

## Versuche zur acylootropen und silylootropen Tautomerie bei 1,5-Diacylcyclopentadienen und 6-Aminofulven-1-ketiminen

Klaus Hartke\*, Anita Kohl und Thomas Kämpchen

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

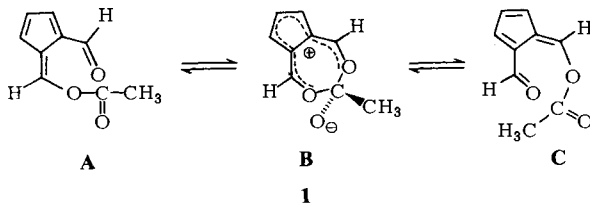
Eingegangen am 24. November 1982

Aus den 1,5-Diacyl-1,3-cyclopentadienen **2** erhält man mit Thallium-ethanolat die Thallium-cyclopentadienide **3**, die mit Acylhalogeniden und Chlortrimethylsilan die Acyl- bzw. Silylenol-ether **4–6** liefern. Diese zeigen nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen bis 140°C zum Teil acylo trope und silylo trope Tautomerie. Mit Diphenylborbromid bildet **3** die Dioxaborepine **8**. Die Kondensation von **2** mit Heptamethyldisilazan (**10**) liefert die 1-Acyl-6-(methylamino)fulvene **11**. Nach *O*-Methylierung von **11** setzen sich die erhaltenen Iminiumsals **14** mit Methylamin zu den 6-(Methylamino)fulven-1-ketiminen **17** um.

### Studies of Acylo tropic and Silylo tropic Tautomerism with 1,5-Diacylcyclopentadienes and 6-Aminofulvene-1-ketimines

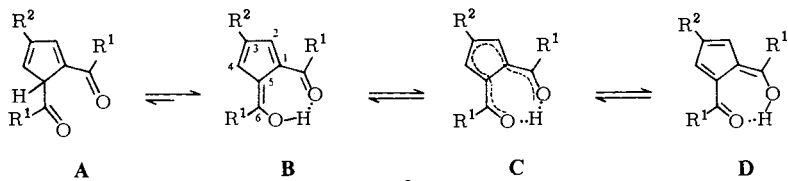
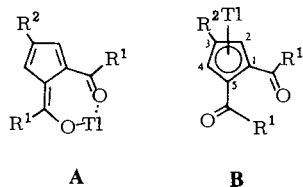
The 1,5-diacyl-1,3-cyclopentadienes **2** react with thallium ethanolate to yield the thallium cyclopentadienides **3**, which are transformed by acyl halides or chlorotrimethylsilane into the acyl or silyl enol ethers **4–6**. According to NMR studies some of these compounds show acylo tropic or silylo tropic tautomerism up to 140°C. With diphenylboron bromide **3** forms the dioxaborepines **8**. Condensation of **2** with heptamethyldisilazane (**10**) leads to the formation of the 1-acyl-6-(methylamino)fulvenes **11**. *O*-Methylation of **11** and aminolysis of the obtained iminium salts **14** with methylamine gives rise to the isolable 6-(methylamino)fulvene-1-ketimines **17**.

Zahlreiche Beobachtungen während der letzten zwanzig Jahre haben gezeigt, daß nicht nur der Wasserstoff zu einem schnellen Platzwechsel zwischen zwei Bindungszentren befähigt ist, sondern auch viele andere Atome oder Atomgruppen. Daher spricht man heute neben der klassischen, prototropen Tautomerie auch von metallotropen, acylo tropen, silylo tropen oder anderen Tautomerien. Einen ausgezeichneten Überblick über tautomere Verbindungen im Sinne dieser Begriffserweiterung geben *Minkin, Olekhnovich und Zhdanov*<sup>1,2</sup>. In Lit.<sup>1,2</sup> wird auch 5-(Acetoxymethylen)-1-formyl-1,3-cyclopentadien (**1**) als Beispiel für ein acylo tropes Tautomeres erwähnt, bei dem der schnelle Platzwechsel der Acetylgruppe **1A**  $\rightleftharpoons$  **1C** mit einer Aktivierungsenthalpie von  $\Delta G_{25^\circ}^\ddagger = 14.3$  kcal/mol erfolgt. Experimentelle Daten zu **1** sind u. W. bisher jedoch nicht publiziert worden.

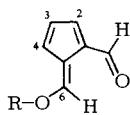


Im Rahmen unserer Untersuchungen über tautomere Verbindungen<sup>3-6</sup> haben wir uns unabhängig von den genannten russischen Autoren auch mit der acylotropen und silylotropen Tautomerie bei 1,5-Diacylcyclopentadienen beschäftigt und kommen für **1** zu einer etwas abweichenden Aussage.

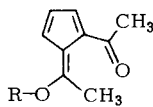
Die bekannten 1,5-Diacyl-1,3-cyclopentadiene **2a**<sup>7)</sup>, **2b**<sup>8)</sup>, **2c**<sup>9)</sup> und **2d**<sup>10)</sup> liegen ausschließlich in der wasserstoffverbrückten 6-Hydroxyfulven-Struktur **2B-D** vor. Der Platzwechsel des Protons erfolgt auch bei tiefen Temperaturen so schnell, daß nur symmetrische NMR-Spektren entsprechend **2C** beobachtet werden<sup>11)</sup>. *Pickett*<sup>12)</sup> schloß aus dem Mikrowellenspektrum von **2a** auf eine  $C_{2v}$ -Symmetrie (Formel **2aC**) für den Grundzustand. Mit seinen Daten war aber auch eine  $C_s$ -Symmetrie (Formel **2aB** und **2aD**) mit unsymmetrischer Wasserstoffbrücke vereinbar, jedoch sollte dann das Proton schneller als  $2 \cdot 10^{12}$  mal pro Sekunde zwischen beiden Sauerstoffatomen oszillieren, d. h. die Energiebarriere zwischen **2aB** und **2aD** dürfte kaum über dem Schwingungsgrundzustand liegen. *Fuess* und *Lindner*<sup>13)</sup> fanden durch Neutronenbeugungsuntersuchungen eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke für **2a** mit OH-Abständen von 1.343 und 1.214 Å. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen *Brown* und *Mitarbb.*<sup>14)</sup> durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Nach diesen Ergebnissen sollten Derivate der 1,5-Diacyl-1,3-cyclopentadiene **2** eine besonders interessante Substanzklasse zum Studium der acylotropen und silylotropen Tautomerie sein.

**2****3**

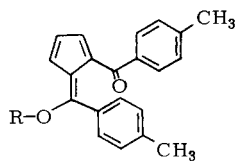
<b>2, 3</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	H	H
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>

**4-E**

<b>4</b>	R
<b>a</b>	CH <sub>3</sub> CO
<b>b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si

**5-E**

<b>5</b>	R
<b>a</b>	CH <sub>3</sub> CO
<b>b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si

**6-E**

<b>6</b>	R
<b>a</b>	CH <sub>3</sub> CO
<b>b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO
<b>d</b>	O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO

## Synthese der Acyl- und Silylenolether von 2

Besondere Schwierigkeiten hat uns die Synthese der *O*-Acyl- und *O*-Trimethylsilyl-Derivate von **2** bereitet. Schon *Lloyd* und *Preston*<sup>15)</sup> erwähnen, daß sie bei Versuchen zur Umsetzung von Acetylchlorid mit dem Natriumsalz von **2b** nur teerige Zersetzungsprodukte neben Ausgangsmaterial erhalten hätten. Auch wir konnten keine Acetylierung der Alkalisalze von **2** erreichen, selbst nicht mit so reaktiven Acetylierungsmitteln wie Acetylum-hexachloroantimonat. Ähnlich negativ verliefen Experimente mit Acetanhydrid und der neuen Hilfsbase 4-(Dimethylamino)pyridin<sup>16)</sup>. Eine Lösung brachten schließlich die Thallium(I)-Salze **3**, die aus **2** mit Thallium-ethanolat in praktisch quantitativer Ausbeute erhältlich sind, von Luftsauerstoff nicht zersetzt werden und sich monatelang im Exsiccator bei Raumtemperatur aufbewahren lassen.

Für die Thalliumsalze sind hauptsächlich die chelatisierte Struktur **3A** oder der  $\pi$ -Komplex **3B** zu diskutieren. Die NMR-Spektren sprechen mehr für **3B**, wie ein Vergleich der Daten von **2a** und **3a** in Tab. 1 und 2 zeigt. Dies kommt besonders bei den Formyl-Protonen zum Ausdruck, die bei **3a** einen für Aldehyde typischen Wert aufweisen. Für die chelatisierte Struktur **3aA** wäre eine chem. Verschiebung  $<9$  ppm zu erwarten gewesen infolge der Mittelung zwischen einer Formyl- und einer Hydroxymethylengruppe, wie sie auch **2a** zeigt. Im übrigen deutet die starke Hochfeldverschiebung der Signale aller anderen H-Atome in **3a** sowie der C-Atome 2, 4 und 3 im Vergleich zu **2a** auf eine besonders wirksame Abschirmung hin, wie sie eine negative Ladung im Fünfring hervorrufen sollte.

