

Chem. Ber. 116, 2881 – 2887 (1983)

## Kupplungsprodukte von Diazoniumsalzen mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulen und Röntgenstrukturanalyse eines Vertreters

Richard Neidlein\*<sup>a</sup>, Christoph-Martin Radke<sup>a 1)</sup>, Erich Hädicke<sup>b</sup>  
und Alfred Gieren<sup>c</sup>

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg,

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein<sup>b</sup>,  
D-6700 Ludwigshafen/Rhein, und

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I<sup>c</sup>,  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Eingegangen am 15. Dezember 1982

---

Es wird über die Darstellung von **5a–c** durch Kupplungsreaktionen von 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (**3**) mit den Diazoniumsalzen **4a–c** und die spektroskopischen Eigenschaften von **5a–c** berichtet. **5a** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht.

### Coupling Products from Diazonium Salts and 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenes and X-Ray Structure Analysis of one Example

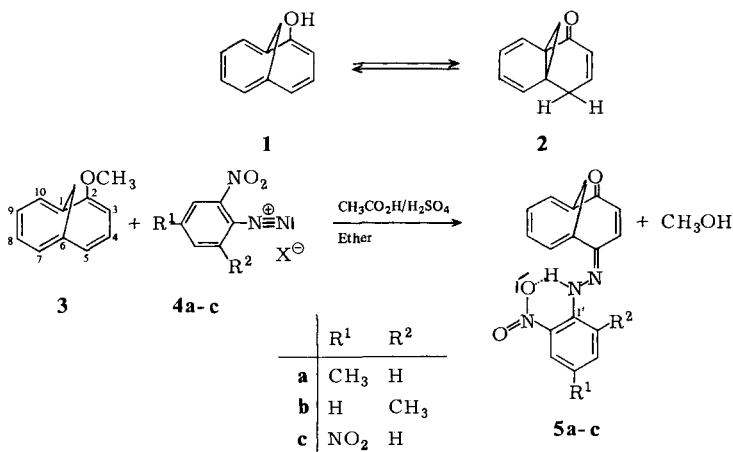
The synthesis of **5a–c** by coupling reactions of 2-methoxy-1,6-methano[10]annulene (**3**) with the diazonium salts **4a–c** as well as the spectroscopic properties of **5a–c** are described. An X-ray structure analysis of **5a** is reported.

---

In Fortsetzung unserer synthetischen Untersuchungen<sup>1–10)</sup> über chemische Funktionalisierungen hydroxy- und alkoxy-substituierter 1,6-Methano[10]annulene sollte geprüft werden, inwieweit die altbekannten Kupplungsreaktionen von Diazoniumsalzen mit hydroxy- sowie alkoxy-substituierten Benzolen, Naphthalinen etc. auf die aromatischen 1,6-Methano[10]annulene zur Darstellung neuer Farbstoffklassen – überbrückte Azofarbstoffderivate – übertragen werden können. Darüber hinaus sind wir beschäftigt mit der Untersuchung oxidativer Kupplungsreaktionen von Aminen, Hydrazinen etc. mit hydroxy- und alkoxy-substituierten 1,6-Methano[10]annulenen.

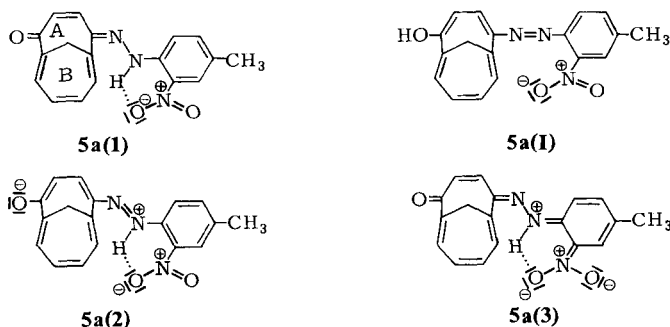
2-Hydroxy-1,6-methano[10]annulen (**1**)<sup>11)</sup> als quasi iso- $\pi$ -elektronisches „ $\alpha$ -Naphthol“ existiert infolge Valenzisomerisierung sowie Tautomerisierung als Valenzisomeren-Tautomerengemisch **1/2**, wobei die Norcaradien-Form **2** als tricyclisches  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton (Propellenderivat) aufgefaßt werden kann. Die jeweilige Konzentration von **1** (Aromat) und **2** (olefinisches Keton) ist stark lösungsmittelabhängig<sup>11b)</sup>. Wird durch Derivatisierung von **1** in Form von 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (**3**)<sup>11,12,13)</sup> der aromatische Zustand sozusagen „fixiert“, dann sollten Kupplungsreaktionen mit Diazoniumsalzen möglich sein.

