

## Reaktionen von Spiro[fluoren-9,3'-[3*H*]pyrazolen] und Spiro[2-cyclopropen-1,9'-fluorenen] mit Nucleophilen

Wolfgang Burgert<sup>1)</sup> und Dieter Rewicki\*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 27. September 1983

Die Addition von Methylat- oder Cyanid-Ionen an **2** in Dimethylsulfoxid führt über eine elektrocyclische Ringöffnung der intermediär gebildeten Cyclopropyl-Anionen zu den Allyl-Anionen **4**, deren Protonierung Gemische der Disäureester **5** und **6** ergibt. Mit Dimethylsulfid, Triphenylphosphan, -arsan und -stiban werden die Ylide **7–10** erhalten. – **4a** entsteht auch durch Cycloreversion des 1-Pyrazolin-4-yl-Anions **11A**, welches aus **1** und Natriummethylat hervorgeht. Hauptprodukt ist jedoch das Pyrazolin **12**, dessen *N*-Methyl-Derivat **12d** sich durch photochemische Ringöffnung in das Azomethinimin **14** überführen läßt. **14** wurde durch 1,3-dipolare Cycloaddition an Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Fumaronitril abgefangen (**15** bzw. **16**). **1** liefert mit Cyanid-Ionen über das 1-Pyrazolin-5-yl-Anion nach elektrocyclischer Ringöffnung das Hydrazone **20**, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde.

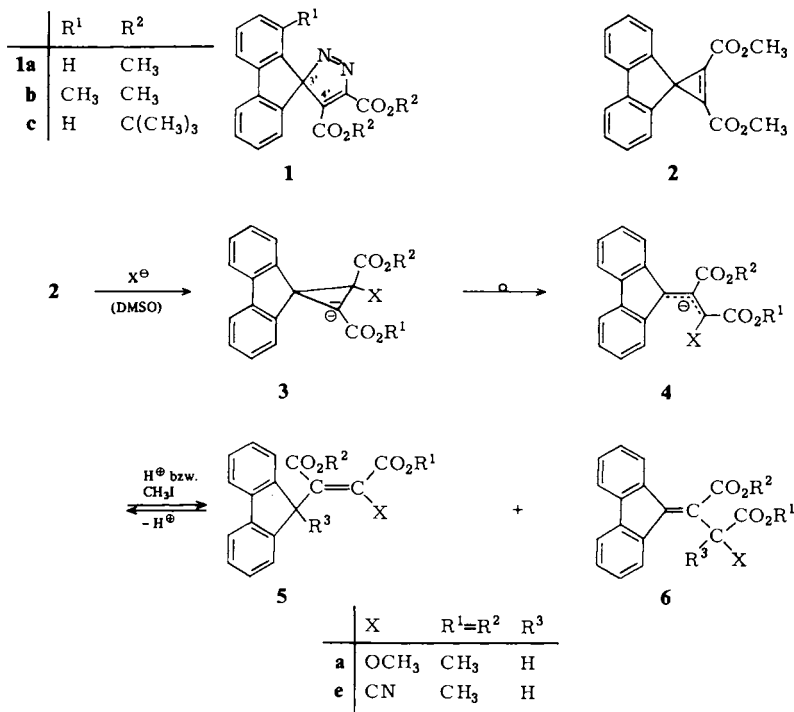
### Reactions of Spiro[fluorene-9,3'-[3*H*]pyrazoles] and Spiro[2-cyclopropene-1,9'-fluorenes] with Nucleophiles

The addition of methanolate or cyanide ions to **2** in dimethyl sulfoxide gives the allyl anions **4** via electrocyclic ring opening of the cyclopropyl anion intermediate. Protonation of **4** leads to mixtures of the dicarboxylates **5** and **6**. With dimethyl sulfide, triphenylphosphane, -arsane and -stibane the ylides **7–10** are obtained. – **4a** is also formed by cycloreversion of the 1-pyrazolin-4-yl anion **11A**, generated from **1** and sodium methanolate. The main product, however, is the pyrazoline **12**. The *N*-methyl derivative **12d** is transformed to the azomethinimine **14** by photochemical ring opening. **14** was intercepted by 1,3-dipolar cycloaddition to dimethyl acetylenedicarboxylate and fumaronitrile to yield **15** and **16**, respectively. – The reaction of **1** with the cyanide ion leads to the hydrazone **20** formed by electrocyclic ring opening of the intermediate 1-pyrazolin-5-yl anion. The structure of **20** was established by X-ray analysis.

Die aus Diazofluorenen und Acetylendicarbonsäureestern leicht zugänglichen Spiro[fluoren-9,3'-[3*H*]pyrazol]-4',5'-dicarbonsäureester<sup>2)</sup> **1** und die aus diesen durch thermische<sup>3)</sup> oder photolytische<sup>4)</sup> N<sub>2</sub>-Eliminierung gewonnenen Spiro[2-cyclopropen-1,9'-fluoren]-2,3-dicarbonsäureester **2** sind bei der Synthese verschiedener heterocyclischer<sup>2,5)</sup> und carbocyclischer<sup>6,7)</sup> Systeme von Nutzen. Die Spiroverbindungen **1** und **2** zeigen aber auch interessante Reaktionen mit Nucleophilen, über welche hier berichtet wird. Hauck und Dürr<sup>8)</sup> haben inzwischen einige verwandte Reaktionen von **2** beschrieben, weshalb wir uns bezüglich dieser Verbindung auf die Darstellung darüber hinausgehender Resultate beschränken.

