

3-Pyrrolindiimine aus Perchlorbutenin und primären aromatischen Aminen

Alfred Roedig*^a, Werner Ritschel^a, Dieter Scheutzow^a und Hans Jürgen Hecht^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Forscherguppe Röntgenstrukturanalyse biologischer Makromoleküle der Universität Würzburg^b,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. November 1981

Die Reaktion von Perchlorbutenin (**1**) mit primären aromatischen Aminen in THF oder DMF liefert die chlorfreien Titelverbindungen **12**. Die Struktur von **12a** wird durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Zwischenprodukte der Reaktion **1** → **12** sind die Ketenimine **3**, die aus **5** über **6** und **7** dargestellt werden, und ferner wahrscheinlich **8**, **9**, **10** und **11**. Die Umsetzung von **1** oder **3d** mit einem sterisch anspruchsvollen Amin wie *tert*-Butylamin bleibt allem Anschein nach bei **10a** stehen. Dieses geht mit Wasser in **14a** und mit *p*-Toluidin in **15** über. Die Pyrrolindiimine **12** werden zu **16** bromiert und mit 2N HCl zu **17** hydrolysiert. Der Verlauf der Reaktionen von Perchlorbutatrien (**18**) mit *p*-Toluidin zu **12b** und mit *tert*-Butylamin zu **14a** wird diskutiert.

3-Pyrrolinediimines by the Reaction of Perchlorobutyne with Primary Aromatic Amines

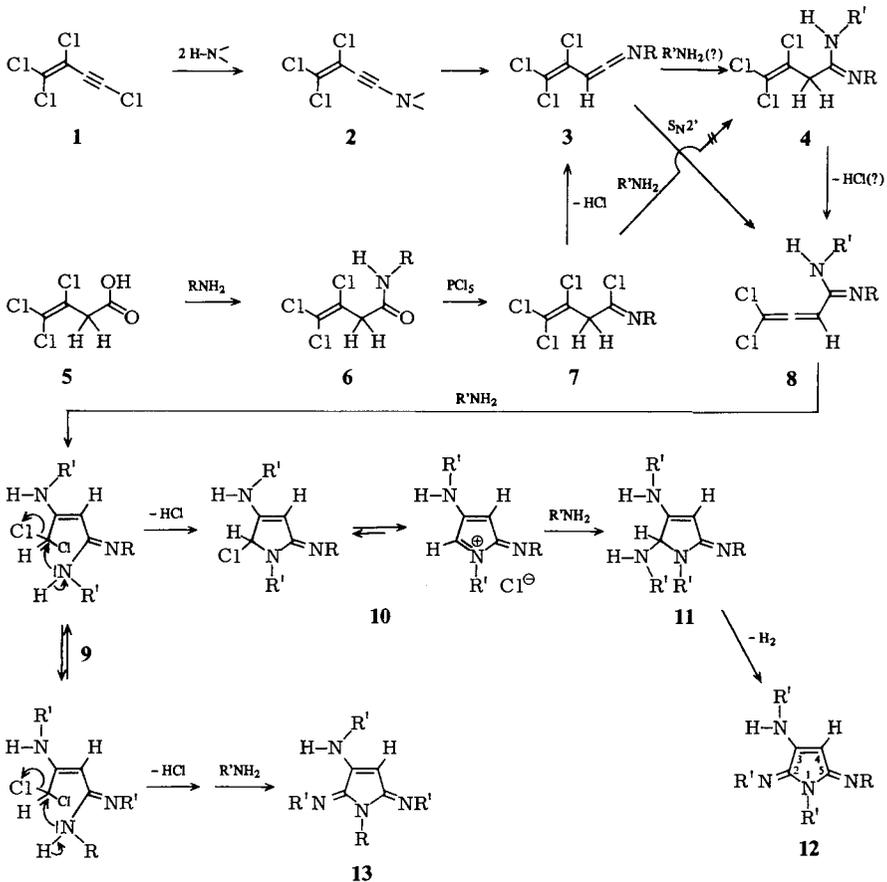
The reaction of perchlorobutyne (**1**) with primary aromatic amines in THF or DMF leads to the chlorine-free title compounds **12**. The structure of **12a** is proven by X-ray structure analysis. As intermediates in the reaction **1** → **12** appear the ketenimines **3**, which are prepared from **5** via **6** and **7**, and furthermore probably **8**, **9**, **10**, and **11**. The reaction of **1** or **3d** with a voluminous aliphatic amine like *tert*-butylamine stops apparently at **10a**, which is transformed by water into **14a** and by *p*-toluidine into **15**. The pyrrolinediimines **12** are brominated to **16** and hydrolyzed by 2N HCl to **17**. The reaction course of perchlorobutatriene (**18**) with *p*-toluidine to **12b** and with *tert*-butylamine to **14a** is discussed.

Vor einigen Jahren haben wir aus Perchlorbutenin (**1**) mit sek. aliphatischen Aminen die Enimine **2**¹⁾ und mit prim. aliphatischen Aminen eine Reihe von Aldoketenimininen **3**²⁾ dargestellt. Diese Reaktionen wurden in Ether bei Raumtemperatur mit 2 mol der betreffenden Amine durchgeführt. Aromatische prim. und sek. Amine reagieren unter diesen Bedingungen mit **1** äußerst langsam oder gar nicht, wohl aber in THF.

Darstellung der Pyrrolindiimine **12** und Strukturbeweis

Bei der Reaktion von **1** mit Anilin im Molverhältnis 1:2 in Ether schied sich zwar 1 mol Anilinhydrochlorid ab, doch wurde überraschenderweise neben 70% unverändertem **1** in geringer Menge ein gelbes, völlig chlorfreies Produkt isoliert. Durch Behandlung von **1** mit Anilin im Molverhältnis 1:8 konnte diese Verbindung in THF mit

42% und in DMF mit 58% Ausbeute rein gewonnen werden. Analog zusammengesetzte Produkte wurden aus **1** mit *p*-Toluidin und *p*-Anisidin erhalten und sogar aus Perchlorbutatrien (**18**).