Werden zur Etherlösung des Methylethers **3** wäßrige saure Lösungen der Diazoniumsalze **4a–c** im Temperaturbereich von 0 bis +8°C getropft, so fallen unter Ether-spaltung die überbrückten Hydrazone **5a–c** nahezu analysenrein an. Eingehende <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß es sich bei **5a–c** jeweils um die Cycloheptatrien-Valenzisomeren handelt, die allerdings durch Stehenlassen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei Raumtemperatur bzw. durch schwaches Erhitzen in die entsprechenden Norcaradien-Valenzisomeren übergeführt werden können.

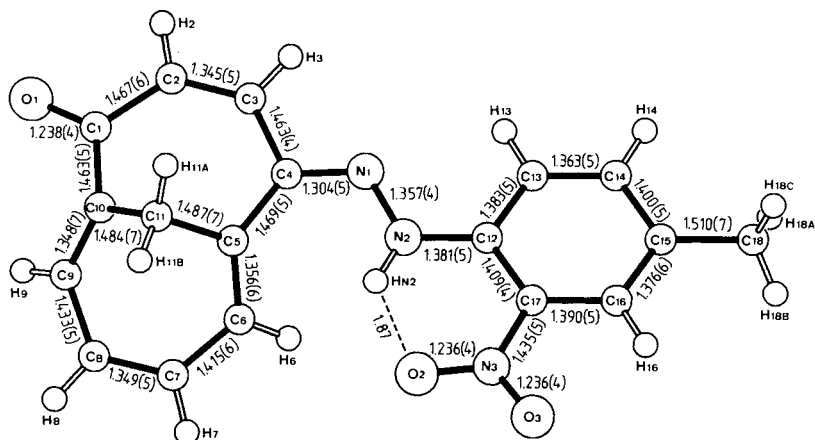


### Molekülstruktur von **5a**

Die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **5a** ist in Abb. 1 dargestellt. Die Verbindung liegt in der Hydrazonform **5a (I)** und nicht in der tautomeren Azoform **5a (II)** vor. Die Hydrazonform wird einerseits stabilisiert durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der NH-Gruppe der Hydrazonogruppe und einem Sauerstoff der Nitrogruppe am Phenylring (N2–H...O2 1.87 Å). Andererseits wird die Hydrazonform durch die Ausbildung methinanalogere  $\pi$ -Resonanzsysteme begünstigt.



Das bicyclische Ringsystem enthält einen halbwanneförmigen und einen wanneförmigen Siebenring. Im halbwanneförmigen Ring A liegen bis auf die Methylengruppe C11H<sub>2</sub> alle Atome einschließlich der Substituenten O1 und N1 annähernd in einer

Abb. 1. Molekülstruktur von **5a**Tab. 1. Durch Nichtwasserstoffatome definierte Bindungswinkel (°) in **5a**

