nach ca. 4 Wochen wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (32%), Schmp. 109°C (aus Benzin).

IR (KBr): 1655 (CO), 1580 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CS₂): δ = 7.91 (d, J = 16 Hz; 1 H), 6.81 (d, J = 16 Hz; 1 H), 6.88 (mc; 1 H), 6.61 (mc; 1 H), 6.23 (mc; 1 H), 1.23 (s, 9 H). – MS (70 eV): m/e = 177 (21%, M⁺), 120 (100), 92 (42), 65 (22).

C₁₁H₁₅NO (177.2) Ber. N 7.98 Gef. N 8.12

7-tert-Butyl-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-5-on (**3c**): Die Lösung von 2.00 g (11.3 mmol) **4** und 10.0 g (28.7 mmol) (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in 50 ml absol. Diethylenglycol-dimethylether wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft und der Rückstand an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 5:2:1) chromatographiert. Das Rohprodukt (R_F = 0.55 und 0.60) wurde vom Lösungsmittel

befreit und in absol. Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.50 g Natriumhydrid wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel dann i. Vak. eingedampft und das Rohprodukt an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 5:2:1) chromatographiert. Ausb. 0.10 g (14%) gelbes Öl.

IR (KBr): 2810 (CH), 1655 (CO), 1620 cm^{-1} (C=C). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.7), 240 (3.4), 249 (3.3), 299 (2.7), 313 (2.6), 360 nm (2.7). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 7.92 (m, 1 H), 6.50 bis 6.80 (m, 2 H), 7.04 (d, J = 11 Hz, 1 H), 6.28 (m, 1 H), 6.44 (d, J = 11 Hz, 1 H). — MS (70 eV): m/e = 201 (46%, M^+), 145 (28), 144 (100), 118 (13), 117 (32), 116 (20), 90 (10), 89 (19), 57 (20).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201.3) Ber. C 77.50 H 7.53 N 6.95 Gef. C 77.20 H 8.08 N 6.15

*3-Formyl-7-methyl-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-5-on (6b)*⁹⁾: Zu einer Lösung von 0.30 g (1.9 mmol) **3b**⁶⁾ und 0.30 g (4.1 mmol) Dimethylformamid in 20 ml Ethylenchlorid wurde unter Rühren und Kühlen in Eiswasser eine Lösung von 0.30 g (2.0 mmol) Phosphoroxychlorid in 10 ml Ethylenchlorid getropft. Es wurde 1 h bei 20°C gerührt und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gab man vorsichtig Natriumcarbonat-Lösung bis zur alkalischen Reaktion zu, kochte 15 min und schüttelte mit Chloroform aus. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.10 g (28%), Schmp. 130–132°C, gelbe Nadeln (aus Benzin).

IR (KBr): 2920 (CH), 1667 (CO), 1648 (CO), 1628 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.73 (s, 1 H), 7.44 (d, 1 H), 7.40 (d, 1 H), 7.00 (d, 1 H), 6.57 (s, 1 H), 6.47 (d, 1 H), 2.33 (t, 3 H). — MS (70 eV): m/e = 187 (55%, M^+), 159 (25), 130 (100), 103 (16), 77 (17).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.70 H 4.80 N 7.48

2-(Triphenylphosphoranyliden)butandisäure-di-tert-butylester (7): Die Lösung von 10.5 g (40.1 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml absol. Benzol wurde tropfenweise mit 6.60 g (33.8 mmol) Bromessigsäure-*tert*-butylester versetzt, dann 1 h gerührt und bei Raumtemp. über Nacht stehen gelassen. Das Phosphoniumsalz wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und über Paraffin getrocknet. Es wurde in 250 ml Wasser unter Rühren gelöst und die Lösung unter Eiskühlung tropfenweise bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Nach 3 h wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 11.0 g (90%), Schmp. 147–150°C.

IR (KBr): 2995 (CH), 1700 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.78 (m, 15 H), 7.34 (s, 1 H), 1.26 (s, 9 H). — MS (70 eV): m/e = 376 (11%, M^+), 320 (32), 319 (100), 303 (42), 302 (28), 275 (22), 262 (18).