## Reaktionen der Spirocyclopropene 2 mit Nucleophilen

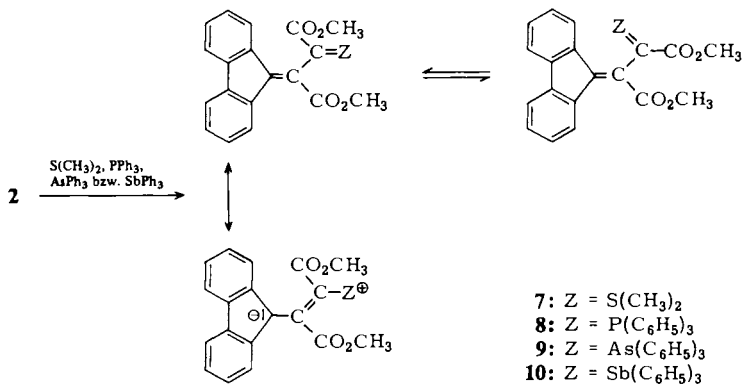
Die Spirocyclopropene **2** sind durch den  $-M$ -Effekt der Estergruppen für einen nucleophilen Angriff aktiviert. Primäre Additionsprodukte sind die Cyclopropanid-Ionen **3**, die in wenig polaren Lösungsmitteln mit protischen Nucleophilen zu substituierten Cyclopropanen, mit aprotischen neutralen Nucleophilen unter electrocyclischer Ringöffnung zu interessanten Folgeprodukten<sup>8)</sup> (z. B. mit photochromen Eigenschaften) weiterreagieren. In dipolaren aprotischen Solventien wie Dimethylsulfoxid, in denen die Bildung der Carbanionen mit delokalisierte Ladung stark begünstigt ist, wird die Cyclopropanid-Propenid-Umlagerung zur bevorzugten Reaktion: Mit Methylat- bzw. Cyanid-Ionen fallen in quantitativer Ausbeute die tiefroten Allyl-Anionen **4** an, deren Protonierung zu den Isomeren **5** und **6** in einem Bildungsverhältnis von ca. 9:1 führt. Die aus **2**, **5a** bzw. **6a** in Dimethylsulfoxid/Natriummethylat erhaltenen Absorptionsspektren der Anionen stimmten quantitativ überein. Die Struktur der Protonierungsprodukte **5** und **6** ergibt sich bis auf die Anordnung der Methoxycarbonylgruppen in **5** eindeutig aus den spektroskopischen Daten. Die *cis*-Anordnung der Estergruppen in **5** konnte durch die Überführung in ein cyclisches Anhydrid bewiesen werden (s. u.) und resultiert aus der Bevorzugung der *endo*-Positionen in den Allyl-Anionen **4** durch die weniger raumerfüllenden Substituenten.



Die electrocyclische Ringöffnung von Cyclopropanid-Ionen ist eine seit langem bekannte<sup>9)</sup>, thermisch konrotatorisch<sup>10)</sup> verlaufende Reaktion. Die Addition von

Nucleophilen an Cyclopropene des Typs **2** eröffnet somit lediglich einen neuen einfachen Zugang zu Cyclopropyl-Anionen. Außer  $\text{CH}_3\text{O}^-$ - und  $\text{CN}^-$ -Ionen reagieren auch zahlreiche andere anionische Nucleophile (z. B.  $\text{I}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $(\text{NC})_2\text{CH}^-$ ) mit **2** unter Bildung tieffarbiger Anionlösungen, jedoch haben wir die gebildeten Produkte nicht näher untersucht.

Mit aprotischen neutralen Nucleophilen reagiert **2** ebenfalls glatt. Mit Dimethylsulfid, Triphenylphosphan, -arsan und -stiban werden die Ylide **7**, **8**<sup>8,11)</sup>, **9** und **10** erhalten, die bei Reaktionsführung in Diethylether direkt kristallin anfallen. **7**–**9** sind in festem Zustand und in Lösung stabil, während sich **10** in Lösung rasch entfärbt.



Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8**–**10** in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei ca.  $25^\circ\text{C}$  zeigen jeweils vier  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale anstelle der erwarteten (und bei dem S-Ylid **7** auch beobachteten) zwei Signale. Diese besitzen paarweise gleiche Intensität, stammen also von zwei durch eine genügend hohe Energiebarriere getrennte Spezies (Konzentrationsverhältnis ca. 4:1). Das Spektrum des Phosphorans **8** ist stark temperaturabhängig: Sämtliche Signale verbreitern sich mit steigender Temperatur und verschmelzen erst bei  $>90^\circ\text{C}$  zu scharfen Linien, darunter zwei  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale im Intensitätsverhältnis 1:1. Bei dem As-Ylid **9** tritt bei derselben Temperatur lediglich eine Verschmelzung der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale zu einem breiten Signal ein, bei dem Sb-Ylid **10** sind die vier  $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale auch bei  $90^\circ\text{C}$  praktisch noch unverändert scharf.

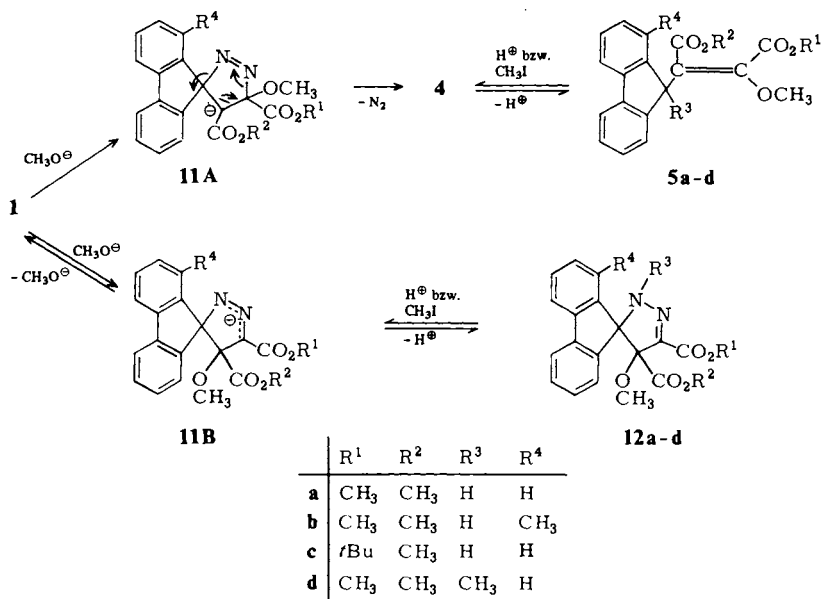
Wir erklären diese Befunde mit einer stark behinderten Rotation um die formale Einfachbindung zwischen den die Esterfunktionen tragenden C-Atomen entsprechend dem partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung und dem Vorliegen von *s-trans*- und *s-cis*-Konformeren im Verhältnis 4:1 in Lösung. Durch die Abnahme der Elektronegativität in der Reihenfolge P, As und Sb wird die polare Grenzstruktur begünstigt und die freie Rotation entsprechend erschwert<sup>12)</sup>.