C(2)-C(1)-C(10)	118,4(3)	C(2)-C(1)-O(1)	118,8(4)
C(10)-C(1)-O(1)	122,8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	131,2(2)
C(2)-C(3)-C(4)	131,3(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118,7(3)
C(3)-C(4)-N(1)	113,4(4)	C(5)-C(4)-N(1)	127,9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	125,4(5)	C(4)-C(5)-C(11)	115,4(4)
C(6)-C(5)-C(11)	118,1(4)	C(5)-C(6)-C(7)	123,6(5)
C(6)-C(7)-C(8)	126,0(4)	C(7)-C(8)-C(9)	124,1(4)
C(8)-C(9)-C(10)	123,0(4)	C(1)-C(10)-C(9)	123,3(5)
C(1)-C(10)-C(11)	116,5(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119,4(3)
C(5)-C(11)-C(10)	100,2(5)	C(13)-C(12)-C(17)	116,3(4)
C(13)-C(12)-N(2)	120,8(3)	C(17)-C(12)-N(2)	122,9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	122,3(3)	C(13)-C(14)-C(15)	121,8(4)
C(14)-C(15)-C(16)	116,8(4)	C(14)-C(15)-C(18)	120,9(4)
C(16)-C(15)-C(18)	122,3(3)	C(15)-C(16)-C(17)	121,6(3)
C(12)-C(17)-C(16)	121,1(4)	C(12)-C(17)-N(3)	121,4(4)
C(16)-C(17)-N(3)	117,5(3)	C(4)-N(1)-N(2)	116,7(3)
C(12)-N(2)-N(1)	118,9(3)	C(17)-N(3)-O(2)	120,3(3)
C(17)-N(3)-O(3)	119,2(3)	O(2)-N(3)-O(3)	120,5(4)

Ebene. Im wannenförmigen Cycloheptatrienring (B), der der Normalkonformation entspricht, sind die Atome C5, C6, C9 und C10 koplanar, und C8, C7 einerseits und C11 andererseits ragen aus dieser Ebene auf der gleichen Seite heraus. Bis auf die Doppelbindungen im Cycloheptatriensystem sind alle formalen Doppelbindungen in der Grenzstruktur **5a** (1) an methinanalogen  $\pi$ -Resonanzsystemen beteiligt. Die in Abb. 2 dargestellten vinylogenen Säureamidssysteme sind ein azavinyliges Carboxamidssystem (Abb. 2a) und zwei vinyloge Amide (bzw. Hydrazide) der Salpetersäure (Abb. 2b und c). Das führt zunächst zu einer annähernd koplanaren Anordnung der sechs in einer Ebene liegenden Atome des Rings A einschließlich des Sauerstoffs der Carbonylgruppe, der Hydrazonbrücke zwischen Sieben- und Sechsering und dem Phenylring mit seinen Substituenten. Die Torsionswinkel weichen maximal um  $12,1^\circ$  von den Idealwerten  $0$  bzw.  $180^\circ$  ab. Die erwähnten methinartigen  $\pi$ -Resonanzsysteme bedingen neben der Grenzstruktur **5a** (1) eine Beteiligung der Grenzstrukturen **5a** (2) und **5a** (3), welche sich deutlich in den Bindungslängen manifestieren. So ist entsprechend Grenzstruktur

**5a (2)** die N1 – N2-Bindung (1.357 Å) deutlich gegenüber einer Einfachbindung verkürzt und die C4 – N1-Bindung (1.304 Å) merklich gegenüber einer Doppelbindung verlängert.

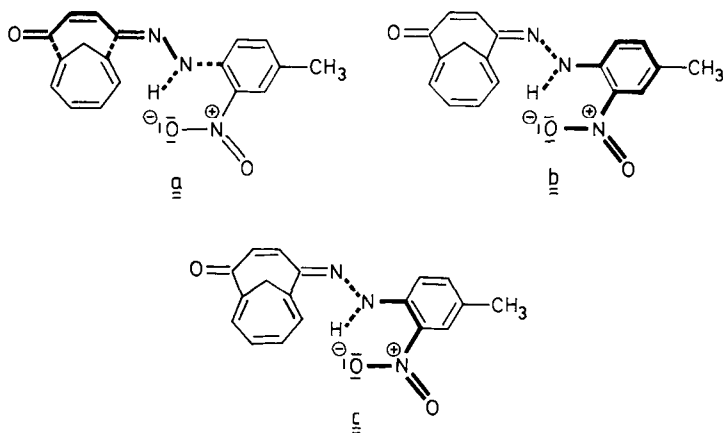


Abb. 2. Vinyloge  $\pi$ -Systeme in **5a**, durch fett gezeichnete Bindungen markiert

Die Beteiligung der Grenzstruktur **5a (3)** wird u. a. in einer „Verstimmung“ der C – C-Bindungslängen im Phenylring in Richtung auf die Bindungslängen in einem orthochinoiden System deutlich. So sind im Phenylring die Bindungen C13 – C14 und C15 – C16 kürzer als die übrigen Bindungen. Die N2 – C12-Bindung zeigt mit einer Länge von 1.381 Å eine deutliche Verkürzung gegenüber einer Einfachbindung.