3,6,7	R	9,12,13	R	R'
a	C ₆ H ₅	a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	b	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
c	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	c	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)
d	t-C ₄ H ₉	d	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	C ₆ H ₅
		e	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	C ₆ H ₅
		f	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)

Mit einem Austausch sämtlicher Chloratome sind auch die Reaktionen von **1** und **18** mit Thiolaten in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln, die zu Tetrakisthiobuteninen, Tetrakisthiobutatrienen und Pentakisthio-1,3-butadienen führen³⁾, verbunden. Doch kann es sich hier auf Grund der Elementaranalysen und Spektren nicht um Amin-

analoge einer dieser Strukturtypen handeln. Diese Daten und weitere Untersuchungen zwingen zu dem Schluß, daß außer der vollständigen Chlorsubstitution noch eine Dehydrierung unter Abspaltung von einem mol Wasserstoff eingetreten ist, was nur mit der Bildung der Pyrrolindiimine **12a–c** zu erklären ist.

Das IR-Spektrum (KBr) von **12a** zeigt keine Bande im Bereich der Dreifachbindungen oder kumulierten Doppelbindungen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$) erscheinen die aromatischen Protonen als „Gebirge“ bei $\delta = 6.4\text{--}7.5$. Daneben tritt ein NH-Bauch bei 7.6 und das Singulett eines Vinylprotons bei 5.8 auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt 20:1:1. Die UV-Spektren von **12a–c** und der später beschriebenen Verbindungen **12d, e** und **13d, f** zeigen sämtlich vier ausgeprägte Maxima in der Nähe von 200, 245, 290 und 360 nm.

Ein sicherer Konstitutionsbeweis wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von **12a** erbracht.

12a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1136.4(4)$, $b = 1002.8(4)$, $c = 1177.4(4)$ pm und $\alpha = 115.57^\circ$, $\beta = 77.94^\circ$, $\gamma = 113.30^\circ$.

Die Messung erfolgte an einem STOE-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm). Die Anzahl der gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexe betrug 2750.

Die Struktur wurde mit Hilfe der direkten Methoden⁴⁾ gelöst. Wasserstoffatome wurden während der Strukturverfeinerung⁵⁾ aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und in die Verfeinerung einbezogen. Der abschließende R -Wert betrug 0.058*).

Die Bindungslängen und Bindungswinkel des Pyrrolinsystems sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abb. 1 die Schwingungsellipsoide der Wasserstoffatome verkleinert dargestellt.

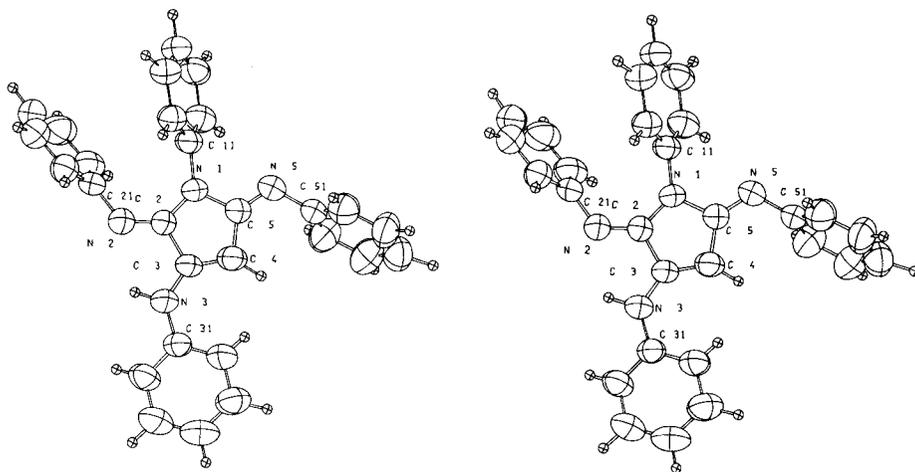


Abb. 1. ORTEP⁶⁾-Zeichnung von **12a**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50153, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Bindungslängen von **12a** in pm

N1–C2	138.9(5)	N2–C21	143.0(6)	C4–H4	101.0(5)
N1–C5	142.8(5)	C3–N3	135.1(5)	C4–C5	145.0(6)
N1–C11	143.0(5)	C3–C4	134.4(4)	C5–N5	126.6(5)
C2–N2	126.8(5)	N3–H3	95.0(4)	N5–C51	142.2(5)
C2–C3	147.6(6)	N3–C31	139.9(6)		

Tab. 2. Bindungswinkel von **12a** in °

C2–N1–C5	108.5(3)	C2–C3–N3	115.4(3)	C5–C4–H4	114.0(3)
C2–N1–C11	128.6(3)	C2–C3–C4	108.9(3)	C3–C4–C5	108.6(3)
C5–N1–C11	121.7(3)	N3–C3–C4	135.7(4)	C5–N5–C51	116.9(4)
N2–C2–N1	132.9(4)	C3–N3–H3	110.0(3)	N1–C5–C4	107.1(3)
C3–C2–N1	106.8(3)	H3–N3–C31	119.0(3)	N1–C5–N5	120.8(4)
C3–C2–N2	120.3(3)	C3–N3–C31	130.1(3)	C4–C5–N5	132.1(4)
C2–N2–C21	125.6(4)	C3–C4–H4	136.0(3)		

Untersuchungen zum Reaktionsablauf

Verläuft die Reaktion von **1** zu **12** über die intermediär auch spektroskopisch nicht nachweisbaren Ketenimine **3**? Um das zu prüfen, wurde versucht, die Ketenimine **3a–c** aus der bekannten Säure **5**⁷⁾ über deren Amide **6a–c** nach gängigen Verfahren darzustellen. Die Dehydratisierung von **6** nach der für die Darstellung von Keteniminen bewährten Methode mit Triphenylphosphandibromid und Triethylamin in Methylenchlorid⁸⁾ lieferte nur Zersetzungsprodukte. Als besser gangbar erwies sich der Umweg über die Imidoylechloride **7**, die mit Phosphor(V)-chlorid als sehr feuchtigkeitsempfindliche gelbe Öle anfallen. Bei ihrer Destillation bei 0.01 Torr/ 120–150°C wandeln sie sich unter HCl-Abspaltung und Zersetzung teilweise in **3** um, wie aus den IR-Spektren ersichtlich ist, die neben der breiten C=N-Bande bei 1700 eine weitere bei 2020 cm⁻¹ aufweisen. Thermische Dehydrochlorierungen von Imidoylechloriden zu Keteniminen wurden gelegentlich beobachtet⁹⁾. Leider sind die Ketenimine **3a–c** auch bei der Weiterbehandlung von **7** mit Triethylamin in Ether nicht rein erhältlich. Die braunen Öle zersetzen sich unter Selbsterwärmung in kurzer Zeit jedoch nicht so rasch, daß man sie nicht sofort nach ihrer Darstellung zu **12** umsetzen könnte. Mit 6 mol *p*-Toluidin wurde so aus **3b** das schon als Reaktionsprodukt von **1** mit diesem Amin bekannte **12b** in 38proz. Ausbeute erhalten.