Die Lösung von 24.0 g der vorstehenden Verbindung und 6.0 g Bromessigsäure-*tert*-butylester in 75 ml absol. Essigester wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde sofort filtriert. 7 konnte durch Einengen und Abkühlung aus dem Filtrat gewonnen werden. Ausb. 7.1 g (91%), Schmp. 167–172°C (aus Essigester).

IR (KBr): 2995 (CH), 1750 (CO), 1700 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.42 (m, 15 H), 1.48 (s, 2 H), 1.26 (s, 18 H). — MS (70 eV): m/e = 490 (13%, M^+), 417 (6), 390 (36), 389 (99), 334 (63), 333 (100), 287 (41), 262 (99).

$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ (490.5) Ber. C 73.50 H 7.15 Gef. C 73.35 H 7.10

2-(5-Oxo-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-3-ylmethyl)butandisäure-di-tert-butylester (8a): Die Lösung von 0.90 g (5.2 mmol) 3-Formyl-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-5-on (**6a**)⁶⁾ und 4.5 g (9.2 mmol) **7** in 50 ml absol. Benzol wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 1:1:1) chromatographiert. Ausb. 0.72 g (64%) gelbes Öl.

IR (KBr): 1730 (CO), 1710 (CO), 1665 (CO), 1632 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): δ = 8.14 (s, 1 H), 5.97–7.22 (m, 6 H), 3.24 (s, 2 H), 1.40 (s, 9 H), 1.46 (s, 9 H). — MS (70 eV) m/e = 385 (11%, M^+), 329 (8), 273 (75), 256 (22), 255 (32), 228 (46), 182 (31), 154 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ (385.4) Ber. N 3.64 Gef. N 3.42

Azepino[2,1,7-cd]indolizin-4,5-dicarbonsäure-di-tert-butylester (1d): Die Lösung von 0.70 g (1.8 mmol) **8a** in 25 ml Pyridin und 3.25 ml Piperidin wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit dunkel. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 2:2:1) chromatographiert. Ausb. 0.050 g (14%), Schmp. 112°C, dunkelblaue Nadeln (aus Benzin).

IR (KBr): 1740 (CO), 1705 (CO), 1640 (C=C), 1605 cm^{-1} (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 208 (4.33), 215 (4.33), 274 (4.45), 308 (3.96), 348 (3.68) 370 nm (3.38). – MS (70 eV): m/e = 367 (25%, M⁺), 311 (9), 255 (52), 237 (51), 209 (48), 165 (45), 57 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (367.4) Ber. C 72.20 H 6.82 N 3.82 Gef. C 72.18 H 6.97 N 3.71

2-(7-Methyl-5-oxo-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-3-ylmethyl)butandisäure-di-tert-butylester (8b): Die Lösung von 1.0 g (5.4 mmol) **6b**⁹⁾ und 6.0 g (12 mmol) **7** in 50 ml absol. Benzol wurde 36 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 1:1:1) chromatographiert. Ausb. 0.50 g (45%) gelbes Öl.

IR (KBr): 1730 (CO), 1710 (CO), 1665 (CO), 1620 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CS₂): δ = 8.10 (s, 1 H), 6.68 (d, 1 H), 6.15 (s, 1 H), 5.93 (d, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 2.17 (s, 3 H), 1.40 (d, 18 H), 6.61 (s, 1 H), 3.22 (s, 2 H). – MS (70 eV): m/e = 399 (22%, M⁺), 343 (17), 287 (100), 270 (32), 242 (60), 198 (29), 170 (12), 168 (48), 154 (34).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_5$ (399.5) Ber. C 69.20 H 7.34 N 3.50 Gef. C 68.98 H 7.72 N 3.01

7-Methylazepino[2,1,7-cd]indolizin-4,5-dicarbonsäure-di-tert-butylester (1e): 0.40 g (1.0 mmol) **8b** wurden in 25 ml Pyridin und 3.25 ml Piperidin wie bei **1d** cyclisiert. Durch Chromatographie konnten 0.31 g **8b** (R_F = 0.95) zurückgewonnen werden. Ausb. 30 mg (37%), grünes Öl, R_F = 0.63.