## Reaktionen der Spiropyrazole **1** mit Nucleophilen

Die thermische bzw. photolytische Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2** verläuft wegen der möglichen Neben- und Folgereaktionen<sup>5–7,13)</sup> häufig nur in mäßigen Ausbeuten; die Spirene **2** sind daher relativ schwer zugänglich. Angeregt durch die von *Eberhard* und *Huisgen*<sup>14)</sup> beobachtete Bildung von Allyl-Anionen durch 1,3-dipolare Cycloreversion aus 1-Pyr-

azolin-4-yl-Anionen haben wir deshalb geprüft, ob die Addition von Nucleophilen an Spiropyrazole nicht direkt zu entsprechenden Pyrazolenyl-Anionen und damit zu Allyl-Anionen des Typs **4** führt. Tatsächlich liefern einige der mit den Spiroren **2** reagierenden Nucleophile ( $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus$ ,  $(\text{NC})_2\bar{\text{C}}\text{H}^\ominus$ ) mit **1a** tieffarbige Anionen, andere (z. B.  $\text{CN}^\ominus$ ,  $\text{I}^\ominus$ ) dagegen nicht. Schon diese Beobachtungen lassen vermuten, daß es einen von **2** als Zwischenstufe unabhängigen Weg von **1** nach **4** gibt. Um die unterschiedlichen Reaktionen der anionischen Nucleophile mit **1** zu verstehen, haben wir die Umsetzung der Spiropyrazole **1** mit Methylat- und Cyanid-Ionen eingehend untersucht.

Die Protonierung der aus **1a-c** mit Natriummethylat in Dimethylsulfoxid gebildeten tiefroten Lösungen ( $\lambda_{\text{max}} = 504, 553$  bzw.  $507$  nm) lieferte in vergleichbaren Ausbeuten die erwarteten Butendisäurediester **5a-c** (neben sehr geringen Mengen der Isomeren **6a-c**) sowie die Pyrazoline **12a-c**. Die Methylierung des aus **1a** hervorgehenden Reaktionsgemischs lieferte die entsprechenden Methylierungsprodukte **5d** bzw. **12d**.

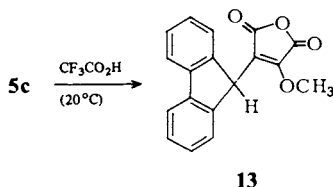


Die Struktur der Butendisäureester **5** folgt aus den spektroskopischen und analytischen Daten. Die aus **1a** und **2** gewonnenen Produkte waren identisch. In **5b** schränkt die Methylgruppe in 1-Stellung des Fluorens die freie Rotation des hochsubstituierten Vinylrests um die Einfachbindung zu C-9 des Fluorensystems stark ein. Es resultiert ein temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit den zu erwartenden 10 scharfen Singulett (außerhalb des Bereichs der Aromatensignale) für die im Verhältnis 30:70 vorliegenden Konformationsisomeren (bei  $-40^\circ\text{C}$ ) und 5 noch immer stark verbreiterten Signalen im Bereich des schnelleren Austauschs (bei  $+87^\circ\text{C}$ ). Bei der Umsetzung von **1c** findet zugleich eine regioselektive quantitative Umesterung an einer der beiden Estergruppen statt.

Ordnet man in **5a** das bei höherem Feld erscheinende  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -Singulett der mittelständigen Estergruppe zu, weil diese durch ihre relative Lage zu dem Fluorensystem

stärker abgeschirmt ist als die endständige, so weist ein Vergleich der chemischen Verschiebung der  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -Signale in **5a** und **c** auf eine Umesterung der mittelständigen Estergruppe hin. Durch die Umesterung wird die sterische Hinderung sowohl im Allyl-Anion **4** als auch in **5c** vermindert. Die durch die *tert*-Butylestergruppe in **5c** bewirkte sterische Hinderung zeigt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich: Bei Raumtemperatur ist das Signal der Methoxycarbonylgruppe durch eingeschränkte Rotation besonders stark verbreitert (ein weiteres Indiz für ihre mittelständige Position) und wird erst bei  $+80^\circ\text{C}$  scharf.

Im Gegensatz zu **5a** läßt sich **5c** aufgrund der vorhandenen *tert*-Butyloxygruppe unter milden Bedingungen mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  zu 9-Fluorenylmethoxymaleinsäureanhydrid (**13**) umsetzen. Die glatte Bildung dieses Anhydrids und die Übereinstimmung seiner  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für die olefinischen C-Atome<sup>15)</sup> mit denjenigen von **5a** sind sehr starke Indizien für die *cis*-Anordnung der Estergruppen in den Butendisäurediestern **5**.