Die Ketenimine **3a–c** unterscheiden sich in den IR-Spektren von den früher beschriebenen *N*-Alkylketenimininen **3**²⁾ durch eine Verschiebung der Kumulenbande um 20 cm⁻¹ nach kleineren Wellenzahlen auf 2020 cm⁻¹ und durch die Signallage des Aldoketeniminprotons im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 5.5$ gegenüber 5.1 bei jenen.

Für die Weiterreaktion von **3** kommt u. a. eine Aminaddition zu den Amidinen **4** in Betracht¹⁰⁾. Diese sollten möglicherweise auch aus **7** mit Aminen zugänglich sein. Aus der Reaktion von **7b** mit *p*-Toluidin ging aber nicht **4b**, sondern wiederum **12b** hervor. Demnach reicht bereits die geringe Basizität des *p*-Toluidins für die Dehydrochlorierung von **7** zu **3** aus. Damit ist auch der Weg zur Synthese gemischt substituierter

Pyrrolindiimine **12** offen. Diese Reaktionen können ausgehend von den Säureamiden **6** ohne Isolierung von **7** im Eintopfverfahren durchgeführt werden. Aus **6b** wurde so über **7b** und dessen Behandlung mit Anilin ein Produkt mit einer für **12d** stimmenden Elementaranalyse erhalten, das sich aber durch den Schmelzbereich (137–145 °C) und das ¹H-NMR-Spektrum mit seinen beiden Signalen für die Methylprotonen bei $\delta = 2.15$ und 2.28 (4:1) als Isomerengemisch ausweist.

Dieser Befund ist nur verständlich, wenn an dem Ringschluß eine Gruppe mit zwei verschiedenen Aminresten, der Bildung von **12d** und **13d** entsprechend, beteiligt ist. Eine solche Gruppe ist bereits in **4** enthalten. Doch dürfte die geringe Basizität aromatischer Amine¹¹⁾ zu dessen Dehydrochlorierung nicht ausreichen. Wahrscheinlicher ist eine direkt zum Allen **8** führende S_N2'-Reaktion von **3** mit dem Amin. Durch Addition von weiterem Amin an das zentrale C-Atom von **8** kann dann die ringschließende Spezies **9** entstehen. Die Richtung des Ringschlusses wird, wenn R und R' verschieden sind, von der Lage des Prototropiegleichgewichts innerhalb ihrer Amidinogruppe bestimmt. In dem so gebildeten α -Chloramin \rightleftharpoons Immoniumchlorid **10** ist das letzte Chloratom leicht austauschbar¹²⁾ zu **11**, das dann zu **12** dehydriert wird.

Pyrrolindiimine (Maleindiimine), die an sämtlichen Stickstoffatomen substituiert sind, kennt man bisher nicht. Daß im letzten Schritt ihrer Bildung eine Dehydrierung durch Luftsauerstoff eintreten kann, wie hier für **11** \rightarrow **12** angenommen, beweist die Reaktion von Hexahydrophthalimidin mit Anilin, die zum Diphenylderivat des Tetrahydrophthalimidins führt¹³⁾.

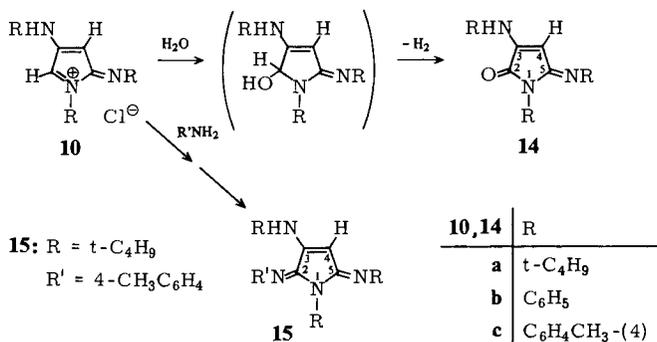
Isomerengemische aus **12** und **13** sind anscheinend weitgehend vermeidbar, wenn die Amidinogruppe von **9** einen sperrigen Substituenten enthält. Der Ringschluß erfolgt dann überwiegend vom sterisch weniger gehinderten Stickstoffatom aus. Jedenfalls wurde aus dem mesitylsubstituierten Imidoylechlorid **7c** mit Anilin ein Produkt mit scharfem Zers.-P. und nur je einem Singulett für die *o*- und *p*-Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum erhalten, wahrscheinlich **12e**. Auch *N*-Alkylketenimine **3** sind einsetzbar. So reagiert reines **3d**²⁾ mit *p*-Toluidin einheitlich unter Bildung von **13f**.

Von dem in dieser Reaktion intermediär auftretenden **9f** ist zu erwarten, daß der Ringschluß von der basischeren aliphatischen Aminogruppe aus erfolgt und somit letztlich **13f** entsteht. Von *N*-Arylmonosubstituierten Amidinen ist nämlich bekannt, daß sie hauptsächlich in der Aryliminform vorliegen, während bei *N*-Alkylmonosubstituierten Amidinen das Alkylamintautomere im Gleichgewicht bevorzugt ist¹⁴⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum mit seinen drei Singulett für die Methylprotonen, von denen zwei sehr nahe beieinander liegen, erlaubt keine eindeutige Unterscheidung von **12f** und **13f**.

Mit aliphatischen primären Aminen (*n*-Propylamin, Isopropylamin und Cyclohexylamin) in THF oder DMF liefert **1** nur Zersetzungsprodukte, was wahrscheinlich mit der Instabilität der betreffenden Ketenimine **3**²⁾ zusammenhängt. Lediglich mit überschüssigem *tert*-Butylamin ist aus **1** oder auch aus reinem **3d** ein definiertes chlorfreies Produkt erhältlich, das aber im Unterschied zu **12** nur drei Aminreste und eine Carbonylfunktion der Struktur **14a** entsprechend enthält.