Der Cycloheptatrienring zeigt eine leichte Tendenz in Richtung auf das valenzisomere Norcaradien. Die C – C-Doppelbindungen im Cycloheptatrien sind entsprechend ihrem Einfachbindungscharakter im Norcaradien leicht verlängert (Mittelwert: 1.351 Å) und die C – C-Einfachbindungen vom Typ  $sp^2 - sp^2$  entsprechend ihrem Doppelbindungscharakter im Norcaradien etwas verkürzt (Mittelwert: 1.424 Å). Auch die von der Methylenbrücke ausgehenden C – C-Einfachbindungen vom Typ  $sp^3 - sp^2$  sind in Analogie zu den gebogenen Bindungen im Cyclopropan etwas verkürzt (Mittelwert: 1.485 Å). Für eine leichte Deformation des C10 – C11 – C5-Fragments in Richtung auf ein Cyclopropan spricht auch die Tatsache, daß C10 und C5 nicht exakt in der Ebene ihrer drei Bindungspartner liegen. Diese C-Atome sind, wenn auch geringfügig, pyramidal konfiguriert, wobei die Abweichung (C5 0.08 Å, C10 0.08 Å) dieser Atome aus der Ebene der jeweils drei Bindungspartner in die Richtung erfolgt, die man bei der Schließung eines Cyclopropanringes durch eine C10 – C5-Bindung erwarten würde. Dies wird offensichtlich an den Interplanar(Torsions)-Winkeln C1-C10-C11-C9 ( $-169.7^\circ$ ) und C4-C5-C11-C6 ( $169.1^\circ$ ), welche bei einer reinen  $sp^2$ -Hybridisierung von C10 und C5  $180^\circ$  betragen sollten. Die geringfügige Pyramidalisierung der C-Atome C10 und C5 wird auch darin deutlich, daß die Winkelsumme an C10 zu  $360^\circ$  eine Differenz von 0.8 und an C5 von  $1.1^\circ$  aufweist. Ein weiteres Kriterium für einen sogenannten eingefrorenen „Übergangszustand“ des Cycloheptatriens in Richtung auf das valenzisomere Norcaradien ist auch der kleine C – C – C-Bindungswinkel an der Methy-

lengruppe von  $100.2^\circ$ . Der C5-C10-Abstand beträgt  $2.28 \text{ \AA}$ . Gegenüber einem analogen Abstand von  $2.50 \text{ \AA}$  in Cycloheptatrien begünstigt dieser die Bildung eines Cyclopropanrings<sup>14</sup>. In einem Cycloheptatrienderivat – *meso*-3,3'-Bis(methyloxycarbonyl)-bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl – wurde kürzlich röntgenographisch ein längerer Abstand von  $2.39 \text{ \AA}$  gefunden<sup>15</sup>.

Erwähnt sei noch, daß man formal die  $\pi$ -Elektronen des Cycloheptatriens auch in ein azavinyliges Carboxamidssystem einbeziehen kann, indem man in Abb. 2a die Vinylgruppe C2–C3 durch die drei Doppelbindungen des Cycloheptatriens ersetzt. Obwohl in diesem noch längeren  $\pi$ -Resonanzsystem wegen der nicht ebenen Siebenringe beträchtliche Torsionen um C–C-Bindungen von bis zu  $52^\circ$  auftreten, könnte diese  $\pi$ -Wechselwirkung zur erwähnten Verkürzung der Einfach- bzw. Verlängerung der Doppelbindungen im Cycloheptatriensystem beitragen. Hierfür spricht auch die geringfügige Verkürzung der C1–C10- und C4–C5-Einfachbindungen (Mittelwert:  $1.466 \text{ \AA}$ ).