Tab. 1. Chemische Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale für **2a** und **3a** ([D<sub>6</sub>]DMSO)

Proton	<b>2a</b>	<b>3a</b>
Formyl-H	8.90 s	9.75 s
2-H, 4-H	7.52 d	6.55 d
3-H	6.56 t	5.90 t

Tab. 2. Chemische Verschiebung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale für **2a** (CDCl<sub>3</sub>) und **3a** ([D<sub>6</sub>]DMSO)

Kohlenstoff	<b>2a</b>	<b>3a</b>
Formyl-C	175.8	183.5
C-1, C-5	126.3	126.9
C-2, C-4	141.0	122.7
C-3	125.0	114.7

Die Thalliumsalze **3** lassen sich bei  $-30$  bis  $+40^\circ\text{C}$  unter striktem Feuchtigkeitsausschluß mit Säurehalogeniden oder Chlortrimethylsilan in die Enolether **4–6** überführen. Die thermische und hydrolytische Zersetzlichkeit der erhaltenen Produkte steigt erwartungsgemäß von **6** nach **4** an. Innerhalb derselben Ziffer sind die Acylderivate stets stabiler als die Silylderivate. So fällt **4b** bei  $-30^\circ\text{C}$  als leuchtend gelber Feststoff an, der oberhalb  $0^\circ\text{C}$  zu einem gelben Öl zerfließt, das sich schnell dunkel verfärbt und keine befriedigende Elementaranalyse mehr liefert. Das bei  $-30^\circ\text{C}$  als gelbes Öl hergestellte **4a** wird bei Raumtemp. zwar auch dunkel, läßt sich jedoch noch eindeutig analytisch und spektroskopisch charakterisieren. Demgegenüber sind **6a–d** kristalline Feststoffe, die bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß einige Zeit aufbewahrt werden können. Die Reaktion von **3d** mit Acylhalogeniden verlief zwar unter Abscheidung von Thalliumhalogenid, doch ließ sich kein Acylierungsprodukt mehr isolieren. Dies ist verständlich, denn eine Nitrogruppe an C-3 sollte die hydrolytische und thermische Labilität der Enolether-Bindung im Vergleich zu **4–6** noch erhöhen.

## Diskussion der NMR-Spektren

Voraussetzung für acylo trope oder silylo trope Tautomerie bei **4**–**6** ist eine *Z*-Konfiguration an der semicyclischen Doppelbindung. An dem Formylderivat **4a** läßt sich eindeutig nachweisen, daß es sich um das *E*-Isomere handelt. Daher erscheint die Annahme berechtigt, daß auch für die anderen Acylderivate von **5** und **6** die *E*-Konfiguration zutreffend ist. Eine solche Konfiguration wäre außerdem von Thalliumsalzen der Struktur **3B** zu erwarten; sie sollten in der energetisch bevorzugten Konformation mit abgewandten Sauerstoffatomen von der sterisch ungehinderten Seite acyliert werden. Demgegenüber legen die <sup>1</sup>H-NMR-Daten für das Silylderivat **4b** die *Z*-Konfiguration nahe, während die anderen Silylverbindungen **5b** und **6b** in Lösung *E/Z*-Gemische bilden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **4a** sind mit allen experimentell gefundenen Fernkopplungen im Exp. Teil aufgeführt. Entscheidend für die Ermittlung der Konfiguration der semicyclischen Doppelbindung ist die Lage des 6-H-Signals (CDCl<sub>3</sub>) bei relativ tiefem Feld von 8.78 ppm, bedingt durch den Anisotropieeffekt der *cis*-ständigen Formylgruppe. Löst man **4a** in CDBr<sub>3</sub>, so beobachtet man eine Signalverdoppelung bei gleichem Aufspaltungsmuster, die nur dem jetzt zusätzlich vorhandenen *Z*-Isomeren zugeschrieben werden kann (vgl. Exp. Teil). Das Verhältnis beträgt etwa *E*:*Z* = 40:60. Die *E/Z*-Isomerisierung wird vermutlich durch die im Lösungsmittel CDBr<sub>3</sub> vorhandenen Säurespuren katalysiert. Wird die Säure in CDBr<sub>3</sub> vor dem Lösen der Probe durch Adsorption an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entfernt, so registriert man wie in CDCl<sub>3</sub> nur das *E*-Isomere. Das *Z*-Isomere zeichnet sich durch eine beachtliche Hochfeldverschiebung des 6-H-Signals nach 8.23 ppm aus. Erwärmt man die saure CDBr<sub>3</sub>-Lösung auf 135 °C, so beobachtet man eine Zunahme des Hydrolyseproduktes **2a**. Ab 100 °C erfolgt außerdem eine starke Abnahme des *E*-Isomeren zugunsten von *Z*. Eine NMR-spektroskopisch schnelle Acetylgruppenwanderung fand in unserer Probe jedoch nicht statt, denn im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurden weiterhin getrennte und scharfe Signale für das Formyl-H und 6-H sowie 2-H und 4-H registriert. Messungen bei noch höheren Temperaturen verboten sich wegen zunehmender Zersetzung. Die von *Minkin* und Mitarbb.<sup>1,2)</sup> beobachtete schnelle Wanderung der Acetylgruppe in **4a** (= **1**) könnte möglicherweise auf einen höheren Säureanteil zurückzuführen sein, denn nicht nur die *E/Z*-Isomerisierung der semicyclischen Doppelbindung, sondern auch die Acetylgruppenwanderung selbst unterliegt der Säurekatalyse<sup>17)</sup> durch Protonierung des Sauerstoffs der Acetylgruppe.

Die Unbeständigkeit der Trimethylsilyl-Verbindung **4b** verhinderte eingehendere spektroskopische Untersuchungen. So zersetzte sich die Substanz beim Lösen in CDBr<sub>3</sub> sofort zum Hydrolyseprodukt **2a**. In CDCl<sub>3</sub> läßt sich jedoch bei Raumtemp. ein gut aufgelöstes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufnehmen, das als Verunreinigung nur **2a** enthält. Die Lage des Signals von 6-H bei 8.29 ppm stimmt mit der von **4a-Z** nahezu überein; die Verschiebung der übrigen Signale wäre sowohl mit der *Z*- als auch mit der *E*-Konfiguration zu vereinbaren. Da die Acetylgruppe in **4a** keinen nennenswerten Einfluß auf die chemische Verschiebung von 6-H ausüben sollte, müßte man **4b** die *Z*-Konfiguration zuordnen; dafür spricht ebenfalls das Fehlen der Fernkopplung *J*<sub>4,6</sub>, die bei **4a-E** 0.8 Hz beträgt. Bemerkenswert ist an diesem Ergebnis, daß **4b** bei der Meßtemperatur noch keine Silylgruppenwanderung zeigt, obwohl die Aktivierungsenthalpie zur silylo-

tropen Tautomerie in der Regel merklich geringer ist als die einer acylotropen Tautomerie<sup>18)</sup>. Versuche zur Aufnahme von Hochtemperaturspektren für **4b** in [D<sub>8</sub>]Toluol oder [D<sub>12</sub>]Cyclohexan scheiterten an thermischer Zersetzung.

Das als gelbes Öl anfallende Acetylderivat **5a** liegt bei Raumtemperatur laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum isomerenrein vor; in Anlehnung an **4a** sollte es sich um die *E*-Form handeln, die auch in CDBr<sub>3</sub> nicht zur *Z*-Form isomerisiert. Bei Temperaturerhöhung beobachteten wir nur die Bildung von Zersetzungsprodukten, jedoch keine Anzeichen einer *E/Z*-Umlagerung oder einer Acylgruppenwanderung.

Im Gegensatz zu **5a** zeigt das gelbe Öl **5b** bei 0°C im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ein Gemisch aus ca. 80% *E*- und ca. 20% *Z*-Isomeren (vgl. Exp. Teil). Bei langsamem Aufwärmen der Probe auf 30°C koaleszieren die beiden (CH<sub>3</sub>-C)-Singulets der *Z*-Form, während die Fünfring-Protonen von einem ABM- in ein A<sub>2</sub>X-Spinsystem übergehen. Diese Veränderung spricht dafür, daß jetzt die Trimethylsilylgruppe schnell zwischen beiden Sauerstoffatomen wandert. Weitere Temperaturerhöhung führt ab 80°C zu einer starken Verschiebung des *E/Z*-Gleichgewichtes zugunsten der *Z*-Form und zu wachsender Zersetzung.