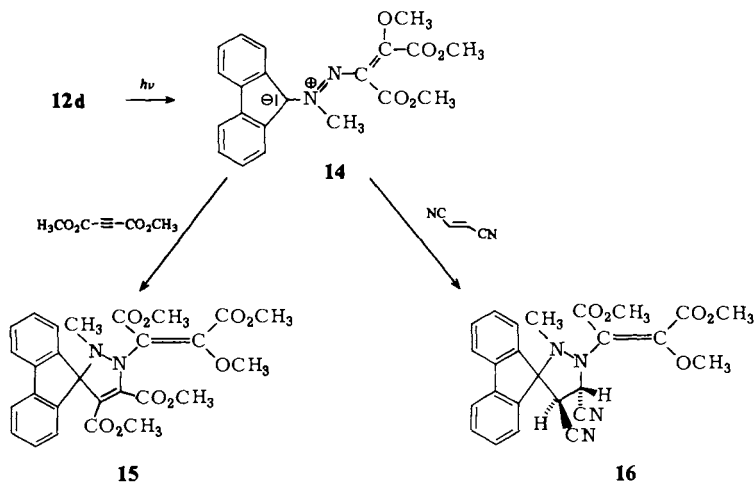


Die Struktur **12** für die neben **5** gebildeten Spiropyrazoline stimmt mit allen analytischen und spektroskopischen Daten überein, insbesondere auch mit der NMR- und IR-spektroskopisch belegten NH-Gruppe, der Methylierbarkeit von **12a** zu **12d** sowie der Verdoppelung der Anzahl der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei **12b** aufgrund der Bildung eines Diastereomeren-Gemischs. Wie bei **5c** ist auch in **12c** eine der *tert*-Butyloxygruppen quantitativ durch eine Methoxygruppe ersetzt, die Umesterung scheint dem nucleophilen Angriff auf das Spiropyrazol **1c** vorgelagert. Vermutlich tritt die Umesterung an der 4'-ständigen Estergruppe ein, jedoch folgt dies aus den Spektren nicht eindeutig.

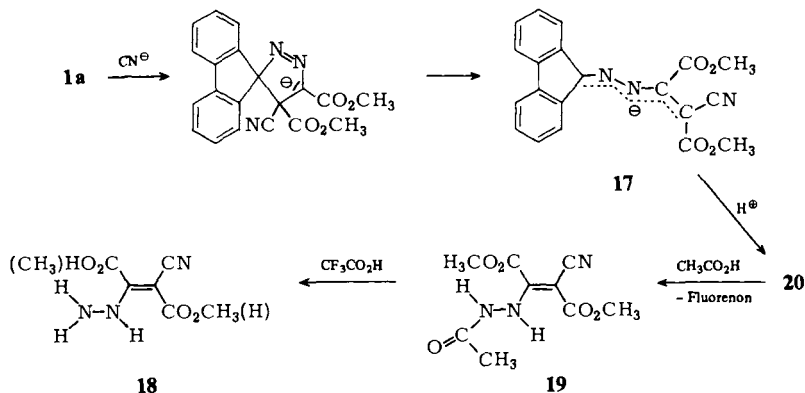
Die beobachteten Reaktionen von Spiropyrazolen **1** mit Natriummethylat zu **5** bzw. **12** sind Folge eines primären Angriffs des Nucleophils entweder in 5'-Position unter Bildung eines 1-Pyrazolin-4-yl-Anions oder in 4'-Position unter Bildung eines 1-Pyrazolin-3(5)-yl-Anions. Im ersteren Falle (**11A**) tritt Cycloreversion unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung zu den Allyl-Anionen **4** ein, im zweiten Fall wird das cyclische Diazaallyl-Anion **11B** am Stickstoff zu **12** protoniert. Die Reaktion  $1 \rightarrow 12$  ist reversibel: Bei der Einwirkung von Natriummethylat/Dimethylsulfoxid auf die isolierten Pyrazoline **12a-c** bilden sich nämlich erneut die entsprechenden Allyl-Anionen **4**, was einen Angriff des Nucleophils an C-4' voraussetzt.

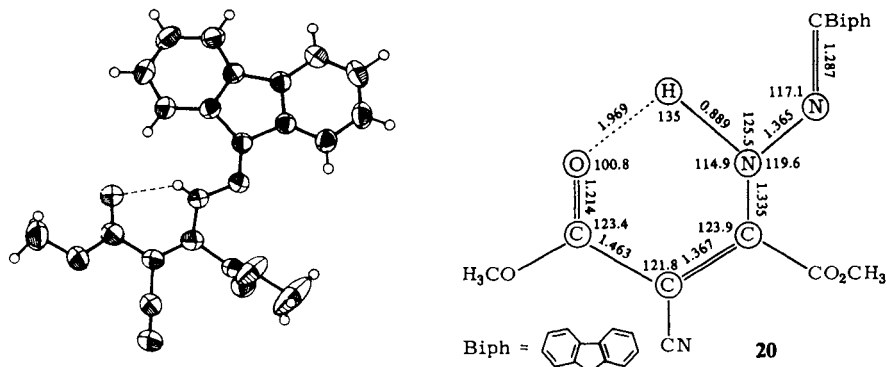
Lösungen der *N*-Methylverbindung **12d** in inerten Lösungsmitteln färben sich unter Lichteinwirkung intensiv violett ( $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten nach längerer Bestrahlungsdauer zusätzlich zu den Singulets der verschiedenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen in **12d** vier neue Singulets auf, die von dem Photolyseprodukt herrühren. Dieses läßt sich auf ca. 50% anreichern, aber nicht in reiner Form isolieren. Im Gegensatz zu von *Dürr* und Mitarbb.<sup>8,16)</sup> beschriebenen photochromen 1,8a-Dihydroindolizinen verwandter Struktur ist die hier beschriebene Reaktion nicht reversibel.

Aufgrund der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums<sup>17)</sup> haben wir angenommen, daß es sich bei dem farbigen Photoprodukt um das Azomethinin **14** handelt, das aus **12d** durch irreversible Heterolyse einer C–C-Bindung hervorgeht. Wir haben die Bildung von **14** durch Abfangreaktionen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (zu **15**) und mit Fumaronitril (zu **16**) bewiesen.