Im IR-Spektrum (KBr) von **14a** tritt eine intensive C=O-Bande bei 1700 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) zeigt neben dem Singulett des Vinylprotons bei $\delta = 4.9$ einen NH-Bauch bei 4.82 und die Signale bei 1.50 und 1.25, letzteres mit einer Aufspaltung von 0.5 Hz, für die *tert*-Butylgruppen.

Konstitutionsbeweisend für **14a** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum. Neben den Signalen der tert. C-Atome und der Methylgruppen sind für die Ring-C-Atome vier Signale bei $\delta = 167.6, 154.6, 141.1$ und 84.0 zu erkennen. Letzteres spaltet im ^{13}C - ^1H -gekoppelten Spektrum mit 176 Hz auf und ist somit dem C-4 zuzuordnen. Das Signal 141.1 kommt C-3 zu. Die starke Verschiebungsdifferenz beruht auf dem enaminiartigen Charakter des Strukturelements C-3=C-4 (Verschiebungswerte bei regulären Aminen für $\alpha\text{-C}$ $115 - 141$, für $\beta\text{-C}$ $90 - 110$)^{15,16}. Die weitere Zuordnung von 167.6 zu C-2 (Amide $150 - 180$)¹⁵ und 154.6 zu C-5 (Imine $140 - 165$)¹⁵ wird noch durch die Aufspaltung von 167.6 mit 9.5 Hz als 3J -Kopplung (4-H, C-2) gestützt.



Die Entstehung von **14** an Stelle von **12** kann nur so erklärt werden, daß die Reaktion auf der Stufe des Immoniumchlorids **10** stehengeblieben ist und dieses dann durch Wassereinwirkung im Verlauf der Aufarbeitung und anschließende Dehydrierung weiter verändert wurde. Daß **10a** wegen seiner voluminösen Substituenten leichter von Wasser als von weiterem Butylamin angegriffen wird, erscheint plausibel. Zwar war **10a** bei der Umsetzung von **3d** nach Aufarbeitung unter Wasserausschluß seiner extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wegen nicht faßbar, doch konnte gezeigt werden, daß es mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Amin wie *p*-Toluidin unter wasserfreien Bedingungen zu einem Pyrrolindiimin **15** weiterreagiert.

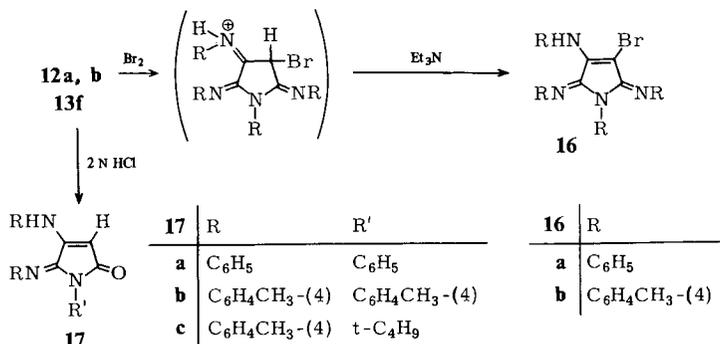
Das IR- und ^1H -NMR-Spektrum sind mit der Struktur **15** vereinbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\text{CDCl}_3/\text{TMS} = 0$ ppm) befinden sich im Bereich $\delta = 88.5 - 155.6$ insgesamt 8 Signale, von denen je 4 der *p*-Tolylgruppe ($146.1, 131.2, 129.6, 119.4$) und dem Pyrrolingerüst ($155.6, 149.7, 141.7, 88.5$) zukommen. Die Zuordnung dieser Signale erfolgte analog **14a** (s. exp. Teil), wobei für C-2 $\delta = 149.7$ (C=N-Aryl) an Stelle von 167.6 (C=O) bei **14a** auftritt.

Die Reaktion **1** \rightarrow **10a** mit *tert*-Butylamin ist ein sterisch bedingter Sonderfall. Die Weiterreaktion von **10a** zu **15** gelingt nur mit einem aromatischen Amin. Mit *n*-Propylamin und Isopropylamin war kein definiertes Produkt erhältlich.

Bromierungs- und Hydrolyseprodukte

Ihrem Enamincharakter entsprechend sollten die Pyrrolindiimine **12** an C-4 elektrophil substituierbar sein. Mit Brom in Tetrachlormethan erhält man aus **12a** und **b** zunächst rote, wahrscheinlich salzartige Addukte, die sich mit Triethylamin, wie von Enaminen bekannt ist¹⁷, in die gelben Substitutionsprodukte **16a** und **b** überführen

lassen. Den Erhalt der Grundstruktur beweisen die UV-Spektren mit ihren vier charakteristischen Absorptionsmaxima.



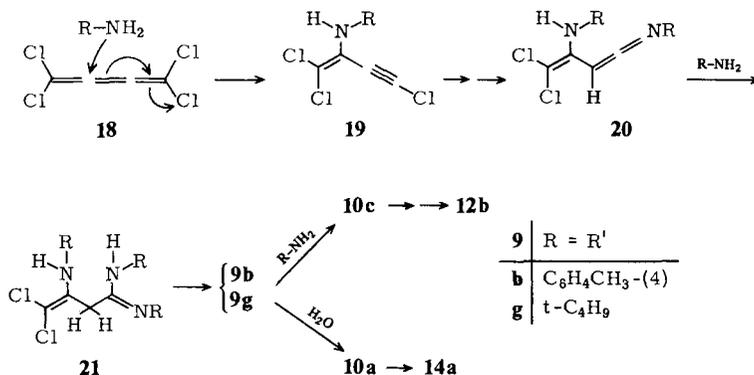
Die Pyrrolindiiimine **12** werden von starken Basen bei Raumtemperatur nicht angegriffen. Von konz. Mineralsäuren werden sie rasch zersetzt. 2N HCl bewirkt eine tiefe Rotfärbung, die sich sehr langsam aufhellt. Die nach Neutralisierung isolierten gelben Produkte zeigen im IR-Spektrum eine intensive Carbonylbande bei 1710–1722 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum nach wie vor das Signal des Vinylprotons im Bereich δ = 5.8–6.0. Aus der Analyse und den ¹H-NMR-Spektren folgt, daß jeweils nur eine der beiden Iminogruppen hydrolysiert worden ist. Für die aus **12a** und **b** dargestellten Verbindungen kommen somit die Strukturen **14b** und **c** oder **17a** und **b** in Betracht. Um diese Frage zu entscheiden, erschien die gemischt substituierte Verbindung **15** geeignet. Aus deren Hydrolyse sollte nämlich, falls die *p*-Tolyliminogruppe davon betroffen wäre, das bekannte Pyrrolinon **14a** hervorgehen. **15** wird jedoch von 2N HCl sofort vollständig zersetzt. Immerhin läßt dieses negative Ergebnis vermuten, daß die Zersetzung nicht mit einer Hydrolyse der *p*-Tolyliminogruppe beginnt, denn **14a** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil.