Von den Verbindungen der Gruppe **6** zeigt das Silylderivat **6b** bei Raumtemperatur unscharfe <sup>1</sup>H-NMR-Signale, bei -30°C jedoch scharfe Banden, die auf ein *E/Z*-Isomeren-Gemisch hindeuten. Wegen der Vielzahl der Signale und ihrer weitgehenden Überlappung ist eine Aussage zur prozentualen *E/Z*-Zusammensetzung nicht möglich. Ab 80°C beobachtet man in CDBr<sub>3</sub> eine zunehmende Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der *Z*-Form und oberhalb 120°C das Hervortreten von Signalen einer einzigen Spezies: ein AA'BB'-System für die aromatischen Protonen beider *p*-Tolylreste, ein Triplet für 3-H sowie ein gemeinsames Dublett für 2- und 4-H. Diese müssen durch Mittelung der Signale der *E*-Form und der beiden *Z*-Formen zustandekommen.

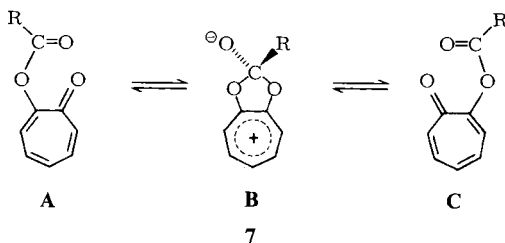
Das Acetylderivat **6a** liegt bei 35°C nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum isomerenrein vor, vermutlich in der *E*-Form. Beim Erwärmen in [D<sub>8</sub>]Dioxan erfolgt um 70°C ein völliger Zusammenbruch der Signale im aromatisch-olefinischen Bereich. Bevor diese Signale bei weiterer Temperaturerhöhung wieder völlig scharf werden, nehmen thermische Zersetzungen überhand. Im Vergleich mit den Spektren von **6b** findet sehr wahrscheinlich auch hier zunächst eine *E/Z*-Isomerisierung statt, verbunden mit einer beginnenden schnellen Wanderung der Acetylgruppe im *Z*-Isomeren.

Keinerlei Anzeichen einer Temperaturabhängigkeit wurden bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **6c,d** gefunden. Diese Substanzen liegen einheitlich, vermutlich als *E*-Isomere, vor. Ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDBr<sub>3</sub> veränderten sich nicht bis zur beginnenden Zersetzung ab 140°C.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß einer Wanderung der Acyl- oder Silylgruppe in **4–6** zwei Hauptenergiebarrieren entgegenstehen: die Aktivierungsenthalpie der *E/Z*-Isomerisierung um die semicyclische Doppelbindung und die Aktivierungsenthalpie zur Ausbildung der symmetrischen Zwischenstufe entsprechend **1B**. Beide Barrieren sind größenordnungsmäßig gleich hoch, denn nach erfolgter *E/Z*-Isomerisierung bedarf es in der Regel einer weiteren Temperaturerhöhung, um den Prozeß der Acyl- bzw. Silylgruppenwanderung zwischen den beiden *Z*-Formen zu be-

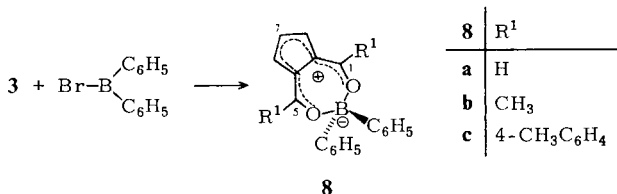
schleunigen. Hierbei wird auch die Geschwindigkeit der *E/Z*-Umlagerung erhöht, so daß letztlich ein gemittelttes Spektrum aus allen drei Formen resultieren muß, wie dies am deutlichsten **6b** ab 120°C zeigt. Aus den Beispielen **4–6** geht ferner die größere Wanderungsneigung der Silylgruppe im Vergleich zur Acylgruppe hervor. Außerdem nimmt die Wanderungsneigung von **4** nach **6** in Abhängigkeit von den Substituenten R<sup>1</sup> (vgl. Formeln **2**, **3**) zu. Sie ist offensichtlich um so größer, je besser R<sup>1</sup> eine positive Partialladung am angrenzenden Kohlenstoff stabilisieren kann.

Die Acyl- oder Silylwanderung in **4–6** stellt eine 1,9-sigmatrope Reaktion dar, die unter Beteiligung von 10 Elektronen thermisch erlaubt sein sollte. Ein vergleichbares System ist das *O*-Acyl-Tropolon **7**, bei dem die Acylgruppe ganz besonders schnell wandert. Für R = CH<sub>3</sub> beträgt die Aktivierungsenthalpie nur  $\Delta G^\ddagger = 10.1 \text{ kcal/mol}^{11}$ . Dies dürfte vornehmlich auf die gute Stabilisierung der positiven Ladung in der Siebenring-Zwischenstufe **7B** zurückzuführen sein. Im Falle von **4–6** muß ein Fünfring (vgl. **1B**) die positive Ladung übernehmen. Außerdem zeigen Modelle, daß **1B** nicht planar ist und damit zusätzliche sterische Spannungen aufweist.



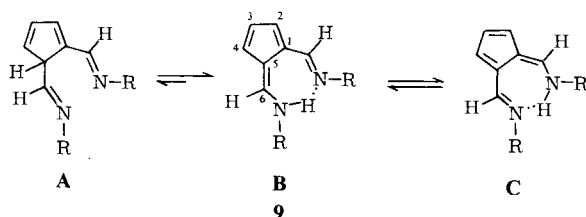
### Cyclopenta-dioxaborepine

Es ist lange bekannt, daß Borverbindungen mit 1,3-Diketonen stabile Borkomplexe bilden<sup>19</sup>. Ihr Grundzustand entspricht strukturell der Zwischenstufe, die bei einer acylootropen Tautomerie der *O*-Acylenolether formuliert wird. Mit den 1,5-Diacyl-1,3-cyclopentadienen **2** sollten daher Verbindungen des Typs **1B** mit Bor anstelle des Kohlenstoffs zwischen den beiden Sauerstoffatomen leicht gebildet werden. Im erwarteten Sinne setzen sich die Thalliumsalze **3** mit Diphenylborbromid um und liefern Dioxaboropine der Struktur **8**. Deren thermische Stabilität ist gering, denn wenig oberhalb Raumtemperatur beginnt bereits die Zersetzung. Erwartungsgemäß fallen die Signale der beiden Substituenten R<sup>1</sup> in den NMR-Spektren von **8** zusammen; Isochronie tritt auch bei C-2 und C-4 sowie C-1 und C-5 auf. Die <sup>13</sup>C-Signale der zum Bor benachbarten C-Atome sind wegen der C-B-Kopplung im rauschentkoppelten Spektrum kaum sichtbar.



## 6-Aminofulven-1-ketimine 17

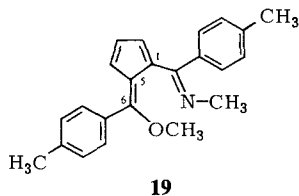
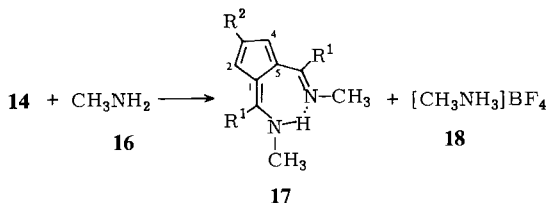
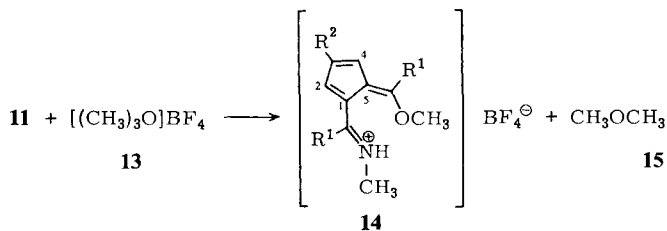
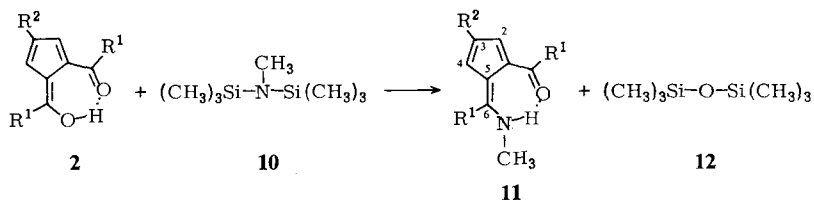
Ähnlich wie die 1,5-Diacyl-1,3-cyclopentadiene liegen auch die 1,2-Bis[(alkylimino)methyl]-1,3-cyclopentadiene **9A** in der chelatisierten 6-Aminofulven-Struktur **9B** vor. Müller-Westerhoff<sup>20</sup> hat die ersten Vertreter dieser Substanzklasse (R = Alkyl, Aryl) hergestellt und durch temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gezeigt, daß eine unsymmetrische, intramolekulare H-Brücke vorhanden ist, bei der das chelatisierte Proton sehr schnell seinen Platz zwischen den beiden N-Atomen wechselt. Diese Aussage wurde später auch durch eine Röntgenstrukturanalyse an **1** (R = Phenyl) erhärtet<sup>21</sup>. Wir haben weitere 6-Aminofulven-1-ketimine dargestellt, um nach erfolgter Acylierung oder Silylierung am N-Atom die erwartete acylo trope oder silylo trope Tautomerie studieren zu können<sup>1,2</sup>. Eine N-Acylierung oder N-Silylierung ist uns jedoch nicht gelungen.