IR (KBr): 1730 (CO), 1710 (CO), 1645 (C=C), 1615 cm^{-1} (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 208 (4.27), 231 (4.24), 275 (4.32), 337 (3.78), 351 (3.76), 370 nm (3.72). – MS (70 eV): m/e = 381 (26%, M⁺), 325 (9), 269 (79), 251 (43), 223 (27), 179 (30), 57 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ (381.4) Ber. C 72.42 H 7.13 N 3.67 Gef. C 72.37 H 7.48 N 3.11

(Azepino[2,1,7-cd]indolizin-4,5-dicarbonsäure-diethylester)tricarboneisen (9a): Zu einer Lösung von 100 mg **1b**¹⁾ in 50 ml Diethylether wurden bei Raumtemp. 150 mg Enneacarbonyl-dieisen gegeben. Die Suspension wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde i. Vak. eingengt und an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II, Benzin/Benzol/Essigester = 5:2:1) chromatographiert. Ausb. 122 mg (84%), Schmp. 129°C, rote Nadeln (aus Benzin).

IR (KBr): 2990 (CH), 2050 (CO), 1975 (CO), 1955 (CO), 1720 (CO), 1700 cm^{-1} (CO). – MS (70 eV): m/e = 453 (1%), 452 (3), 451 (16%, M⁺), 423 (5), 395 (71), 311 (32), 339 (100), 295 (71), 237 (11), 211 (13), 166 (35), 165 (55).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FeNO}_7$ (451.2) Ber. C 55.87 H 3.76 N 3.10 Gef. C 55.87 H 3.82 N 3.09

(Azepino[2,1,7-cd]indolizin-4,5-dicarbonsäure-di-tert-butylester)tricarboneisen (9b) wurde aus **1d** auf dem gleichen Wege wie **9a** dargestellt und gereinigt. Ausb. 84%. Schmp. 193°C, orangefarbene Nadeln (aus Chloroform). – IR (KBr): 2060 (CO), 1982 (CO), 1962 (CO), 1725 (CO), 1705 cm^{-1} (CO). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 207 (4.47), 240 (4.25), 306 (4.31), 430 nm (3.66). – MS (70 eV): m/e = 509 (9%), 508 (3), 507 (76%, M⁺), 479 (5), 451 (100), 423 (16), 395 (35), 378 (38), 377 (24), 367 (74), 311 (76), 255 (25).

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{FeNO}_7$ (507.3) Ber. C 59.07 H 4.93 N 2.76 Gef. C 58.80 H 5.00 N 2.68

(Azepino[2,1,7-cd]indolizin-4,5-dicarbonsäure-anhydrid)tricarboneisen (10): 100 mg (0.20 mmol) **9b** wurden in einem Quarzrohr im Metallbad auf 220°C erhitzt. Als nach etwa 3 min die Gasentwicklung beendet war, wurde im Eisbad abgekühlt. Die Mischung wurde in 3 ml absol. Benzol aufgenommen und an feinem Kieselgel mit wasserfreiem Benzin/Benzol/Essigester (5:2:1) chromatographiert. Beim Einengen der Lösung wurde Zersetzung beobachtet. Das isolierte Produkt

enthielt stets unlösliche Verunreinigungen. Ausb. 36 mg (50%), rotes Pulver. Die Verbindung wurde durch ein hochauflösendes Massenspektrum charakterisiert.

IR (KBr): 2060 (CO), 1980 (CO), 1810 (CO), 1750 cm^{-1} (CO). – MS (70 eV): $m/e = 378$ (2%), 377 (10%, M^+), 349 (10), 321 (35), 293 (60), 265 (3), 249 (2), 237 (11), 221 (100), 195 (3), 165 (50).

$C_{17}H_7FeNO_6$ Ber. 376.9622 Gef. 376.9624

5,9b-Diazabenz[cd]azulen-4-carbonsäure-ethylester (**11a**): Zu 120 mg (1.2 mmol) frisch dargestelltem Glycin-ethylester in 2 ml absol. Ethanol wurden bei 0°C 200 mg (1.2 mmol) **6a** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gut vermischt und bei 0°C 12 h aufbewahrt. Anschließend wurde mit 8 ml absol. Ethanol versetzt und i. Vak. eingedampft. Gereinigt wurde an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 2:2:1). Ausb. 11 mg (5%), Schmp. 56°C, blaue Nadeln (aus Benzin).