Auffällig ist auch die hohe Resistenz von **12e** gegen 2N HCl; nach 15 Stunden ist die Verbindung, vermutlich infolge sterischer Hinderung der Hydrolyse durch die Mesityliminogruppe, noch größtenteils unverändert. Dies spricht sehr für die Struktur **17** der Hydrolyseprodukte, die auch durch einen Vergleich ihrer UV-Spektren mit dem von **14a** erhärtet wird. Das UV-Spektrum von **14a** zeigt nämlich nur drei Maxima (193, 263 und 322 nm), während in den Spektren sämtlicher Hydrolyseprodukte vier Maxima bei etwa 200, 240, 280 und 360 nm auftreten. Offenbar sind die Iminogruppen in 2-Stellung durch die benachbarten Aminogruppen sterisch abgeschirmt, so daß nur die Iminogruppen in 5-Stellung eines Pyrrolindiiamins leicht hydrolysierbar sind. Für **13f**, das unter Abspaltung einer Tolyliminogruppe nach diesem Konzept zu **17c** reagiert, ist dann die Alternative **12f** sicher auszuschließen.

Schlußbemerkungen

Wie bereits erwähnt, sind Pyrrolindiiimine **12** nicht nur aus **1**, sondern auch weniger gut aus **18** erhältlich. Die Reaktion von **18** mit *p*-Toluidin zu **12b** kann nicht wie die von **1** über **3** und **8** zur ringschließenden Zwischenstufe **9** führen. Von Thiolaten wird **18** in einer S_N2'-Reaktion angegriffen³⁾. Nach dem gleichen Prinzip würde mit einem Amin

das Butenin **19** entstehen. Dieses kann analog der Reaktionsfolge **1** → **2** → **3**²⁾ mit weiterem Amin über das Ketenimin **20** in das Amidin **21** übergehen, dessen prototrope Umlagerung **9** ergibt.



Wenn der von **18** ausgehende Reaktionsverlauf tatsächlich bei **9** in den von **1** ausgehenden einmündet, dann muß auch in der Reaktion von **18** mit *tert*-Butylamin das Pyrrolinon **14a** faßbar sein, was tatsächlich der Fall ist.

Der hier postulierte Reaktionsweg von **1** zu den Pyrrolindiiminen **12** konnte, was die Zwischenstufen **3**, **9** und **10** anbetrifft, durch eine Reihe von Experimenten gestützt werden. Weitere Argumente für das Auftreten namentlich von **8** und **9** sind der nachfolgenden Abhandlung¹⁸⁾ zu entnehmen.

Dem *Fonds der Chemie* sprechen wir unseren ergebensten Dank für die gewährte Sachbeihilfe aus. Dem *Institut für Kristallographie der F. U. Berlin* danken wir für technische Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G, ¹H-NMR mit dem Varian-Gerät T 60, ¹³C-NMR mit dem Bruker Gerät WH 90 und UV mit dem Beckman-Gerät DBG T.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Pyrrolindiimine 12a – c: 1.90 g (10 mmol) **1**¹⁹⁾ in 30 ml absol. DMF werden mit 80 mmol eines prim. aromatischen Amins 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird gründlich mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.20 – 0.063) mit Chloroform säulenchromatographisch gereinigt.

N,1-Diphenyl-2,5-bis(phenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (12a): Aus **1** mit 7.45 g Anilin. Ausb. 2.40 g (58%) gelbe Kristalle vom Schmp. 163 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3320 (N–H), 3030 (C–H), 1640 mit Aufspaltung 1620, 1590 mit Aufspaltung 1580 cm⁻¹ (C=N oder C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 7.6 (1H, NH), 6.4–7.5 (m, 20H, Aromat), 5.8 (s, 1H, =CH). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 198 (4.90), 243 (4.70), 292 (4.40), 355 nm (4.49). – MS (70 eV): *m/e* = 414 (M⁺).

C₂₈H₂₂N₄ (414.5) Ber. C 81.13 H 5.35 N 13.52 Gef. C 80.93 H 5.48 N 13.64

N,1-Bis(4-methylphenyl)-2,5-bis(4-methylphenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (12b)

a) Aus **1** mit 8.60 g *p*-Toluidin. Ausb. 3.75 g (79%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 135–136 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3320 (N–H), 1650, 1625, 1600 (C=N oder C=C). – ¹H-NMR

(CDCl₃/TMS int.): $\delta = 7.5$ (1H, NH), 6.20–7.15 (m, 16H, Aromat), 5.72 (s, 1H, =CH), 2.05–2.30 (m, 12H, CH₃). – UV (*n*-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 197 (4.72), 245 (4.50), 290 (4.16), 360 nm (4.26). – MS (70 eV): $m/e = 470$ (M⁺).

C₃₂H₃₀N₄ (470.6) Ber. C 81.67 H 6.43 N 11.94 Gef. C 81.20 H 6.75 N 11.93

b) Aus **3b**: 1.50 g (5.0 mmol) rohes **7b** werden in 50 ml THF mit 1.10 g (11 mmol) Triethylamin 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zur Lösung des so gebildeten **3b** werden, ohne vom Triethylaminhydrochlorid abzufiltrieren, 3.20 g (30 mmol) *p*-Toluidin gegeben. Man rührt 2 d bei Raumtemp., filtriert und dampft die Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ethanol gelöst. Bei vorsichtiger Wasserzugabe scheiden sich 0.95 g (40%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 135–136°C ab.

c) Aus **18**: 380 mg (2.0 mmol) **18**²⁰ werden mit 1.72 g (16 mmol) *p*-Toluidin in 20 ml THF 4 d bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert vom Aminhydrochlorid ab und dampft i. Vak. ein. Das braune Öl wird wie zuvor chromatographiert. Ausb. 265 mg (28%) vom Zers.-P. 135–136°C.