Das Cyanid-Ion als Vertreter von Nucleophilen, welche mit Spiropyrazolen **1** keine Allyl-Anionen bilden, ergibt mit **1a** ein gelbes Produkt, welchem schon nach den UV-Daten ( $\lambda_{\text{max}_1} = 385 \text{ nm}$ ) keine zu **12a** ( $\lambda_{\text{max}_1} = 319 \text{ nm}$ ) analoge Konstitution zukommen kann. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt<sup>18)</sup>. Das Ergebnis zeigt Abb. 1 und Formel **20**. Demnach hat die Reaktion in diesem Fall einen völlig anderen Verlauf genommen: Der Angriff des  $\text{CN}^\ominus$ -Ions erfolgt mit hoher Selektivität ausschließlich an C-4'. Über das gebildete Pyrazolinyl-Anion bildet sich jetzt nicht das Pyrazolin des Typs **12**, sondern das Anion erleidet eine electrocyclic Ringöffnung unter Bildung des Diazapentadienyl-Anions **17**, dessen Pro-



Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **20**

tonierung zum Hydrazon **20** führt. In diesem sind die Methoxycarbonylgruppen *trans* angeordnet, wodurch sich eine H-Brücke unter Einebnung des in **20** abgebildeten Molekülbereichs ausbilden kann. Wir haben inzwischen in der Acetolyse auch ein glatt verlaufendes chemisches Abbauverfahren für **20** gefunden, das zu den Verbindungen **19** bzw. **18** führt.

Die beschriebenen Reaktionen zwischen den Spiropyrazolen **1** und Nucleophilen weisen eine erstaunliche Vielfalt auf. Welche Faktoren für den Einfluß des angreifenden Nucleophils auf den Reaktionsverlauf ausschlaggebend sind, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Apparat W. Büchi. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian XL-100, Bruker WH 270, TMS innerer Standard, ca.  $30^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Varian FT 80, Bruker WH 270, TMS innerer Standard, ca.  $30^\circ\text{C}$ . – IR: Perkin-Elmer 580 B, KBr. – MS: Varian MAT CH5-DF bzw. 711, 70 eV. – UV: Varian Cary 14.

*Spiro[9H-fluoren-9,3'-[3H]pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-di-tert-butylester (1c)*: Die Lösung von 1.86 g Acetylendicarbonsäure-di-tert-butylester<sup>19)</sup> und 1.58 g 9-Diazofluoren in 40 ml absol. Benzol wird 6 h unter Lichtausschluß gerührt. Nach Einengen fallen 2.9 g (84%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $116^\circ\text{C}$  (aus Benzol/Benzin) an. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  und  $1.68$  (je 9H, s; *t*Bu),  $6.78 - 6.82$  (8H, m; Aromaten-H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (418.5) Ber. C 71.75 H 6.26 N 6.69

Gef. C 71.66 H 6.41 N 6.75 Molmasse 418 (MS)

*2-(9-Fluorenyl)-3-methoxybutendisäure-dimethylester (5a) und 2-(9-Fluorenyliden)-3-methoxybutendisäure-dimethylester (6a)*: Zu 1.0 g **2** in 30 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) werden unter  $\text{N}_2$  35 ml 0.1N  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol getropft. Nach 20 min Rühren wird die tiefrote Lösung mit 30 ml 60proz. Essigsäure versetzt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt, die benzol. Phase mit 5proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Aufarbeiten erhält man ein Öl, das an Kieselgel mit Toluol/Essigester (4:1) chromatographiert wird. Zunächst wird das farblose **5a** (761 mg, 70%), dann das blaßgelbe **6a** (85 mg, 8%) eluiert.

**5a:** Schmp. 94 °C (aus Benzol/Benzin). – UV(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 302.5 (3.68), 291 (3.82), 263 (4.35) nm; Anion (DMSO, 0.002 N C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 504 (4.30) nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.31 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.63 (3 H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.86 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.23 (1 H, s; Fluorenyl-9-H) und 7.18–7.78 (8 H, m; Aromaten-H). Führt man die Reaktion mit CD<sub>3</sub>OD durch, so ist das Signal bei 3.63 ppm in dem isolierten Produkt weitgehend verschwunden. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Butendisäurediester-Einheit:  $\delta$  = 51.44 und 52.44 (q, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 57.9 (q, OCH<sub>3</sub>), 116.0 (s, = C–OCH<sub>3</sub>), 156.0 (s, C=COCH<sub>3</sub>), 163.5 (s, C=O), 166.4 (s, C=O).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (338.4) Ber. C 70.99 H 5.36

Gef. C 71.14 H 5.29 Molmasse 338 (MS)

**6a:** Schmp. 115 °C (aus Benzol/Benzin). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 366 s, 312 (4.08), 302 (4.07), 288 (4.13), 262 (4.68), 253 (4.51) nm; Anion (DMSO, 0.002 N C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 504 (4.30) nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.54 (3 H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.81 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.66 (1 H, s; 3-H), 7.18–7.96 (8 H, m; Aromaten-H). Führt man die Reaktion mit CD<sub>3</sub>OD durch, so ist das Signal bei 3.54 ppm im isolierten Produkt weitgehend verschwunden.

Gef. C 70.97 H 5.40 Molmasse 338 (MS)

**2-Cyan-3-(9-fluorenyl)butendisäure-dimethylester (5e) und 2-Cyan-3-(9-fluorenyliden)butendisäure-dimethylester (6e):** Zu 1.0 g Spiren **2** in 40 ml DMSO werden unter N<sub>2</sub> 400 mg KCN in 40 ml DMSO getropft (Verfärbung nach Rotorange). Nach 30 min Rühren wird mit 5 ml ca. 20proz. Salzsäure versetzt und aufgearbeitet. Das gewonnene gelbe Öl (93%) besteht zu ca. 90% aus **5e** und zu ca. 10% aus **6e**. Aus Benzol/Pentan kristallisiert das Isomerenmischteilweise aus: Schmp. 93–96 °C, Anionen-Spektrum (DMSO/0.002 N C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 460 nm (4.16).

**5e:** <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 3.24 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.87 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.27 (1 H, s; Fluorenyl-9-H), 7.1–7.7 (8 H, m; Aromaten-H).