### Synthese der 6-Aminofulven-1-ketimine 17

Zur Synthese von **9** wurde 6-(Dimethylamino)fulven mit Vilsmeier-Reagenz umgesetzt, und in dem erhaltenen, vinylogen Amidiniumsalz wurden beide Dimethylamino-gruppen durch Aminolyse mit überschüssigem Ammoniak oder primären Aminen ausgetauscht<sup>20</sup>. Dieser Weg ist nach unseren Versuchen auf die Gewinnung der 1,2-Bis[(alkylimino)methyl]cyclopentadiene **17** (R<sup>1</sup> = H) beschränkt. Allgemeiner anwendbar erwies sich hingegen die Reaktion der 1,5-Diacylcyclopentadiene **2** mit Heptamethyldisilazan (**10**) in Anlehnung an Literaturbeispiele<sup>22</sup>. Dabei entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten und hoher Reinheit die 1-Acyl-6-(methylamino)fulvene **11**. Ein gleichzeitiger Austausch des zweiten Sauerstoffatoms ließ sich auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen nicht verwirklichen.

Zur Substitution des zweiten Sauerstoffatoms in **11** durch eine Alkyliminogruppe ist eine Aktivierung der vinylogenen Säureamid-Struktur erforderlich. Dies läßt sich durch O-Methylierung mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat in trockenem Dichlormethan erreichen, die zu den Alkyliminium-Salzen **14** mit einem OCH<sub>3</sub>-Signal in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren um 4 ppm führt. Rührt man **14** mit einem 10fachen Überschuß an Methylamin in Dichlormethan, so erhält man die 6-(Methylamino)fulven-1-ketimine **17** neben Methylammonium-tetrafluorborat (**18**). Bei der Umsetzung von **14c** mit Methylamin fällt ein halbfestes braunes Produkt an, aus dem das erwartete **17c** nicht zu isolieren war. Ein zu geringer Aminüberschuß verbunden mit zu kurzer Reaktionszeit ergibt vorwiegend Deprotonierungsprodukt, wie **19** als Beispiel zeigt. **19** entsteht dabei isomerenrein; die willkürlich gewählte Z-Konfiguration ist unbewiesen.



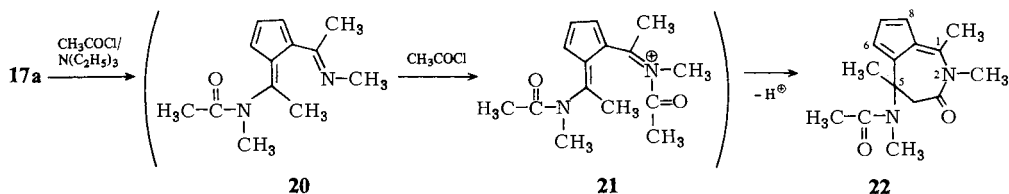
<b>11, 14, 17</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>

#### Versuche zur Acylierung und Silylierung von **9** und **17**

Alle Versuche, die *N*-Acetyl- und *N*-Trimethylsilylverbindungen von **9**, **17a** oder **17b** zu erhalten, sind erfolglos verlaufen; es konnten jeweils nur die Ausgangsprodukte wiedergewonnen werden. Auch stabile Thalliumsalze, die zur Acetylierung oder Silylierung von **2** besonders geeignet sind, waren von **9**, **17a** oder **17b** nicht zu gewinnen. An Reagenzien wurden u. a. Acetylchlorid/Triethylamin, Acetanhydrid/4-(Dimethylamino)pyridin, Acetylchlorid/Lewisäuren, Butyllithium/Chlortrimethylsilan und Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester eingesetzt. Möglicherweise ist die Bindung der Acetyl- oder Silylgruppe zum Stickstoff so labil, daß sie sehr leicht der Hydrolyse unterliegt. Wurde nämlich die Reaktion von **17a** mit Acetylchlorid/Triethylamin bei  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführt, so konnte das Azepinon **22** in 38proz. Ausbeute isoliert werden. Die Bildung von **22** ist nur denkbar, wenn zunächst eine *N*-Acetylierung zu **20** erfolgt. Nach Acetylierung des zweiten Stickstoffatoms und Deprotonierung einer Acetylgruppe schließt sich dann vermutlich der Ring zum Azepinon **22**. Für die Struktur **22** sprechen eine starke IR-Lactambande bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  <sup>23)</sup>, das Massenspektrum mit 260 als



höchster Massenzahl sowie das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (vgl. Exp. Teil) mit einem AB-System für die Protonen an C-4.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät PE 257 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): Geräte T 60, XL 100 der Fa. Varian und INM-FX 100 der Fa. Jeol. – Massenspektren: Geräte Varian MAT 111 und Vacuum Generators 70-70. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Linström-Gerät.

**Thallium-1,5-diformyl-1,3-cyclopentadienid (3a):** Zu einer Lösung von 4.98 g (20 mmol) Thallium-ethanolat in 20 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Rühren bei Raumtemp. 2.44 g (20 mmol) 1,5-Diformyl-1,3-cyclopentadien (**2a**)<sup>7)</sup> in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Das ausgefallene gelbe Pulver, 6.15 g (95%), wird abgesaugt und getrocknet, Schmp. ab  $145^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 5.90$  (t, 3-H), 6.55 (d, 2-, 4-H), 9.75 (s, Formyl-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 114.7$  (dt,  $^1J = 162$ ,  $^2J = 4.5$  Hz, C-3), 122.7 (dm,  $^1J = 164$  Hz, C-2, -4), 126.7 (d,  $^2J = 25$  Hz, C-1, -5), 183.5 (d,  $^1J = 162$  Hz, Formyl-C). – IR (KBr): 1615, 1550, 1325, 1300, 1138, 1040, 758,  $714\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Tl}$  (325.5) Ber. C 25.83 H 1.55 Gef. C 25.55 H 1.52

**Thallium-1,5-diacetyl-1,3-cyclopentadienid (3b):** 4.98 g (20 mmol) Thallium-ethanolat und 3.0 g (20 mmol) 1,5-Diacetyl-1,3-cyclopentadien (**2b**)<sup>8)</sup> werden analog **3a** umgesetzt. Ausb. 6.6 g (93%) beigefarbene Plättchen; Schmp. ab  $155^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 2.30$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 5.63 (t, 3-H), 6.43 (d, 2-, 4-H). – IR (KBr): 1622, 1484, 1430, 1365, 1279, 1112, 1075, 1020, 950, 910,  $756\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$  (353.5) Ber. C 30.58 H 2.57 Gef. C 30.31 H 2.56

**Thallium-1,5-bis(4-methylbenzoyl)-1,3-cyclopentadienid (3c):** 4.98 g (20 mmol) Thallium-ethanolat und 6.04 g (20 mmol) 1,5-Bis(4-methylbenzoyl)-1,3-cyclopentadien (**2c**) werden analog **3a** umgesetzt. Ausb. 9.5 g (93%) gelbe Kristalle; Schmp. ab  $205^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 2.32$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 5.68 (s, 4-, 2-H), 6.25 (d, 3-H), 7.0 und 7.13, 7.48 und 7.60 (2 d, arom. H). – IR (KBr): 3030, 2920, 1610, 1578, 1486, 1424, 1340, 1128, 1036, 858,  $747\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Tl}$  (505.7) Ber. C 49.87 H 3.99 Gef. C 49.85 H 3.27

**Thallium-1,5-diacetyl-3-nitro-1,3-cyclopentadienid (3d):** 4.98 g (20 mmol) Thallium-ethanolat und 3.9 g (20 mmol) 1,5-Diacetyl-3-nitro-1,3-cyclopentadien (**2d**) werden analog **3a** umgesetzt. Ausb. 7.5 g (94%) gelbes Pulver; Schmp. ab  $165^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 2.27$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6.90 (s, 2-, 4-H). – IR (KBr): 1630, 1480, 1435, 1400, 1380, 1355, 1250, 970,  $755\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_4\text{Tl}$  (398.5) Ber. C 27.12 H 2.02 N 3.51 Gef. C 26.92 H 2.06 N 3.52