N,1-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-bis(methoxyphenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (12c): Aus **1** mit 9.86 g *p*-Anisidin. Ausb. 2.15 g (40%) gelbe Kristalle vom Schmp. 167°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3295 (N–H), 1635 (C=N), 1610 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): $\delta = 7.4$ (1H, NH), 6.3–7.2 (m, 16H, Aromat), 5.63 (s, 1H, =CH), 3.73 (s, 6H, OCH₃), 3.62 (s, 6H, OCH₃). – UV (*n*-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 (4.85), 245 (4.62), 290 (4.28), 370 nm (4.36). – MS (70 eV): $m/e = 534$ (M⁺).

C₃₂H₃₀N₄O₄ (534.6) Ber. C 71.89 H 5.66 N 10.48 Gef. C 71.68 H 5.79 N 10.45

3,4,4-Trichlor-3-buten säure (5): Darstellung nach Lit.¹⁾ mit erheblicher Verbesserung der Ausbeute. Durch 12 h Erhitzen von 26.0 g (0.10 mol) Morpholid mit 200 ml konz. Salzsäure unter Rückfluß werden 16.0 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 55°C [aus Petrolether (30–50°C)] erhalten.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Säureamide 6a–c: 9.5 g (50 mmol) **5** werden mit 9.0 g (75 mmol) Thionylchlorid 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Überschusses i. Vak. wird der Rückstand in 150 ml absol. Benzol gelöst. Dann werden 100 mmol Amin in 50 ml absol. Benzol zuge tropft. Nach 3 h Rühren wird abgesaugt und der Niederschlag gründlich mit Wasser ausgewaschen, wobei die Amide als feste Rohprodukte zurückbleiben.

3,4,4-Trichlor-N-phenyl-3-butenamid (6a): Umsetzung mit 9.3 g Anilin. Ausb. 11.5 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 168°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3240 (N–H), 1650 (C=O), 1605, 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/TMS ext.): $\delta = 8.85$ (NH), 6.5–7.2 (m, 5H, Aromat), 3.28 (s, 2H, CH₂).

C₁₀H₈Cl₃NO (264.5) Ber. C 45.40 H 3.09 Cl 40.21 N 5.29
Gef. C 45.39 H 3.14 Cl 40.20 N 5.22

3,4,4-Trichlor-N-(4-methylphenyl)-3-butenamid (6b): Umsetzung mit 10.7 g *p*-Toluidin. Ausb. 12.7 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 162–163°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3280 (N–H), 1648 (C=O), 1605 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/TMS ext.): $\delta = 8.80$ (1H, NH), AB-Signal ($\delta_A = 6.65$, $\delta_B = 7.00$, $J = 7$ Hz), 3.28 (s, 2H, CH₂), 1.75 (s, 3H, CH₃).

C₁₁H₁₀Cl₃NO (278.6) Ber. C 47.43 H 3.62 Cl 38.18 N 5.03
Gef. C 47.02 H 3.73 Cl 37.95 N 4.99

3,4,4-Trichlor-N-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-butenamid (6c): Umsetzung mit 13.5 g Mesidin. Ausb. 14.2 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 225°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3220 (N–H), 1640 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): $\delta = 9.40$ (1H, NH), 6.80 (s, 2H, Aromat), 3.68 (s, 2H, CH₂), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 6H, CH₃).

C₁₃H₁₄Cl₃NO (303.6) Ber. C 50.92 H 4.60 Cl 34.67 N 4.57
Gef. C 50.87 H 4.68 Cl 34.70 N 4.58

1,3,4-Tetrachlor-N-aryl-3-buten-1-imine 7a–c: 10 mmol **6a, b** oder **c** werden in 50 ml absol. Benzol mit 10 mmol Phosphor(V)-chlorid 1 h zum Sieden erhitzt. Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid werden i. Vak. abdestilliert. Durch Destillation im Kugelrohrfen bei 0.01 Torr bei max. 150 °C (Badtemp.) erhält man rohes **7a, b** oder **c** in Form gelber Öle (Ausb. ca. 60%). – IR (kap. Schicht): 1700 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 4.0 (s, CH₂).

N-Aryl(trichlorvinyl)ketenimine 3a–c: 10 mmol rohes Imidoylchlorid **7a, b** oder **c** und 5 ml frisch dest. Triethylamin in 30 ml absol. Ether werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 30 min bei Raumtemp. gerührt. Man saugt über eine Umkehrfritte unter Luftausschluß vom Triethylaminhydrochlorid ab und dampft die Lösung i. Vak. ein, wobei die Ketenimine als braune Öle zurückbleiben, die unter Selbsterwärmung rasch verharzen. – IR (kap. Schicht): 2020 cm⁻¹ (C=C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 5.5 (s, =CH).

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Pyrrolindiiimine 12/13d und 12e: 5.0 mmol Amid **6b** oder **c** werden mit 1.05 g (5.0 mmol) Phosphor(V)-chlorid in 30 ml absol. Benzol 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Benzols und des Phosphoroxychlorids i. Vak. werden die als gelbe Öle zurückbleibenden Imidoylchloride **7** in 40 ml absol. THF gelöst und tropfenweise mit 5.0 g (55 mmol) Anilin in 10 ml absol. THF verrührt. Nach 2 d wird vom Anilinhydrochlorid abgesaugt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das braune Öl wie für **12a–c** angegeben gereinigt.

5-(4-Methylphenylimino)-N,1-diphenyl-2-(phenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (12d) und 1-(4-Methylphenyl)-N-phenyl-2,5-bis(phenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (13d) aus 6b: Ausb. 1.20 g (56%) gelbe Kristalle vom Schmp. 137–145 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3305 (N–H), 1645, 1633, 1600, 1580 cm⁻¹ (C=N oder C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int): δ = 7.6 (1H, NH), 6.4–7.4 (m, 19H, Aromat), 5.80 (s, 1H, =CH), 2.28, 2.15 (2 s, 3H, CH₃). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 201 (4.61), 246 (4.38), 205 (4.06), 355 nm (4.15).