**6e:** <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 3.28 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.96 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.11 (1 H, s; CH), 7.1–7.7 (8 H, m; Aromaten-H).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (333.3) Ber. C 72.06 H 4.54 N 4.20

Gef. C 72.83 H 4.48 N 4.16 Molmasse 333 (MS)

**Umsetzung von 2 mit Dimethylsulfid, Triphenylphosphan, -arsan bzw. -stiban:** Äquimolare Mengen werden in absol. Ether (10 ml/0.5 mmol) unter N<sub>2</sub> bei Raumtemp. 14 d, 2.5 h, 3 d bzw. 4 d gerührt. Die Verbindung **7** fällt nach Zugabe von Benzin (40–60 °C), die Verbindungen **8**–**10** fallen direkt kristallin aus und werden aus Ether umkristallisiert.

**9-[2-(Dimethylsulfonio)-1,2-bis(methoxycarbonyl)ethenyl]fluorenid (7):** 74% hellrote Kristalle vom Schmp. 97 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.85 (3 H, s; SCH<sub>3</sub>), 3.07 (3 H, s; SCH<sub>3</sub>), 3.54 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.09–7.26 (5 H, m; Aromaten-H), 7.60–7.64 (2 H, m; Aromaten-H), 7.74 (1 H, dd, *J* = 10 und 2 Hz; 8-H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 435 nm (4.16).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S (368.5) Ber. C 68.46 H 5.47 S 8.70

Gef. C 68.44 H 5.52 S 8.56 Molmasse 368 (MS)

**9-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2-(triphenylphosphonio)ethenyl]fluorenid (8):** 86% orangefarbene Kristalle vom Schmp. 218 °C (Lit.<sup>11</sup>) 211 °C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol) bei 25 °C:  $\delta$  = 3.29, 3.38, 3.56, 3.79 (6 H, jeweils breite s), 6.98–7.90 (22 H, m; Aromaten-H), 8.71 (1 H, dd; 1- bzw. 8-H); bei 95 °C:  $\delta$  = 3.48 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.49 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) anstelle der 4 breiten Signale.

**9-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2-(triphenylarsonio)ethenyl]fluorenid (9):** 74% dunkelrote Kristalle vom Schmp. 219 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol) bei 25 °C:  $\delta$  = 3.28 und 3.48 (3 H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),



3.64 und 3.88 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.9–7.8 (22H, m; Aromaten-H), 8.69 (1H, dd; 1- bzw. 8-H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 460 nm (4.14).

C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>AsO<sub>4</sub> (612.6) Ber. C 72.55 H 4.77

Gef. C 72.12 H 4.53 Molmasse 612 (MS)

9-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2-(triphenylstibonio)ethenyl]fluorenid (**10**): 41% rote Kristalle vom Zers.-P. 159°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol) bei 22°C: 3.26 und 3.34 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.58 und 3.62 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.0–8.1 (22H, m; Aromaten-H), 8.64 (1H, dd; 1- bzw. 8-H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 487 nm; die Lösung verblaßt rasch. Aus der Mutterlauge werden in geringer Ausb. (<10%) farblose Kristalle vom Schmp. 213–214°C isoliert.

C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>Sb (659.4) Ber. C 67.40 H 4.43

Gef. C 67.27 H 4.40 Molmasse 658/660 (MS)

2',4'-Dihydro-4'-methoxyspiro[9H-fluoren-9,3'-[3H]pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (**12a**): 1.0 g Spiropyrazol **1a** wird analog zu **2** mit Natriummethanolat umgesetzt. Chromatographie mit Benzol/Essigester (10:1) liefert 314 mg (31%) **5a** und 460 mg (42%) **12a** vom Schmp. 164–165°C (aus Ether/Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.19 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.46 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.92 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.60 (1H, breites s; NH), 7.12–7.70 (8H, m; Aromaten-H). – IR (KBr): 3313 cm<sup>-1</sup> (NH).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (366.4) Ber. C 65.57 H 4.95 N 7.65

Gef. C 65.24 H 4.98 N 7.66 Molmasse 366 (MS)

2-Methoxy-3-(1-methyl-9-fluorenyl)butendisäure-dimethylester (**5b**) und 2',4'-Dihydro-4'-methoxy-1-methylspiro[9H-fluoren-9,3'-[3H]pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (**12b**, Diastereomeren-Gemisch): Analog voranstehender Vorschrift werden aus **1b** erhalten: **5b** (10%) und **12b** (63%).

**5b**: Schmp. 93–94°C (aus *n*-Hexan). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 30°C): δ = 2.41, 2.76, 2.80, 3.56, 5.28, 6.99–7.67 (alle Signale stark verbreitert); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, –40°C): δ = 2.40 bzw. 2.44 (3H, s; CH<sub>3</sub>), 2.51 bzw. 2.74 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.43 bzw. 3.48 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55 bzw. 3.57 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.20 bzw. 5.27 (1H, s; Fluorenyl-9-H), 7.08–7.71 (7H, m; Aromaten-H); Intensitätsverhältnis der einander entsprechenden Signale 29:71.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (352.4) Ber. C 71.58 H 5.72

Gef. C 71.94 H 5.82 Molmasse 352 (MS)

**12b**: Gelbe Kristalle, Zers.-P. 178–179°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.14 bzw. 2.37 (3H, s; CH<sub>3</sub>), 3.06 bzw. 3.16 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.30 bzw. 3.34 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.85 bzw. 3.87 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.58 bzw. 6.62 (1H, breites s; NH), 6.85–7.58 (7H, m, Aromaten-H). – IR (KBr): 3321 cm<sup>-1</sup> (NH).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (380.4) Ber. C 66.30 H 5.30 N 7.36

Gef. C 66.04 H 5.41 N 7.06 Molmasse 380 (MS)

2-(9-Fluorenyl)-3-methoxybutendisäure-4-tert-butylester-1-methylester (**5c**): Die Lösung von 600 mg **1c** in 30 ml DMSO wird mit 20 ml 0.1 N NaOCH<sub>3</sub> in Methanol versetzt und 30 min unter N<sub>2</sub> gerührt (Rotfärbung, λ<sub>max</sub> = 504 nm). Dann wird mit 80proz. Essigsäure entfärbt, auf Wasser gegossen und dreimal mit je 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Der Rückstand der organischen Phase wird an Kieselgel mit Benzol/Essigester (8:1.5) chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man 210 mg (35%) farblose Kristalle vom Schmp. 146°C (aus Benzol/Pentan). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 0.81 (9H, s; *t*Bu), 3.44 (3H, breites s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 5.29 (1H, s; Fluorenyl-9-H), 7.01–7.58 (8H, m; Aromaten-H).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (380.4) Ber. C 72.61 H 6.36