IR (KBr): 2970 (CH), 1705 (CO), 1640 (C=N), 1610 cm^{-1} (C=C). – UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 213 (4.42), 259 (4.52), 309 (4.00), 318 (4.01), 348 (3.71), 360 nm (3.43). – MS (70 eV): $m/e = 241$ (15%), 240 (100%, M^+), 212 (17), 168 (95), 141 (54).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.2) Ber. N 11.67 Gef. N 11.58

Umsetzung von 3-Formyl-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-5-on (**6a**) mit Azidoessigsäure-tert-butylester: Aus 74 mg Natriumhydrid und 136 mg absol. Ethanol wurde in 3 ml absol. Ether eine Suspension von Natriumethylat hergestellt. Hierzu wurde bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 450 mg Azidoessigsäure-tert-butylester²⁰⁾ in 3 ml absol. Ether gegeben. Nach 15 min wurde eine Lösung von 200 mg **6a**⁶⁾ in 50 ml absol. Ether langsam zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 10°C aufbewahrt. Anschließend wurde filtriert, der Rückstand mit absol. Benzol gewaschen und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Chromatographiert wurde an feinem Kieselgel mit Benzin/Benzol/Essigester (5:2:1). Eine erste gelbe Fraktion ($R_F = 0.55$) wurde nicht untersucht, da sie sich schon beim Einengen zersetzte.

2. Fraktion: 2-Azido-3-(5-oxo-5H-pyrrolo[1,2-a]azepin-3-yl)propensäure-tert-butylester (**14**): 54 mg (15%), $R_F = 0.41$, gelbes Öl, welches nicht rein erhalten werden konnte, da es sich ebenfalls schnell zersetzte. – IR (KBr): 2920 (CH), 2100 (N_3), 1730 (CO), 1695 (CO), 1660 (C=C), 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.15$ (s), 7.52 (d, $J = 11.5$ Hz), 7.13 (d, $J = 11.5$ Hz), 6.82 (dd), 6.40 (d, $J = 12$ Hz), 6.17 (dd, $J = 11.5$ Hz; $J = 8$ Hz), 1.55 (s), 3.30–4.20 (m). – MS (70 eV): $m/e = 313$ (2%), 312 (11%, M^+), 284 (18), 268 (5), 256 (1), 228 (43), 211 (10), 184 (25), 183 (22), 155 (38), 57 (100).

3. Fraktion: 5-(5-Formyl-2-pyrrolyl)-2,4-pentadiensäure-ethylester (**15**): 90 mg (70%), $R_F = 0.18$, Schmp. 184°C, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). – IR (KBr): 3240 (NH), 2985 (CH), 1705 (CO), 1650 (C=C), 1615 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.90$ (br, 1 H), 9.53 (s, 1 H), 7.99 (t, $J = 11$ Hz; 1 H), 7.21 (t, $J = 11$ Hz; 1 H), 6.73 (d, $J = 11$ Hz; 1 H), 6.52 (d, $J = 11$ Hz; 1 H), 6.47 (d, $J = 4$ Hz; 1 H), 5.87 (d, $J = 11$ Hz; 1 H). – MS (70 eV): $m/e = 220$ (5%), 219 (41%, M^+), 190 (4), 174 (4), 146 (70), 132 (27), 118 (100), 117 (27), 91 (16).

$C_{12}H_{14}NO_3$ (220.3) Ber. C 65.45 H 6.36 N 6.36 Gef. C 65.55 H 6.01 N 6.34

5,9b-Diazabenz[cd]azulen-4-carbonsäure-tert-butylester (**11b**): Die Lösung von 63 mg (0.20 mmol) grobgereinigtem **14** in absol. Toluol wurde bei 0°C mit 500 mg (1.9 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und **16** durch Chromatographie an feinem Kieselgel (Benzin/Benzol/Essigester = 5:2:1) erhalten. Wegen der geringen Stabilität konnte keine Analyse durchgeführt werden. Ausb. 57 mg (51%) als rotes Öl.

IR (KBr): 2980 (CH), 2870 (CH), 2820 (CH), 1705 (CO), 1700 (CO), 1615 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.27$ (d, 1 H), 7.33–7.95 (m, 15 H), 7.10 (d, 1 H), 6.77 (dd, 2 H), 6.33 (d, 1 H), 6.05 (dd, 1 H). – MS (70 eV): $m/e = 546$ (21%, M^+), 518 (34), 446 (6), 445 (6), 386 (3), 304 (15), 277 (100), 262 (50), 219 (50).