C₂₉H₂₄N₄ (428.5) Ber. C 81.28 H 5.65 N 13.07 Gef. C 81.04 H 5.75 N 13.14

N,1-Diphenyl-2-(phenylimino)-5-(2,4,6-trimethylphenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (12e) aus 6c: Ausb. 0.80 g (35%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 202–203 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3315 (N–H), 1645, 1620, 1580 cm⁻¹ (C=N oder C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int): δ = 7.55 (1H, NH), 6.45–7.30 (m, 17H, Aromat), 5.43 (s, 1H, =CH), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 6H, CH₃). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 204 (4.72), 243 (4.46), 294 (4.23), 345 nm (4.18).

C₃₁H₂₈N₄ (456.6) Ber. C 81.65 H 6.18 N 12.28 Gef. C 80.90 H 6.34 N 12.08

1-tert-Butyl-N-(4-methylphenyl)-2,5-bis(4-methylphenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (13f): 550 mg (2.0 mmol) reines **3d**²⁾ in 20 ml absol. THF werden mit 1.29 g (12 mmol) *p*-Toluidin in 5 ml absol. THF 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Ether chromatographiert. Ausb. 350 mg (40%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 157–158 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3320 (N–H), 1640, 1625, 1605 cm⁻¹ (C=N oder C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int): δ = 7.45 (1H, NH), 6.25–7.20 (m, 12H, Aromat), 5.95 (s, 1H, =CH), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 1.27 (s, 9H, tBu). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 199 (4.72), 246 (4.57), 298 (4.35), 343 nm (4.33). – MS (70 eV): *m/e* = 436 (M⁺).

C₂₉H₃₂N₄ (436.6) Ber. C 79.78 H 7.39 N 12.83 Gef. C 79.38 H 7.74 N 12.60

1-tert-Butyl-3-(tert-butylamino)-5-(tert-butylimino)-3-pyrrolin-2-on (14a)

a) Aus **1**¹⁹⁾: 1.90 g (10 mmol) **1** werden mit 7.30 g (100 mmol) *tert*-Butylamin in 20 ml absol. DMF 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 80 ml Wasser wird wie für **12a–c** angegeben weiterverfahren. Man erhält ein gelbes allmählich erstarrendes Öl. Ausb. 1.37 g (49%) farb-

lose Blättchen vom Schmp. 124–125 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3310 (N–H), 1700 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS ext.): $\delta = 4.90$ (s, 1H, =CH), 4.82 (1H, NH-Bauch), 1.50 (s, 9H, tBu), 1.25 (d, $J = 0.5$ Hz, 18H, tBu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 167.6$ (dd, C-2, $^3J_{4\text{-H,C-2}} = 9.5$, $^3J_{\text{NH,C-2}} = 4.5$ Hz), 154.6 (d, C-5, $^2J_{4\text{-H,C-5}} = 8.1$ Hz), 141.1 (d, C-3, $^2J_{4\text{-H,C-3}}$ ca. 0.5 Hz), 84.0 (dd, C-4, $^1J = 175.8$, $^3J_{\text{NH,C-4}} = 5.9$ Hz), 57.6, 54.3, 50.8 (tert. C), 31.7, 30.1, 28.3 (CH_3). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 193 (3.99), 263 (4.18), 322 nm (3.73).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$ (279.4) Ber. C 68.78 H 10.46 N 15.04 Gef. C 68.86 H 10.00 N 14.89

b) Aus **3d**²: 550 mg (2.0 mmol) reines **3d** in 30 ml absol. THF werden mit 1.5 g (20 mmol) *tert*-Butylamin **4d** bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren werden Lösungsmittel und überschüssiges Amin i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende braune Öl wie zuvor chromatographiert. Ausb. 200 mg (36%) vom Schmp. 124 °C (aus Ethanol/Wasser).

c) Aus **18**²⁰: 380 mg (2.0 mmol) **18** in 10 ml absol. THF werden mit 1.50 g (20 mmol) *tert*-Butylamin **4d** bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung analog b) erhält man 250 mg (45%) vom Schmp. 124 °C (aus Ethanol/Wasser).

N,1-Di-tert-butyl-5-(tert-butylimino)-2-(4-methylphenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (15): 9.5 g (50 mmol) **1**¹⁹ in 150 ml trockenem DMF werden mit 29.0 g (40 mmol) *tert*-Butylamin unter strengem Feuchtigkeitsausschluß **2d** bei Raumtemp. gerührt. Dann gibt man 10.7 g (10 mmol) *p*-Toluidin zu und rührt weitere 24 h. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wird mit Ether extrahiert. Der beim Eindampfen i. Vak. der mit Wasser gewaschenen und über MgSO_4 getrockneten Etherlösung erhaltene Rückstand kristallisiert bei Zugabe von wenig wäbr. Ethanol. Ausb. 3.5 g (19%) gelbe Kristalle vom Schmp. 184 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3400 (N–H), 1670 (C=N), 1580 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 6.6$ –7.2 (m, 4H, Aromat), 5.13 (s, 1H, =CH), 4.05 (s, 1H, NH), 2.30 (s, 3H, CH_3), 1.72 (s, 9H, tBu), 1.33 (s, 9H, tBu), 0.98 (s, 9H, tBu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 155.6$ (d, C-5, $^2J_{4\text{-H,C-5}} = 7.4$ Hz), 149.7 (dd, C-2, $^3J_{4\text{-H,C-2}} = 8$, $^3J_{\text{NH,C-2}} = 3$ Hz), 141.7 (d, C-3, $^2J_{4\text{-H,C-3}} = 1.5$ Hz), 146.1, 131.2, 129.6, 119.4 (C-aromat.), 88.5 (dd, C-4, $^1J = 172.8$, $^3J_{\text{NH,C-4}} = 3$ Hz), 57.8, 53.6, 50.6 (tert. C), 31.9, 30.3, 27.9 (CH_3 -Aliphat), 20.6 (CH_3 -Aryl). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.36), 233 (4.05), 293 nm (4.45). – MS (70 eV): $m/e = 368$ (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_4$ (368.6) Ber. C 74.95 H 9.85 N 15.20 Gef. C 74.56 H 9.71 N 15.00

4-Brom-N,1-diphenyl-2,5-bis(phenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (16a): Zu 2.1 g (5.0 mmol) **12a** in 50 ml Tetrachlormethan werden 1.6 g (5.0 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlormethan in 5 min unter Rühren getropft. Der rote Niederschlag wird abfiltriert und in 30 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 1.0 g (10 mmol) Triethylamin wird die hellgelbe Lösung langsam so lange mit Wasser versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet das Rohprodukt. Ausb. 0.90 g (36%) gelbe Kristalle vom Schmp. 90–92 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3290 (N–H), 1645, 1620, 1585 cm^{-1} (C=N, C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 6.4$ –7.6 (m). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.77), 248 (4.55), 285 (4.33), 359 nm (4.22). – MS (70 eV): $m/e = 492$ (M^+).