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. *E. Vogel*, Institut für Organische Chemie der Universität Köln, für wertvolle Diskussionen, den Herren Dr. *W. Kramer*, *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, Herrn Apotheker *R. Lörwald* und Herrn *F. Beran* für die Anfertigung und Diskussion der Massenspektren, Frau *B. Gotta*, Frau *B. Weingärtner* und Herrn *D. Holzmann* für die UV-, IR-Spektren und für die Elementaranalysen, der *BAYER AG* sowie der *HOECHST AG* für die Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktapparatur nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker HX 90 E, WM 250 (250 MHz bei  $^1\text{H}$ , 62.89 MHz bei  $^{13}\text{C}$ ) der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe, und T-60 A der Fa. Varian, Bremen. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau.

## Synthesen

*Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(4-methyl-2-nitrophenylhydrazon)* (**5a**): Eine Lösung von 456 mg (3.0 mmol) 4-Methyl-2-nitroanilin in 5 ml 99.5proz. Essigsäure, 2 ml 96proz. Schwefelsäure und 3 ml Ether wird bei 0 bis  $+8^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 237 mg (3.4 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser langsam diazotiert. Eine filtrierte Lösung von 517 mg (3.0 mmol) 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (**3**) in 20 ml Ether wird im Eisbad gekühlt und tropfenweise mit der Suspension des Diazoniumsalzes versetzt. Nach 15 min Rühren wird das rote Pulver abgesaugt und je dreimal mit wenig Wasser und Ether gewaschen; Ausb. 500 mg (52%), Schmp.  $179\text{--}180^\circ\text{C}$  (Toluol); rote Kristalle. – IR (KBr): 3290 (NH),  $1634 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96, 3.58$  (2d, 2H, 11-H,  $J = 11.0$  Hz), 6.13, 6.92 (2d, 2H, 3-, 4-H,  $J = 12.1$  Hz), 6.94, 7.06, 7.20 (m, 4H, 10-, 7-, 8-, 9-H), 7.46, 7.93, 8.04 (m, 3H, 5', 6', 3'-H), 12.20 (s, 1H, NH), 2.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 33.0$  (q, C-11), 109.9 (s, C-6), 116.8 (s, C-1), 191.3 (s, C-2). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 382 (4.19), 455 nm (4.23). – MS (100 eV):  $m/e$  (%) = 321 (6,  $\text{M}^+$ ), 320 (28), 286 (62), 285 (67).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$  (321.3) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 67.44 H 4.91 N 13.13

*Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(2-methyl-6-nitrophenylhydrazon) (5b)*: Aus 456 mg (3.0 mmol) 2-Methyl-6-nitroanilin, 237 mg (3.4 mmol) Natriumnitrit in 5 ml 99.5proz. Essigsäure, 1 ml 96proz. Schwefelsäure, 7 ml Ether und 517 mg (3.0 mmol) **3** in 20 ml Ether bei 0 bis +8 °C analog **5a**; tiefrote Kristalle. Ausb. 104 mg (11 %), Schmp. 136–137 °C (Ethylmethylketon). – IR (KBr): 3218 (NH), 1628 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95, 3.51 (2d, 2H, 11-H, *J* = 10.8 Hz), 6.08, 6.80 (2d, 2H, 3-, 4-H, *J* = 12.0 Hz), 6.9–7.3 (m, 4H, 7-, 8-, 9-, 10-H), 7.01, 7.47, 8.03 (m, 4', 3', 5'-H), 11.88 (s, 1H, NH), 2.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>2</sub>): δ = 32.7 (q, C-11), 108.2 (s, C-6), 115.61 (s, C-1), 191.5 (s, C-2). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (lg ε) = 370 (4.65), 430 nm (4.59). – MS (100 eV): *m/e* (%) = 321 (52.8, M<sup>+</sup>), 287 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (321.3) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 67.09 H 4.82 N 12.77

*Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(2,4-dinitrophenylhydrazon) (5c)*: Aus 550 mg (3.0 mmol) 2,4-Dinitroanilin, 237 mg (3.4 mmol) Natriumnitrit in 9 ml 99.5proz. Essigsäure, 2 ml 96proz. Schwefelsäure, 0.4 ml Wasser und 517 mg (3.0 mmol) **3** in 20 ml Ether bei 0 bis +8 °C analog **5a**; orangefarbene Kristalle. Ausb. 890 mg (84 %), Schmp. 190–192 °C (Ethanol/Essigester 2 : 1). – IR (KBr): 3310 (NH), 1640 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05, 3.65 (2d, 2H, 11-H, *J* = 11.0 Hz), 6.25, 6.93 (2d, 2H, 3-, 4-H, *J* = 12.1 Hz), 6.97, 7.00, 7.25 (m, 4H, 10-, 7-, 8-, 9-H), 8.17, 8.44, 9.20 (m, 6', 5', 3'-H), 12.50 (s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 33.0 (q, C-11), 109.7 (s, C-6), 116.7 (s, C-1), 190.9 (s, C-2). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ (lg ε) = 387 nm (4.50). – MS (100 eV): *m/e* (%) = 352 (51, M<sup>+</sup>), 318 (100).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (352.1) Ber. C 57.96 H 3.43 N 15.90 Gef. C 57.67 H 3.54 N 15.60

### Röntgenstrukturanalyse von **5a**

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **5a** wurden durch Umkristallisation aus Cyclohexanon erhalten. Die Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* und erste Näherungsgitterkonstanten wurden über Präzessions- und Weissenbergaufnahmen (Cu-*K*<sub>α</sub>-Strahlung) bestimmt. Genauere Gitterkonstanten wurden mit einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Einkristalldiffraktometer über die Orientierungswinkel von 25 ausgewählten Reflexen ermittelt: *a* = 8.371 (1), *b* = 22.989 (3), *c* = 11.369 (1) Å, β = 135.13 (1)°. Die Elementarzelle (*V*<sub>z</sub> = 1544 Å<sup>3</sup>) enthält 4 Moleküle C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (1 Molekül/asymm. Einheit): *D*<sub>c</sub> = 1.383 g cm<sup>-3</sup>, *D*<sub>o</sub> = 1.37 g cm<sup>-3</sup>. Mit dem gleichen Einkristalldiffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Cu-*K*<sub>α</sub>-Strahlung in der Θ/2Θ-Abtastung bis zu einem maximalen Θ-Winkel von 57.5° 1985 unabhängige Reflexe vermessen (Abtastbreite 3.2°, Abtastgeschwindigkeit 2–30° min<sup>-1</sup>). Von diesen Reflexen wurden 632 mit *I* < 1.5 σ (*I*) als unbeobachtet eliminiert. Um die Reflexbreite zu bestimmen, wurden die Reflexprofile nach dem Lehmann-Larson-Algorithmus<sup>16)</sup> mit einem Programm von Schwarzenbach<sup>17)</sup> analysiert. Der Meßkristall hatte die Dimensionen 0.48 × 0.05 × 0.10 mm. Die Reflexe wurden Lp-korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur (μ = 0.75 mm<sup>-1</sup>) wurde verzichtet.

Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten an einem ECLIPSE S200-Rechner mit dem Programm SHELXTL<sup>18)</sup>. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden. Im Laufe der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden in Differenz-Fourier-Synthesen alle H-Atome lokalisiert. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen mit idealer Geometrie und einem C–H-Abstand von 0.96 Å verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen des Phenylrings wurden mit einem Abstand von 0.96 Å gleichfalls berechnet und zusammen mit ihrem Bindungspartner verschoben. Die übrigen H-Atome wurden im gleichen Abstand mit einer Standardabweichung von 0.005 Å an den entsprechenden Bindungspartner gebunden. Die isotropen Temperaturfaktoren der an C-Atome gebundenen H-Atome sind aus den entsprechenden äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der C-Atome berechnet worden, indem diese für CH- und CH<sub>2</sub>-Gruppen mit 1.1 und für die CH<sub>3</sub>-Gruppen mit 1.2 multipliziert wurden. Der isotrope Temperaturparameter