Die Lösung von 57 mg **16** in absol. Toluol wurde 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und an feinem Kieselgel mit Benzin/Benzol/Essigester (5:2:1) und darauf folgend an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II mit Benzin/Essigester (10:1) chromatographiert. Ausb. an **11b** 10 mg (35%), blaues Öl, welches wegen zu schneller Zersetzung nicht analysiert werden konnte. Die vollständige Charakterisierung erfolgte am Folgeprodukt **12**.

IR (KBr): 2920 (CH), 1710 cm^{-1} (CO). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 213 (4.40), 259 (4.50), 306 (3.98), 318 (3.98), 330 (3.87), 348 nm (3.72). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.17 (s, 1 H), 5.40 (s, 2 H), 4.83 (d, J = 12 Hz, 1 H), 4.61 (dd, J = 13; 7.5 Hz, 1 H), 4.34 (d, J = 13 Hz, 1 H), 4.07 (dd, J = 12; 7.5 Hz, 1 H). – MS (70 eV): m/e = 269 (2%), 268 (19%, M^+), 212 (87), 195 (6), 168 (100), 141 (64).

Synthese von 11b aus 6a und Glycin-tert-butylester: Eine Lösung von 200 mg (1.16 mmol) **6a**⁶⁾ und 200 mg (1.53 mmol) Glycin-tert-butylester in 50 ml absol. Ethanol wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und wie vorstehend beschrieben durch doppelte Chromatographie gereinigt. Neben 130 mg **6a** konnten 15 mg **11b** (10%, bezogen auf umgesetztes **6a**) isoliert werden. Das IR-Spektrum der Verbindung stimmt mit dem der früher beschriebenen Verbindungen überein.

Tricarbonyl(5,9b-diazabenz[cd]azulen-4-carbonsäure-tert-butylester)eisen (12): Die Lösung von **11b** in 20 ml Ether wurde mit 25 mg Enneacarbonyldi Eisen 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde i. Vak. eingedampft und an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II, Benzol/Essigester = 5:1) chromatographiert. Ausb. 10 mg (66%), Schmp. 162 °C, orangefarbene Nadeln (aus Benzin).

IR (KBr): 2060 (C=O), 2040 (C=O), 2005 (C=O), 1980 (C=O), 1710 cm^{-1} (CO). – MS (70 eV): m/e = 409 (4%), 408 (18%, M^+), 380 (17), 352 (17), 324 (18), 296 (90), 268 (100), 251 (1), 240 (99), 223 (20), 222 (17), 212 (14), 195 (7), 169 (5), 168 (18).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeN}_2\text{O}_5$ (408.2) Ber. C 55.88 H 3.92 N 6.86 Gef. C 55.49 H 4.10 N 6.66

Literatur

- Vorausgehende Versuche: ^{1a)} W. Flitsch und B. Mütter, Angew. Chem. **85**, 543 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 501 (1973). – ^{1b)} W. Flitsch, A. Gurke und B. Mütter, Chem. Ber. **108**, 2969 (1975).
- J. F. M. Oth, H. Röttle und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1970**, 61; J. F. M. Oth, J.-M. Gilles und G. Schröder, ebenda **1970**, 67.
- Zusammenfassende Darstellungen der Chemie der Cyclazine und verwandter heteroatomüberbrückter Annulene: ^{3a)} A. Taurins in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger und E. G. Taylor), Vol. 30, S. 246, 1977, J. Wiley & Sons, New York. – ^{3b)} K. Matsumoto, T. Uchida und J. Yamanichi, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi **35**, 739 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 3764d (1978)]. – ^{3c)} W. Flitsch und U. Krämer, Adv. Heterocycl. Chem. **22**, 322 (1978).
- D. Leaver, persönliche Mitteilung, siehe auch Lit. ⁷⁾.
- D. Farquhar, T. T. Gough und D. Leaver, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 341; M. H. Palmer, D. Leaver, J. D. Nisbet, R. W. Miller und R. Egdell, J. Mol. Struct. **42**, 85 (1977).
- W. Flitsch, B. Mütter und U. Wolf, Chem. Ber. **106**, 1993 (1973).
- W. Flitsch, F. Kappenberg und H. Schmidt, Chem. Ber. **111**, 2407 (1978).
- E. Mukidjam, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975. Wegen der trotz vieler Optimierungsversuche entmutigenden Ausbeuten haben wir nicht versucht, aus **3c** das 7-tert-Butylcycl[4.3.2]azin zu synthetisieren, zumal, wie im folgenden gezeigt wird, die im Verlaufe der Synthese erforderliche thermolytische Eliminierung der Estergruppen nur geringe Erfolgsaussichten bietet.
- U. Wolf, Dissertation, Univ. Münster 1974. Die Synthese findet sich im experimentellen Teil dieser Publikation.
- H. Hoffmann, Chem. Ber. **94**, 1331 (1961).
- Auch Flash-Thermolysen führten ausschließlich zu Zersetzungsprodukten.
- E. Mukidjam, Dissertation, Univ. Münster 1978.