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BrN}_4$ (493.4) Ber. N 11.36 Gef. N 10.87

4-Brom-N,1-bis(4-methylphenyl)-2,5-bis(4-methylphenylimino)-3-pyrrolin-3-amin (16b): Analog **16a** aus 2.35 g (5.0 mmol) **12b** mit 1.6 g (5.0 mmol) Brom. Nach 5 min Rühren gibt man, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, 1.0 g (10 mmol) Triethylamin zu, rührt noch 5 min, filtriert und dampft die Lösung i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.20–0.063) mit Chloroform chromatographiert. Das gelbe Öl erstarrt nach Anreiben mit wenig Petrolether (30–50 °C). Ausb. 1.60 g (58%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 143–144 °C. – IR (KBr): 3270 (N–H), 1645, 1620, 1595 cm^{-1} (C=N, C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.):

$\delta = 7.3$ (Bauch, 1H, NH), 6.3–7.1 (m, 16H, Aromat), 2.0–3.3 (m, 12H, CH₃). – UV (*n*-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.60), 244 (4.35), 285 (4.12), 360 nm (4.00).

C₃₂H₂₉BrN₄ (549.5) Ber. Br 14.54 N 10.20 Gef. Br 14.50 N 9.94

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Pyrrolinone 17: 2.0 mmol **12a, b** und **13f** werden in 40 ml Ethanol mit 10 ml 2N HCl bei Raumtemp. gerührt. Nach Neutralisation mit 2N NaOH werden die Produkte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

1-Phenyl-4-(phenylamino)-5-(phenylimino)-3-pyrrolin-2-on (17a): Aus 830 mg **12a**. Ausb. 475 mg (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 210–211 °C. – IR (KBr): 3310 (N–H), 1722 (C=O), 1635 (C=N), 1590, 1585 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): $\delta = 6.8$ –7.6 (m, 16H, NH und Aromaten-H), 5.80 (s, 1H, =CH). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 193 (4.90), 237 (4.58), 275 (4.26), 365 nm (4.19). – MS (70 eV): *m/e* = 339 (M⁺).

C₂₂H₁₇N₃O (339.4) Ber. C 77.86 H 5.05 N 12.38 Gef. C 78.57 H 5.46 N 12.60

1-(4-Methylphenyl)-4-(4-methylphenylamino)-5-(4-methylphenylimino)-3-pyrrolin-2-on (17b): Aus 940 mg **12b**. Ausb. 295 mg (39%) gelbe Kristalle vom Schmp. 223–225 °C. – IR (KBr): 3300 (N–H), 1710 (C=O), 1650, 1622, 1600 cm⁻¹ (C=N, C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): $\delta = 6.75$ –7.45 (m, 13H, NH und Aromaten-H), 5.83 (s, 1H, =C–H), 2.33, 2.30, 2.27, (3 s, 9H, CH₃). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 (4.72), 239 (4.46), 282 (3.96), 373 nm (4.12).

C₂₅H₂₃N₃O (381.5) Ber. C 78.71 H 6.08 N 11.02 Gef. C 78.40 H 6.36 N 11.13

1-tert-Butyl-4-(4-methylphenylamino)-5-(4-methylphenylimino)-3-pyrrolin-2-on (17c): Aus 875 mg **13f**. Ausb. 390 mg (56%) gelbe Kristalle vom Schmp. 228 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3280 (N–H), 1713 (C=O), 1655, 1605 cm⁻¹ (C=N, C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): $\delta = 7.0$ –7.3 (m, 9H, NH und Aromaten-H), 5.98 (s, 1H, =CH), 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 1.39 (s, 9H, tBu). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 200 (4.49), 240 (4.29), 288 (3.96), 353 nm (3.91).

C₂₂H₂₅N₃O (347.5) Ber. C 76.05 H 7.25 N 12.09 Gef. C 75.70 H 7.37 N 11.99

- 1) A. Roedig und M. Fouré, Chem. Ber. **109**, 2159 (1976).
- 2) A. Roedig, W. Ritschel und M. Fouré, Chem. Ber. **113**, 811 (1980).
- 3) A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, Chem. Ber. **110**, 1484 (1977); A. Roedig und G. Zaby, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1606, 1614, 1626.
- 4) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- 5) J. M. Stewart, X-Ray-System-Version 1977, Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, University of Maryland 1977.
- 6) C.-K. Johnson, Ortep ORNL-3974 revised, Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge.
- 7) A. Roedig und H. Link, Chem. Ber. **87**, 971 (1954).
- 8) H. J. Bestmann, J. Lienert und T. Mott, Liebigs Ann. Chem. **718**, 24 (1968).
- 9) C. L. Stevens und J. C. French, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4398 (1954).
- 10) C. L. Stevens, R. C. Freemann und K. Noll, J. Org. Chem. **30**, 3718 (1965).
- 11) N. F. Hall und M. R. Sprinkle, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3469 (1932).
- 12) H. Böhme, E. Mundlos und O. E. Herboth, Chem. Ber. **90**, 2003 (1957).
- 13) G. F. Ficken und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1955**, 3525.
- 14) D. C. Prevorsek, J. Phys. Chem. **66**, 769 (1962).
- 15) F. W. Wehrli-T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra: Carbon-13 NMR Correlation Chart, Verlag Heyden, London 1976.
- 16) R. Stradi, P. Trimarco und A. Vigevani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1978**, 1.
- 17) H. J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **52**, 2641 (1969); D. Bürgi, A. Sterchi und M. Neuenschwander, ebenda **60**, 2195 (1977).
- 18) A. Roedig und W. Ritschel, Chem. Ber. **115**, 2664 (1982), nachstehend.
- 19) A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, Chem. Ber. **104**, 3378 (1971).
- 20) B. Heinrich und A. Roedig, Angew. Chem. **80**, 367 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 375 (1968).

[406/81]