Gef. C 72.34 H 6.22 Molmasse 380 (MS)

Als zweite Fraktion werden 99 mg (17%) 2',4'-Dihydro-4'-methoxy Spiro[9H-fluoren-9,3'-[3H]-pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-5'-tert-butylester-4'-methylester (**12c**) eluiert: farblose Kristalle vom Schmp. 179–180°C (aus Benzol/Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (9H, s; tBu), 3.56 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.97 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.57 (1H, breites s; NH), 7.2–7.76 (8H, m; Aromaten-H). – IR (KBr): 3341 (NH), 1712 und 1731 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (408.5) Ber. C 67.63 H 5.92 N 6.86  
Gef. C 67.52 H 5.97 N 6.54 Molmasse 409 (MS)

9-Fluorenylmethoxymaleinsäureanhydrid (**13**): 200 mg **5c** werden 24 h bei Raumtemp. in 8 ml 80proz. Trifluoressigsäure gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein blaßgelbes Öl erhalten, das mehrfach mit Benzol abgedampft wird. Das DC-einheitliche Produkt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.77 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 5.13 (1H, s; 9-H), 7.29–7.83 (8H, m; Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.8 (d, C-8), 60.2 (q, OCH<sub>3</sub>), 117.0 (s, =C–OCH<sub>3</sub>), 120.4 (d, C-4 und -5), 124.4 (d, C-1 und -8), 127.6 (d, C-3 und -6), 128.2 (d, C-2 und -7), 141.1 (s, C-4a und -4b), 143.5 (s, C-8a und -9a), 154.0 (s, H<sub>3</sub>COC=C), 160.4 (s, C=O), 164.0 (s, C=O). – IR (KBr): 1850, 1822, 1770 (C=O), 926 cm<sup>-1</sup> (CO–O–CO).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (292.3) Ber. C 73.97 H 4.14  
Gef. C 73.71 H 3.96 Molmasse 292 (MS)

2-Methoxy-3-(9-methyl-9-fluorenyl)butendisäure-dimethylester (**5d**) und 2',4'-Dihydro-4'-methoxy-2'-methylspiro[9H-fluoren-9,3'-[3H]pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (**12d**): Wie bei **5a/6a** beschrieben, wird 1.0 g **1a** in DMSO unter N<sub>2</sub> mit NaOCH<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Nach 30 min werden 20 ml Methyljodid hinzugefügt. Nach 15 min Rühren wird aufgearbeitet und an Kieselgel in Toluol/Essigester (3:1) chromatographiert: 236 mg (16%) **5d** und 198 mg (13%) **12d**.

**5d**: Farblose Kristalle, Schmp. 108°C (aus Benzol/Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.49 (3H, s; CH<sub>3</sub>), 2.59 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.67 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.26–7.73 (8H, m; Aromaten-H).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (352.4) Ber. C 71.58 H 5.72  
Gef. C 71.47 H 5.66 Molmasse 352 (MS)

**12d**: Farblose Kristalle, Schmp. 168–169°C (aus Aceton). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.67 (3H, s; NCH<sub>3</sub>), 3.16 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.42 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.1–7.7 (8H, m; Aromaten-H).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (380.4) Ber. C 66.31 H 5.30 N 7.36  
Gef. C 65.84 H 5.31 N 7.32 Molmasse 380 (MS)

Beim Bestrahlen einer Lösung von **12d** in CDCl<sub>3</sub> mit einer 300-W-Photolampe färbt sich die Lösung intensiv violett (Bildung von **14**). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen 4 neue Singulets bei 3.20, 3.74, 3.91 und 4.27 ppm. – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 541 nm.

1',2'-Dihydro-1'-[2-methoxy-1,2-bis(methoxycarbonyl)ethenyl]-2'-methylspiro[9H-fluoren-9,3'-[3H]pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (**15**): Die Lösung von 300 mg **12d** in 40 ml Chloroform/Aceton (3:1) wird unter N<sub>2</sub> 10 min mit einer 300-W-Photolampe (Fa. Osram) bestrahlt. Die tiefviolette Lösung wird mit 10 ml einer Lösung von 3 ml Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 200 ml Chloroform versetzt und bis zur Entfärbung gerührt. Anschließend wird erneut 10 min bestrahlt und wiederum entfärbt, bis sich die Lösung bei Bestrahlung nicht mehr violett färbt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wird an SiO<sub>2</sub> mit Toluol/Essigester (3:1) chromatographiert. Als 3. Fraktion werden 200 mg (48%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 160°C (aus Benzol/Benzin) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.08 (3H, s; NCH<sub>3</sub>), 3.28 (3H, s; OCH<sub>3</sub>), 3.88, 3.90, 3.91, 3.99 (jeweils 3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.26–7.65 (8H, m; Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.52, 50.95, 52.24, 53.07 (doppelte Intensität), 59.22 (jeweils q der N- bzw. O-

CH<sub>3</sub>-Gruppen), 79.91 (s, C-9), 108.32, 112.64 (jeweils s, olefin. C-Atome), 119.79, 125.93, 127.4, 128.96 (jeweils d, Aromaten-C), 140.11, 145.49 (jeweils s, C-4a, -4b, -8a, -9a), 149.55, 159.55 (jeweils s, olefin. C-Atome), 161.78, 162.41, 162.66 und 164.91 (jeweils s, CO). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 333 (3.79), 308 (3.78), 285 (4.10), 271 nm (4.21).