(5*E*)-5-(Acetoxymethylen)-1,3-cyclopentadien-1-carbaldehyd (**4a**): Die Suspension von 3.25 g (10 mmol) **3a** in 30 ml trockenem Ether wird tropfenweise unter Rühren und Argonbegasung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid in 5 ml Dichlormethan versetzt. Nach 4 h Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wird ausgefallenes Thalliumchlorid über eine Umkehrfritte abgetrennt und das gelbe Filtrat bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß eingeengt. Ausb. 1.6 g (98%) eines gelben Öls, das sich bei Raumtemp. dunkel färbt, auf Trockeneis gelagert jedoch einige Tage haltbar ist. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.24$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6.47 (mc, 3-H), 6.94 (mc, 4-H), 7.20 (mc, 2-H), 8.78 (d, 6-H), 9.71 (d, Formyl-H);  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{2,3} = 2.5$ ,  $J_{2,4} = 1.7$ ,  $J_{3,6} = 1.5$ ,  $J_{4,\text{Formyl-H}} = 1.0$ ,  $J_{4,6} = 0.8$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.4$  (q,  $^1J = 130$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 125.0 (s, C-5), 126.5 (d,  $^1J = 174$  Hz, C-4), 130.2 (dt,  $^1J = 171$ ,  $^2J = 3.2$  Hz, C-3), 135.7 (d,  $^2J = 25$  Hz, C-1), 144.8 (d,  $^1J = 197$  Hz, C-6), 147.5 (ddd,  $^1J = 168$ ,  $^2J = 5.6$ ,  $^3J = 10$  Hz, C-2), 166.0 (s, Acetyl-CO), 185.7 (dd,  $^1J = 173$ ,  $^3J = 4$  Hz, Formyl-CO).

Z-Isomeres:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDBr}_3$ ):  $\delta = 2.10$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6.45 (mc, 3-H), 6.94 (mc, 4-H), 7.29 (mc, 2-H), 8.23 (d, 6-H), 9.68 (d, Formyl-H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 65.80 H 4.93

(5*Z*)-5-[(Trimethylsilyloxy)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-carbaldehyd (**4b**): 3.25 g (10 mmol) **3a** und 1.1 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan werden analog **4a** umgesetzt. Unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  ist **4b**, 1.8 g (93%), ein leuchtend gelber, sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff; bei Aufwärmen auf Raumtemp. entsteht ein gelbes Öl, das sich unter teilweiser Zersetzung zu **2a** sofort dunkel färbt. – MS: höchste Massenzahl 194 (Molmasse 194.3). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.35$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 6.45 (mc, 3-H), 7.06 (mc, 4-H), 7.15 (mc, 2-H), 8.29 (d, 6-H), 9.72 (d, Formyl-H);  $J_{3,4} = 4.9$ ,  $J_{2,3} = 2.6$ ,  $J_{2,4} = 1.7$ ,  $J_{3,6} = 1.2$ ,  $J_{4,\text{Formyl-H}} = 1.0$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.4$  (q,  $^1J = 119$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 124.8 (s, C-5), 126.2 (d,  $^1J = 172$  Hz, C-4), 127.0 (dt,  $^1J = 170$ ,  $^2J = 4$  Hz, C-3), 134.7 (d,  $^2J = 24$  Hz, C-1), 144.2 (ddd,  $^1J = 167$ ,  $^2J = 5.4$ ,  $^3J = 11$  Hz, C-2), 156.2 (d,  $^1J = 182$  Hz, C-6), 185.9 (dd,  $^1J = 170$ ,  $^3J = 4$  Hz, CO).

1-[5-(1-Acetoxyethyliden)-1,3-cyclopentadien-1-yl]ethanon (**5a**): 3.55 g (10 mmol) **3b** werden mit 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid analog **4a** umgesetzt. Ausb. 1.55 g (81%) gelbes Öl, das gegen Feuchtigkeit und Säurespuren sehr empfindlich ist und das sich bei Raumtemp. allmählich dunkel färbt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.27$  (s, Acetyl- $\text{CH}_3$ ), 2.36 und 2.40 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.35 (mc, 3-H), 6.77 (mc, 4-H), 7.21 (mc, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.6$  (q,  $^1J = 128$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 21.1 (q,  $^1J = 130$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 28.1 (q,  $^1J = 127$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 126.8 (s, C-5), 127.7 (d,  $^1J = 170$  Hz, C-3), 130.7 (ddd,  $^1J = 171$ ,  $^2J = 4$ ,  $^3J = 8$  Hz, C-4), 133.9 (s, C-1), 143.1 (ddd,  $^1J = 165$ ,  $^2J = 5.4$ ,  $^3J = 11$  Hz, C-2), 158.8 (s, C-6), 168.5 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 193.0 (s, CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.21 H 6.37 Molmasse 192 (MS)

(5*E* und 5*Z*)-1-[5-[1-(Trimethylsilyloxy)ethyliden]-1,3-cyclopentadien-1-yl]ethanon (**5b**): 3.55 g (10 mmol) **3b** und 1.1 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan werden analog **4a** umgesetzt. Ausb. 2.0 g (90%) gelbes Öl aus ca. 80% *E*- und ca. 20% *Z*-Form, das gegen Feuchtigkeit und Säurespuren sehr empfindlich ist und sich bei Raumtemp. dunkel färbt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): *E*-Isomeres:  $\delta = 0.37$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.45 und 2.60 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.25 (mc, 3-H), 6.98 (mc, 4-H), 7.21 (mc, 2-H). *Z*-Isomeres:  $\delta = 0.36$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.38 und 2.40 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.25 (mc, 3-H), 6.40 (mc, 4-H), 6.75 (mc, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *E*-Isomeres:  $\delta = 0$  (q,  $^1J = 120$  Hz,  $\text{SiCH}_3$ ), 23.6 (qd,  $^1J = 128$ ,  $^4J = 4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 27.8 (q,  $^1J = 129$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 122.1 (dt,  $^1J = 158$ ,  $^2J = 4$  Hz, C-3), 126.2 (s, C-5), 129.0 (d,  $^1J = 160$  Hz, C-4), 133.8 (s, C-1), 140.0 (ddd,  $^1J = 164$ ,  $^2J = 5.8$ ,  $^3J = 10$  Hz, C-2), 169.3 (s, C-6), 194.3 (s, CO). *Z*-Isomeres:  $\delta = 0.1$  (q,  $^1J = 118$  Hz,  $\text{SiCH}_3$ ), 22.0 (q,  $^1J = 128$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 28.8 (q,  $^1J = 126$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 122.9 (dt,  $^1J = 169$ ,  $^2J = 4$  Hz, C-3), 124.9 (s,

C-5), 128.2 (d,  $^1J = 169$  Hz, C-4), 134.0 (s, C-1), 135.8 (d,  $^1J = 162$  Hz, C-2), 165.5 (s, C-6), 195.1 (s, CO).

$C_{12}H_{18}O_2Si$  (222.4) Ber. C 64.82 H 8.16 Gef. C 65.07 H 8.04 Molmasse 222 (MS)

{5-[Acetoxy(4-methylphenyl)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl}(4-methylphenyl)methanon (**6a**): Die Suspension von 5.05 g (10 mmol) **3c** in 50 ml trockenem Ether wird unter Rühren und Argonbegasung bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid in 10 ml Ether versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Ausgefallenes Thalliumchlorid wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und das rote Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß eingeengt. 2.6 g (76%) rote Kristalle vom Schmp. 134°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.06$  (s, Acetyl- $CH_3$ ), 2.41 (s, breit, 2  $CH_3$ ), 6.44 (mc, 3-H), 6.61 (mc, 4-H), 6.87 (mc, 2-H), 7.21, 7.29 und 7.47, 7.55 (2 d, arom. H, AA'BB'-System), 7.21, 7.29 und 7.78, 7.86 (2 d, arom. H, AA'BB'-System). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 20.5$  (q,  $^1J = 129$  Hz, Acetyl- $CH_3$ ), 21.4 (q,  $^1J = 124$  Hz, 2  $CH_3$ ), 128.7 und 129.1 (2 d, C-3' und C-3''), 128–129.5 (C-3, überdeckt), 129.7 (dd,  $^1J = 161$ ,  $^2J = 6$  Hz, C-2' und C-2''), 130.6 (ddd,  $^1J = 169$ ,  $^2J = 4$ ,  $^3J = 7$  Hz, C-4), 131.5 (s, C-5), 132.2 (s, C-1), 133.8 (s, C-4'), 136.3 (s, C-4'), 141.1 (s, C-1'), 141.4 (ddd,  $^1J = 169$ ,  $^2J = 6$ ,  $^3J = 11$  Hz, C-2), 142.8 (s, C-1'), 157.1 (s, C-6), 168.0 (s,  $CH_3CO_2$ ), 191.5 (s, CO). – IR (KBr): 2924, 1780, 1630, 1608, 1446, 1366, 1175, 1110, 1073, 1017, 874, 852, 823, 759  $cm^{-1}$ .