des an N1 gebundenen Wasserstoffs wurde normal mitverfeinert. Die H-Atome der Methylgruppen sind fehlgeordnet. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.056$  ( $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ). Als Gewichtsschema wurde verwendet  $w = 1/(\sigma^2 F_o + g \cdot F_o^2)$  mit  $g = 0.00035$ . Der gewichtete  $R$ -Wert  $R_w$  betrug 0.045 ( $R_w = \Sigma w^{0.5} (|F_o| - |F_c|) / \Sigma w^{0.5} |F_o|$ ). Eine Extinktionskorrektur nach  $|F_c(\text{korr})| = |F_c| / (1 + k \cdot F_c^2 / \sin(2\Theta))^{0.25}$  mit der verfeinerten Variable  $k = 2(1) \cdot 10^{-6}$  wurde durchgeführt. Die Bindungswinkel sind in Tab. 1 und Atomkoordinaten in Tab. 2 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse u. a. die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktorbeiträge, Listen mit H-Koordinaten, Temperaturparametern, Bindungslängen und -winkeln sowie Torsionswinkeln können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50334, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Relative Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) der Nichtwasserstoffatome in 5a. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

	x	y	z		x	y	z
C(1)	20652(6)	1757(2)	11541(4)	C(13)	13339(5)	-499(1)	5408(4)
C(2)	20533(5)	1121(2)	11398(4)	C(14)	12246(6)	-971(1)	4384(4)
C(3)	18914(6)	768(1)	10126(4)	C(15)	10002(6)	-939(1)	2820(4)
C(4)	16667(5)	893(1)	8474(4)	C(16)	8915(6)	-414(1)	2391(4)
C(5)	15849(5)	1496(1)	8063(4)	C(17)	10010(5)	67(1)	3439(4)
C(6)	14986(5)	1787(1)	6677(4)	C(18)	8851(6)	-1461(2)	1681(5)
C(7)	15024(6)	2401(2)	6588(4)	N(1)	15615(4)	432(1)	7541(3)
C(8)	16649(7)	2758(1)	7852(5)	N(2)	13475(4)	511(1)	6021(3)
C(9)	18615(5)	2565(2)	9505(4)	N(3)	8722(4)	592(1)	2894(3)
C(10)	18615(5)	2094(1)	10211(4)	O(1)	22487(4)	1986(1)	12746(3)
C(11)	16424(5)	1835(1)	9437(4)	O(2)	9659(4)	1048(1)	3690(3)
C(12)	12299(5)	37(1)	4978(4)	O(3)	6676(4)	586(1)	1599(3)

- 1) C. M. Radke, geplante Dissertation, Univ. Heidelberg 1983.
- 2) R. Neidlein und H. Zeiner, *Angew. Chem.* **92**, 199 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 204 (1980); dort weitere Literatur.
- 3) R. Neidlein und H. Zeiner, *Angew. Chem.* **93**, 1117 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 1032 (1981).
- 4) R. Neidlein und H. Zeiner, *Heterocycles* **16**, 641 (1981).
- 5) R. Neidlein und H. Zeiner, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **313**, 970 (1980); **315**, 630, 90 (1982).
- 6) R. Neidlein und H. Zeiner, *Chem. Ber.* **115**, 1409 (1982).
- 7) R. Neidlein und H. Zeiner, *Chem. Ber.* **115**, 3353 (1982).
- 8) R. Neidlein und H. Zeiner, *Helv. Chim. Acta* **65**, 1285 (1982).
- 9) R. Neidlein und H. Zeiner, *Helv. Chim. Acta* **65**, 1333 (1982).
- 10) R. Neidlein, R. Gottfried und C. M. Radke, *Chem. Lett. (Japan)*, i. Druck.
- 11) 11a) E. Vogel, W. Schröck und W. A. Böll, *Angew. Chem.* **78**, 753 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 732 (1966). — 11b) E. Vogel, *Aromaticity, Chem. Soc., Spec. Publ.* **1967**, No. 21, S. 113.
- 12) W. A. Böll, *Angew. Chem.* **78**, 755 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 734 (1966).
- 13) F. Effenberger und H. Klenk, *Chem. Ber.* **109**, 769 (1976).
- 14) D. Cremer und B. Dick, *Angew. Chem.* **94**, 877 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 865 (1982).
- 15) A. Gieren und V. Lamm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 16) R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, *J. Appl. Crystallogr.* **7**, 488 (1971).
- 17) D. Schwarzenbach, private Mitteilung.
- 18) G. M. Sheldrick und E. Oeser, SHELXTL-System, Rev. 1.6 (Februar 1979).

[375/82]