- ¹³⁾ Zusammenfassende Darstellungen^{13a)} von Dien-Eisenkomplexen: R. B. King in *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, S. 524; Acad. Press New York 1978. — ^{13b)} Über die Stabilisierung instabiler Verbindungen mit Carbonyleisen: J. M. Landesberg, ebenda, S. 627.
- ¹⁴⁾ R. Kuhrke, Staatsarbeit, Univ. Münster 1973.
- ¹⁵⁾ Cycl[3.3.3]azin-Derivate bilden unter diesen Bedingungen keine Carbonyleisen-Komplexe: D. Leaver, persönliche Mitteilung.
- ¹⁶⁾ H. G. Preston jr. und J. C. Davis jr., *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1585 (1966).
- ¹⁷⁾ R. K. Sheline und K. S. Pitsner, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1107 (1950); K. Noak, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1847 (1962).
- ¹⁸⁾ Neben viel Zersetzung beobachtet man gelegentlich im Dünnschichtchromatogramm mit Hilfe der sehr empfindlichen Ehrlich-Reaktion Produkte, die nicht isoliert werden konnten. In siedendem Chinolin konnten wir eine Dekomplexierung von **9b** nachweisen¹²⁾.
- ¹⁹⁾ G. F. Emerson und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4591 (1962).
- ²⁰⁾ *tert*-Butyl-azidoacetat in *Org. Synth.* **45**, 47 (1965).
- ²¹⁾ Reaktionen von Azidoessigestern mit Aldehyden beschreiben. — ^{21a)} H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, *Monatsh. Chem.* **100**, 1599 (1969). — ^{21b)} H. Hemetsberger und D. Knittel, ebenda **103**, 194 (1972). — ^{21c)} M. Farnier, S. Soth und P. Fournari, *Can. J. Chem.* **54**, 1074 (1976).
- ²²⁾ Thermolysen und Photolysen von Enaziden beschreiben J. S. Meek und J. S. Fowler, *J. Org. Chem.* **33**, 3418 (1968); A. Hassner und F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2869 (1968); A. Hassner und F. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **16**, 1545 (1967); H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, *Monatsh. Chem.* **101**, 161 (1970).
- ²³⁾ Iminophosphorane beschreiben R. Appel und A. Haus, *Angew. Chem.* **71**, 626 (1959); H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, *J. Org. Chem.* **26**, 1819 (1961).
- ²⁴⁾ In nicht-alternierenden Carbocyclen schon früher nachgewiesen: D. E. Jung, *Tetrahedron* **25**, 129 (1969).
- ²⁵⁾ Wir haben einen ähnlichen Substituenteneinfluß bereits früher bei der Untersuchung des 8b,8c-Diazapyracylens festgestellt: W. Flitsch, H. Lerner und H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **110**, 2765 (1977).
- ²⁶⁾ Dies trifft möglicherweise nicht für die 4-ständige Estergruppe zu, da die Energien beider Frontorbitale durch eine von ihr verursachte Störung wenig beeinflusst werden: K.-D. Pache, Staatsarbeit, Univ. Münster 1974.
- ²⁷⁾ P. J. Blach, M. L. Heferman, L. H. Jackman, Q. N. Porter und G. N. Underwood, *Aust. J. Chem.* **17**, 1128 (1964).