$C_{23}H_{20}O_3$  (344.1) Ber. C 80.21 H 5.85 Gef. C 80.10 H 5.89 Molmasse 344 (MS)

(4-Methylphenyl){5-[(4-methylphenyl)(trimethylsilyloxy)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl}-methanon (**6b**): 5.05 g (10 mmol) **3c** und 1.1 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan werden analog **6a** umgesetzt. 3.2 g (86%) gelbe Kristalle vom Schmp. 99°C. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -0.03$  (s,  $SiCH_3$ , E), 0.09 (s,  $SiCH_3$ , Z), 2.3 (d,  $CH_3$ , Z), 2.4 (s, breit,  $CH_3$ , Z), 6.3 bis 7.8 (restliche Protonen von E und Z). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.4$  (q,  $^1J = 120$  Hz,  $SiCH_3$ ), 21.3 (q,  $^1J = 126$  Hz,  $CH_3$ ), 124.4, 124.9, 124.9, 125.5, 127.6, 127.8, 128.3, 128.7, 129.2, 129.4, 129.9, 130.4, 133.2, 134.0, 135.7, 136.4, 136.5, 136.8, 137.1, 140.3, 141.5, 142.2, 165.0, 192.3 (restliche C-Atome von E und Z). – IR (KBr): 3040, 2930, 1640, 1586, 1440, 1300, 1250, 1174, 850  $cm^{-1}$ .

$C_{24}H_{26}O_2Si$  (374.6) Ber. C 76.96 H 7.00 Gef. C 77.14 H 7.08

{5-[(Benzoyloxy)(4-methylphenyl)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl}(4-methylphenyl)methanon (**6c**): 5.05 g (10 mmol) **3c** und 1.8 g (10 mmol) Benzoylbromid werden analog **6a** umgesetzt. Ausb. 2.7 g (63%) rote Kristalle vom Schmp. 114°C. –  $^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 2.39$  und 2.42 (2 s, 2  $CH_3$ ), 6.6 (mc, 3-H), 6.75 (mc, 4-H), 6.9 (mc, 2-H), 7.1–7.9 (mc, 13 arom. H). – IR (KBr): 3070, 2940, 1755, 1635, 1604, 1450, 1235, 1100, 706  $cm^{-1}$ .

$C_{28}H_{22}O_3$  (406.5) Ber. C 82.74 H 5.46 Gef. C 82.59 H 5.50 Molmasse 406 (MS)

(4-Methylphenyl){5-[(4-methylphenyl)(4-nitrobenzoyloxy)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl}-methanon (**6d**): 5.05 g (10 mmol) **3c** werden mit 1.8 g (10 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid analog **6a** umgesetzt. Dabei erhitzt man 15 h unter Rückfluß. Der Rückstand des eingedampften Filtrates wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (62%) gelbe Kristalle vom Schmp. 130°C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ( $CDBr_3$ ):  $\delta = 2.35$  und 2.41 (2 s, 2  $CH_3$ ), 6.44 (mc, 3-H), 6.70 (mc, 2-H), 6.97 (mc, 4-H), 7.09, 7.18, 7.18, 7.26 und 7.50, 7.55, 7.59, 7.63 (4 d, AA'BB'-Systeme, Toly-H), 8.2 (s, 4 Nitrobenzoyl-H). – IR (KBr): 3120, 3035, 2920, 1720, 1560, 1360, 1268, 1104, 934, 814, 720  $cm^{-1}$ .

$C_{28}H_{21}NO_5$  (451.5) Ber. C 74.49 H 4.69 N 3.10

Gef. C 73.53 H 4.63 N 3.18 Molmasse 451 (MS)

3,3-Diphenyl-1H-cyclopenta[*e*][1,3,2]dioxaborepin (**8a**): Zu einer Suspension von 2.3 g (7.0 mmol) **3a** in 30 ml trockenem Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. unter Argonbegasung eine Lösung von 1.71 g (7.0 mmol) Diphenylborbromid in 15 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach 4 h wird ausgefallenes Thalliumbromid über eine Umkehrfritte abfiltriert, das Filtrat unter Feuchtigkeitsaus-

schluß i. Vak. eingeengt und mit etwas Petrolether versetzt: 2.0 g (70%) gelbe Nadeln vom Schmp. 123 °C (Dunkelfärbung ab 90 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.27 (t, 7-H), 7.0 – 7.5 (mc, arom. H und 6-, 8-H), 8.26 (s, 1-, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 126.3 (s, C-5a, -8a), 126.5 (dt, <sup>1</sup>J = 159, <sup>2</sup>J = 7 Hz, C-4'), 127.3 (d, <sup>1</sup>J = 156 Hz, C-3'), 127.7 (dt, <sup>1</sup>J = 169, <sup>2</sup>J = 4 Hz, C-7), 131.5 (d, <sup>1</sup>J = 156 Hz, C-2'), 149.6 (d, <sup>1</sup>J = 169 Hz, C-6, -8), 175.6 (d, <sup>1</sup>J = 187 Hz, C-1, -5). – IR (KBr): 3050, 1620, 1486, 1435, 1330, 1192, 1042, 850, 700 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>2</sub> (286.1) Ber. C 79.75 H 5.28 Gef. C 79.25 H 5.44

*1,5-Dimethyl-3,3-diphenyl-1H-cyclopentafel[1,3,2]dioxaborepin (8b)*: 2.47 g (7.0 mmol) **3b** und 1.71 g (7.0 mmol) Diphenylborbromid werden analog **8a** umgesetzt. Der Rückstand des Filtrats wird aus Benzin umkristallisiert: 1.6 g (73%) gelbe Kristalle vom Schmp. 108 – 109 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.67 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 6.33 (t, 7-H), 7.1 bis 7.6 (m, arom. H und 6-, 8-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.6 (q, <sup>1</sup>J = 129 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 124.2 (dt, <sup>1</sup>J = 169, <sup>2</sup>J = 3.5 Hz, C-7), 124.6 (s, C-5a, -8a), 126.0 (dt, <sup>1</sup>J = 158, <sup>2</sup>J = 7 Hz, C-4'), 127.1 (dd, <sup>1</sup>J = 156, <sup>2</sup>J = 6 Hz, C-3'), 131.1 (d, <sup>1</sup>J = 156 Hz, C-2), 144.1 (dq, <sup>1</sup>J = 166, <sup>2</sup>J = 5, <sup>3</sup>J = 9 Hz, C-6, -8), 188.6 (s, C-1, -5). – IR (KBr): 3054, 1584, 1480, 1415, 1190, 1150, 1080, 1068, 930, 864, 766, 740, 700 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>2</sub> (314.2) Ber. C 80.28 H 6.10 Gef. C 80.37 H 6.21

*1,5-Bis(4-methylphenyl)-3,3-diphenyl-1H-cyclopentafel[1,3,2]dioxaborepin (8c)*: 3.54 g (7.0 mmol) **3c** werden mit 1.71 g (7.0 mmol) Diphenylborbromid analog **8a** umgesetzt: Ausb. 3.2 g (70%) gelbe Plättchen vom Schmp. ab 210 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 6.30 (t, 7-H), 7.1 bis 8.1 (m, restliche Protonen). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.7 (q, <sup>1</sup>J = 127 Hz, CH<sub>3</sub>), 124.7 (d, C-7), 125.2 (s, C-5a, -8a), 125.8 (dt, <sup>1</sup>J = 158, <sup>2</sup>J = 7 Hz, C-4'), 127.1 (dd, <sup>1</sup>J = 157, <sup>2</sup>J = 7 Hz, C-3'), 129.2 (dt, <sup>1</sup>J = 160, <sup>2</sup>J = 6 Hz, C-3'), 131.1 (dt, <sup>1</sup>J = 157, <sup>2</sup>J = 6 Hz, C-2'), 132.4 (dd, <sup>1</sup>J = 163, <sup>2</sup>J = 6 Hz, C-2'), 134.3 (s, C-1'), 144.4 (s, C-1'), 145.4 (dm, <sup>1</sup>J = 166 Hz, C-6, -8), 184.2 (s, C-1, -5). – IR (KBr): 3025, 1581, 1460, 1390, 1120, 1048, 885, 742, 703 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>BO<sub>2</sub> (466.4) Ber. C 84.99 H 5.84 Gef. C 84.34 H 6.00

*1-[5-[1-(Methylamino)ethyliden]-1,3-cyclopentadien-1-yl]ethanon (11a)*: 4.5 g (30 mmol) **2b** werden mit 6.1 g (35 mmol) Heptamethyldisilazan (**10**) 2 h auf 65 °C erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die ausgefallenen gelben Kristalle (4.6 g, 94%) ab, und kristallisiert aus Benzin (Siedebereich 50 – 70 °C) um. Schmp. 117.5 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.30 (s, COCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6-CH<sub>3</sub>), 3.08 (d, NCH<sub>3</sub>), 6.02 (mc, 3-H), 6.81 (mc, 4-H), 7.04 (mc, 2-H), 13.9 (s, breit, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.1 (qd, <sup>1</sup>J = 128, <sup>4</sup>J = 6 Hz, 6-CH<sub>3</sub>), 26.7 (q, <sup>1</sup>J = 127 Hz, COCH<sub>3</sub>), 30.8 (qd, <sup>1</sup>J = 139, <sup>2</sup>J = 2.5 Hz, NCH<sub>3</sub>), 116.2 (dt, <sup>1</sup>J = 165, <sup>2</sup>J = 4 Hz, C-3), 118.0 (s, C-5), 124.3 (s, C-1), 129.2 (ddd, <sup>1</sup>J = 162, <sup>2</sup>J = 6, <sup>3</sup>J = 9 Hz, C-4), 133.5 (ddd, <sup>1</sup>J = 163, <sup>2</sup>J = 5.5, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, C-2), 165.8 (s, CN), 192.2 (s, CO). – IR (KBr): 3080, 2938, 1640, 1560, 1400, 1330, 1211, 1084, 1056, 948, 900, 738, 642 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.81 H 8.09 N 8.60

*{5-[(Methylamino)(4-methylphenyl)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl}(4-methylphenyl)methanon (11b)*: Die Lösung von 9.1 g (30 mmol) **2c** in 10 ml Chloroform wird mit 5.6 g (32 mmol) Heptamethyldisilazan versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wird der gebildete gelbe Niederschlag (8.4 g, 90%) abfiltriert und aus Benzin umkristallisiert. Schmp. 199.5 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 und 2.46 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>), 3.01 (d, NCH<sub>3</sub>), 6.17 (mc, 3-H), 6.39 (mc, 4-H), 7.07 (mc, 2-H), 7.19, 7.27 und 7.68, 7.60 (2 d, 4 arom. H), 7.29 (s, 4 arom. H), 13.93 (s, breit, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.4 (qt, <sup>1</sup>J = 126, <sup>3</sup>J = 4 Hz, CH<sub>3</sub>), 32.4 (qd, <sup>1</sup>J = 140, <sup>2</sup>J = 3 Hz, NCH<sub>3</sub>), 117.2 (dt, <sup>1</sup>J = 166, <sup>2</sup>J = 4 Hz, C-3), 119.9 (s, C-5), 124.7 (s, C-1), 134.9 (ddd, <sup>1</sup>J = 162, <sup>2</sup>J = 4, <sup>3</sup>J = 9 Hz, C-4), 138.5 (ddd, <sup>1</sup>J = 166, <sup>2</sup>J = 5, <sup>3</sup>J = 10 Hz, C-2), 167.6

(s, C-6), 190.7 (s, CO), Phenyl-C: 128.0, 128.3, 128.9, 130.9, 139.5, 139.9. – IR (KBr): 3050, 2960, 2922, 1640, 1530, 1395, 1350, 1325, 1078, 1043, 920, 863, 830, 786, 760, 736  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}$  (315.4) Ber. C 83.78 H 6.71 N 4.44

Gef. C 83.91 H 6.81 N 4.28 Molmasse 315 (MS)

*1-[5-[1-(Methylamino)ethyliden]-3-nitro-1,3-cyclopentadien-1-yl]ethanon (11c)*: 3.9 g (20 mmol) **2d** werden mit 3.85 g (22 mmol) Heptamethyldisilazan in 15 ml Chloroform versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach filtriert man die ausgefallenen gelben Kristalle ab (4.1 g, 99%) und kristallisiert sie aus Benzin um. Schmp. 192°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.50 und 2.56 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (d,  $\text{NCH}_3$ ), 7.62 (d, 4-H), 7.76 (d, 2-H), 14.43 (s, breit, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.4 (qd,  $^1J$  = 130,  $^3J$  = 6 Hz,  $\text{COCH}_3$ ), 26.8 (q,  $^1J$  = 128 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 31.8 (qd,  $^1J$  = 138,  $^2J$  = 2 Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 118.0 (s, C-5), 124.0 (s, C-1), 124.0 (dd,  $^1J$  = 172,  $^3J$  = 6 Hz, C-4), 126.5 (dd,  $^1J$  = 173,  $^3J$  = 6 Hz, C-2), 138.1 (s, C-3), 170.3 (s, C-6), 195.9 (s, CO). – IR (KBr): 3129, 3040, 1665, 1600, 1480, 1440, 1350, 1268, 1076, 1065, 955, 868, 800, 758, 667  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (208.2) Ber. C 57.69 H 5.81 N 13.45 Gef. C 57.31 H 5.75 N 13.13

*{1-[5-(1-Methoxyethyliden)-1,3-cyclopentadien-1-yl]ethyliden}methylammonium-tetrafluoroborat (14a)*: Die Lösung von 4.9 g (30 mmol) **11a** in 300 ml trockenem Dichlormethan wird mit 4.45 g (30 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt, 3 h bei Raumtemp. gerührt und 15 min zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von trockenem Ether fallen 5.2 g (65%) gelbe Kristalle analysenrein aus. Schmp. ab 180°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.60 und 2.67 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.32 (d,  $\text{NCH}_3$ ), 4.19 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.40 (mc, 3-H), 7.30 (mc, 2-H), 7.45 (mc, 4-H). – IR (KBr): 3290, 3200, 3130, 3075, 1635, 1590, 1440, 1416, 1390, 1296, 1266, 1055, 995, 770  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{NO}$  (265.1) Ber. C 49.85 H 6.08 N 5.28 Gef. C 50.11 H 6.47 N 4.97

*{5-[Methoxy(4-methylphenyl)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl}(4-methylphenyl)methylen}-methylammonium-tetrafluoroborat (14b)*: 9.92 g (30 mmol) **11b** werden mit 4.45 g (30 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat analog **14a** umgesetzt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird i. Vak. eingedampft, das zurückbleibende dunkle Öl mit trockenem Ether gewaschen, erneut in wenig Dichlormethan gelöst und die Lösung bis zum Auftreten eines gelborangen Niederschlags (6.8 g, 54%) mit Ether versetzt. Schmp. 127°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.45 und 2.49 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (d,  $\text{NCH}_3$ ), 4.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.33 (mc, 3-H), 6.67 (mc, 2-H), 6.87 (mc, 4-H), 7.42 (s, breit, 8 arom. H), 10.5 (s, breit, NH). – IR (KBr): 3310, 1623, 1584, 1424, 1405, 1380, 1310, 1116, 1055, 968, 918, 823, 785, 774  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{NO}$  (417.3) Ber. C 66.21 H 5.80 N 3.36 Gef. C 66.03 H 6.13 N 3.19

*{1-[5-(1-Methoxyethyliden)-3-nitro-1,3-cyclopentadien-1-yl]ethyliden}methylammonium-tetrafluoroborat (14c)*: 4.16 g (20 mmol) **11c** werden in 300 ml trockenem Dichlormethan mit 3.7 g (25 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat 5 h bei 30°C gerührt. Dann filtriert man den Überschuß an Methylierungsmittel über eine Umkehrfritte ab und engt unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. ein: 3.9 g (63%) analysenreine, orangefarbene Kristalle, Schmp. ab 170°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.63 (s, breit, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (d,  $\text{NCH}_3$ ), 4.18 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.88 und 8.0 (2 mc, 4- und 2-H), 14.0 (s, breit, NH). – IR (KBr): 3140, 3122, 1668, 1630, 1565, 1485, 1460, 1370, 1230, 1050, 958, 880  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_3$  (310.1) Ber. C 42.61 H 4.88 N 9.03 Gef. C 42.40 H 4.96 N 8.69

*N-Methyl-1-[5-[1-(methylimino)ethyl]-2,4-cyclopentadien-1-yliden]ethanamin (17a)*: Die Lösung von 5.3 g (20 mmol) **14a** in 50 ml Dichlormethan wird nach Zusatz von 3.1 g (100 mmol) Methylamin in Dichlormethan 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird i. Vak. zur Trockne eingengt, mit absol. Ether versetzt und ausgefallenes Methylammonium-tetrafluoroborat abfiltriert. Aus dem Filtrat fallen in der Kälte 2.6 g (74%) feine gelbe Nadeln aus, Schmp. 145°C (aus

Benzin umkristallisiert). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.37$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (s, 2  $\text{NCH}_3$ ), 6.18 (t, 3-H), 6.92 (d, 2-, 4-H), 13.8 (s, sehr breit, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.0$  (q,  $^1J = 127$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 33.4 (q,  $^1J = 136$  Hz, 2  $\text{NCH}_3$ ), 113.8 (d,  $^1J = 166$  Hz, C-3), 121.2 (s, C-1, -5), 124.8 (d,  $^1J = 160$  Hz, C-2, -4), 165.7 (s, C=N). – IR (KBr): 3095, 2920, 2870, 1560, 1375, 1105, 1075, 1020, 875, 725  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (176.3) Ber. C 74.96 H 9.15 N 15.89 Gef. C 74.61 H 9.22 N 15.48

*N-Methyl[5-[(methylimino)(4-methylphenyl)methyl]-2,4-cyclopentadien-1-yliden](4-methylphenyl)methanamin (17b)*: 4.17 g (10 mmol) **14b** werden mit 3.1 g (100 mmol) Methylamin analog **17a** umgesetzt. Beim Einengen des Filtrates erhält man 1.9 g (59%) gelbe Kristalle vom Schmp. 218–220°C (aus Ether). Bei zu kurzer Reaktionszeit oder bei zu geringer Methylaminkonzentration entsteht außerdem noch die Verbindung **12**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.0 (s, 2  $\text{NCH}_3$ ), 5.9 (t, 3-H), 6.1 (d, 2-, 4-H), 7.13 (s, 8 arom. H), 15.87 (s, sehr breit, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.3$  (q,  $^1J = 127$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 35.0 (q,  $^1J = 136$  Hz, 2  $\text{NCH}_3$ ), 114.9 (dt,  $^1J = 164$ ,  $^2J = 3$  Hz, C-3), 122.6 (s, C-1, -5), 127.7 (dd,  $^1J = 160$ ,  $^2J = 6$  Hz, C-3'), 128.5 (dt,  $^1J = 158$ ,  $^2J = 5.2$  Hz, C-2'), 130.6 (ddd,  $^1J = 164$ ,  $^2J = 5$ ,  $^3J = 9$  Hz, C-2, -4), 134.1 (s, C-4'), 137.7 (s, C-1'), 168.1 (s, C=N). – IR (KBr): 3040, 2920, 1630, 1540, 1400, 1040, 1010, 920, 862, 842, 820, 782, 735, 716  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (328.5) Ber. C 84.11 H 7.37 N 8.53 Gef. C 84.10 H 7.37 N 8.44

*N-[[5-[Methoxy(4-methylphenyl)methylen]-1,3-cyclopentadien-1-yl](4-methylphenyl)methylen]methanamin (19)*: Die Lösung von 4.17 g (10 mmol) **14b** in 50 ml Dichlormethan wird nach Zusatz von 0.62 g (20 mmol) Methylamin in Dichlormethan 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der feste Rückstand mit Ether digeriert und die filtrierte Ether-Lösung langsam eingeeengt. Dabei fällt zunächst **17b** in Form gelber Kristalle aus; beim Eindampfen erhält man ca. 1.0 g (30%) eines orangefarbenen Rückstandes von **19**, der sich aus Petrolether umkristallisieren läßt: Schmp. 136–138°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.32$  und 2.43 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.83 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.18 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 5.98, 6.18 und 6.40 (3 mc, 5-Ring-H), 7.1 bis 7.7 (mc, 8 arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.1$  und 21.4 (2 q,  $^1J = 127$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 29.0 (q,  $^1J = 138$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 50.8 (q,  $^1J = 142$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 97.4 (s, C-5), 109.8 (ddd,  $^1J = 168$ ,  $^2J = 5$ ,  $^3J = 8$  Hz) und 113.6 (ddd,  $^1J = 166$ ,  $^2J = 6$ ,  $^3J = 10$  Hz, C-4 und C-2 oder C-3), C-3 oder C-2 wird bei 128–129 ppm überdeckt, 141.1 (s, C-6), 161.6 (s, C=N); Phenyl-C: 127.3 (s), 125.9 (d), 128.9, 129.0, 129.4, 137.1 und 137.6. – IR (KBr): 2928, 1610, 1576, 1554, 1510, 1360, 1345, 1176, 1080, 915, 846, 830, 812, 734, 714, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}$  (329.5) Ber. C 83.85 H 7.04 N 4.26

Gef. C 83.90 H 7.05 N 4.25 Molmasse 329 (MS)

*N-Methyl-N-[2,3,4,5-tetrahydro-1,2,5-trimethyl-3-oxocyclopenta[c]azepin-5-yl]acetamid (22)*: Zu einer gerührten Lösung von 1.76 g (10 mmol) **14a** in 40 ml trockenem Ether tropft man bei –30°C gleichzeitig 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin, jeweils in 5 ml Ether. Nach 4 h wird ausgefallenes Triethylamin-hydrochlorid abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert: 1.0 g (38%) gelbe Nadeln vom Schmp. 122°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.84$ , 2.12, 2.48, 2.69, 3.25 (5 s, 5  $\text{CH}_3$ ), 2.92, 3.06 und 3.96, 4.10 (AB-System,  $\text{CH}_2$ ), 6.20, 6.36, 6.50 (3 mc, 5-Ring-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.9$ , 23.6, 25.1 (3 q,  $^1J = 129$  Hz, 3  $\text{CH}_3$ ), 33.2, 35.4 (2 q,  $^1J = 137$  Hz, 2  $\text{NCH}_3$ ), 47.1 (t,  $^1J = 168$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 58.1 (s, C-5), 124.3 (ddd,  $^1J = 167$ ,  $^2J = 2$ ,  $^3J = 5.5$  Hz, C-7), 125.8 (ddd,  $^1J = 164$ ,  $^2J = 6$ ,  $^3J = 10$  Hz) und 129.9 (ddd,  $^1J = 164$ ,  $^2J = 3.8$ ,  $^3J = 8$  Hz, C-6 und -8), 129.9,

137.5 (2 s, C-8a, -5a), 146.4 (s, C-1), 170.9 (s, CO), 171.0 (s, CO). – IR (KBr): 2980, 2920, 1670, 1640, 1610, 1383, 1342, 1310, 1290, 1125, 1080, 1022, 758, 682  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (260.3) Ber. C 69.20 H 7.74 N 10.77

Gef. C 69.05 H 7.83 N 10.39 Molmasse 260 (MS)

- 1) V. I. Minkin, L. P. Olekhnovich und Yu. A. Zhdanov, Molecular Design of Tautomeric Systems, Rostov on Don University Publishing House, Rostov on Don (UdSSR) 1977 [Chem. Abstr. **90**, 38481 d (1979)].
- 2) V. I. Minkin, L. P. Olekhnovich und Yu. A. Zhdanov, Acc. Chem. Res. **14**, 210 (1981).
- 3) K. Hartke und H.-M. Wolff, Chem. Ber. **113**, 1394 (1980).
- 4) E. Wachsen, R. Matusch, D. Krampitz und K. Hartke, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2137.
- 5) K. Hartke und E. Wachsen, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 730.
- 6) E. Wachsen und K. Hartke, Chem. Ber. **108**, 683 (1975).
- 7) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).
- 8) K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964).
- 9) W. J. Linn und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4970 (1957).
- 10) W. J. Hale, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1596 (1912).
- 11) K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964).
- 12) H. M. Pickett, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1770 (1973).
- 13) H. Fuess und H. J. Lindner, Chem. Ber. **108**, 3096 (1975).
- 14) R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima und R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3157 (1979).
- 15) D. Lloyd und N. W. Preston, J. Chem. Soc. C **1969**, 2464.
- 16) G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, Angew. Chem. **90**, 602 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 569 (1978).
- 17) E. Wachsen und K. Hartke, Chem. Ber. **109**, 1353 (1976).
- 18) Th. J. Pinnavaia, W. T. Collins und J. J. Howe, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4544 (1970).
- 19) Vgl. z. B. R. Köster und G. W. Rotermund, Liebigs Ann. Chem. **689**, 40 (1965), und hier zitierte ältere Literatur.
- 20) <sup>20a)</sup> U. Müller-Westerhoff, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1967. – <sup>20b)</sup> U. Müller-Westerhoff, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4849 (1970).
- 21) H. L. Ammon und U. Müller-Westerhoff, Tetrahedron **30**, 1437 (1974).
- 22) <sup>22a)</sup> N. Duffaut und J. P. Dupin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3205. – <sup>22b)</sup> I. Matsuda, K. Itoh und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. **19**, 339 (1969). – <sup>22c)</sup> E. Oliveros-Desherces, M. Riviere, J. Parello und A. Lattes, Synthesis **1974**, 812.
- 23) D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, S. 65, Thieme-Verlag, Stuttgart 1975.

[354/82]