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (522.9) Ber. C 62.07 H 5.02 N 5.36

Gef. C 61.75 H 5.04 N 5.02 Molmasse 522 (MS)

*2-(4',5'-Dicyan-2'-methylspiro[9H-fluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-yl)-3-methoxybutendisäure-dimethylester (16)*: Die Lösung von 600 mg **12d** in 35 ml Chloroform wird unter N<sub>2</sub> mit einer 300-W-Photolampe (Fa. Osram) bestrahlt. Nach 3 min wird die violette Lösung mit 150 mg Fumaronitril in 10 ml Chloroform versetzt (langsame Entfärbung). Während 48 h wird abwechselnd 5 min unter Bestrahlung, 5 min ohne Bestrahlung gerührt. Danach wird eingeeignet, auskristallisierendes Fumaronitril abgetrennt und die Mutterlauge an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Als 4. Fraktion werden 312 mg (43%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 167°C (aus CCl<sub>4</sub>/n-Hexan) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.26, 3.77, 3.88, 3.93 (jeweils 3H, s; NCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24, 5.36 (jeweils 1H, d, J = 8.6 Hz; Pyrazolidin-4', 5'-H), 7.38–7.77 (8H, m; Aromaten-H). – IR (KBr): 2253 (C≡N), 1742, 1723 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (459.5) Ber. C 65.35 H 5.05 N 12.19

Gef. C 65.22 H 5.00 N 12.11 Molmasse 459 (MS)

*2-Cyan-3-[(9-fluorenyliden)hydrazino]-(E)-butendisäure-dimethylester (20)*: Unter N<sub>2</sub> wird die Lösung von 1.0 g **1a** in 30 ml DMSO mit 150 mg NaCN versetzt und 70 min gerührt. Es wird mit 70 ml 20proz. Essigsäure versetzt. Die ausfallenden gelben Kristalle werden abgesaugt und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. getrocknet: 605 mg (56%) vom Schmp. 175°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.92 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.4–8.1 (8H, m; Aromaten-H), 12.64 (1H, s; NH). – IR (KBr): 2219 cm<sup>-1</sup> (C≡N).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (361.4) Ber. C 66.48 H 4.18 N 11.63

Gef. C 66.42 H 4.20 N 11.62 Molmasse 361 (MS)

*2-Cyan-3-(2-acetylhydrazino)-(E)-butendisäure-dimethylester (19)*: Die Lösung von 1.0 g **20** in 20 ml Chloroform und 10 ml Eisessig wird 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wird aus Benzol umkristallisiert: 420 mg (63%) **19**, farblose Kristalle vom Schmp. 171°C. Aus der Mutterlauge werden durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Essigester = 10:1) 244 mg (56%) Fluorenol erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.16 (3H, s; COCH<sub>3</sub>), 3.77, 3.85 (jeweils 3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.2, 13.77 (zusammen 2H, breit; NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 (q), 51.9 (q), 52.3 (q), 96.5 (s), 142.2 (s), 143.9 (s), 162.3 (s), 164.3 (s), 169.7 (s). – IR (KBr): 3400, 3270 (NH), 1745, 1724, 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (241.2) Ber. C 44.82 H 4.60 N 17.42

Gef. C 44.63 H 4.59 N 17.28 Molmasse 241 (MS)

*2-Cyan-3-hydrazino-(E)-butendisäure-monomethylester (18)*: Die Lösung von 150 mg **19** in 30 ml 60proz. Trifluoressigsäure wird bei ca. 20°C 48 h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser kristallisieren 72 mg (62%) **18** in Form farbloser Nadeln vom Zers.-P. 243°C (aus Wasser/Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.44 (2H, breites s; NH), 3.76 (3H, s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.27 (1H, breites s; NH), 12.92 (1H, sehr breites s; OH). – IR (KBr): 2200 (C≡N), 1732 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (185.1) Ber. C 38.93 H 3.81 N 22.70

Gef. C 38.97 H 3.82 N 22.44 Molmasse 185 (MS)

*Röntgenstrukturanalyse von 20<sup>18)</sup>*: Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Zellparameter: a = 13.871(2), b = 7.137(1), c = 19.828(3) Å, β = 112.95(2)°, V = 1816.7 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>X</sub> = 1.321 g/cm<sup>3</sup>, Z = 4. Die Intensitäten von 3148 unabhängigen Reflexen im

Bereich  $3.4^\circ < \Theta < 64.5^\circ$  wurden auf einem DEC PDP 15 gesteuerten Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Ni-gelilterter Cu- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) im  $\omega$ - $2\Theta$ -scan gemessen. 539 Reflexe wurden als unbeobachtet ( $I < 2\sigma(I)$ ) eingestuft, 6 als ausgelöscht betrachtet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden<sup>20</sup> gelöst. Die Verfeinerung wurde mit dem X RAY 76-Programm-System<sup>21</sup> nach der Kleinste-Quadrate-Methode im Full-Matrix-Modus durchgeführt. Atomformfaktoren wurden der Standard-Routine des X RAY 76-Systems entnommen<sup>22</sup>. Die Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen; die übrigen Atome wurden individuell anisotrop verfeinert. Die Reflexe wurden bewichtet mit  $W = x \cdot y$ , wobei  $x = 1$  für  $\sin \Theta > 0.2$ , sonst  $x = \sin \Theta / 0.2$ ,  $y = 1$  für  $|F_o| < 20.0$  und  $y = 20.0 / |F_o|$  für  $|F_o| \geq 20.0$ . Unbeobachtete Reflexe wurden nur in der Verfeinerung einbezogen, wenn  $|F_c| > |F_o|$ . Nach Anwendung einer isotropen Extinktionskorrektur betrug der so bestimmte  $R$ -Wert  $R_w = 0.046$  (unbewichtet  $R = 0.050$ ).

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren für 20. Standardabweichungen in Klammern.  
 $U = 1/3 \sum U_{ii}$  für O, N und C

Atom	X	Y	Z	U	Atom	X	Y	Z	U
O 1	.0413(1)	.4452(3)	.1972(1)	.070(1)	C 15	-.1148(2)	.4136(4)	.3240(1)	.054(1)
O 2	.2140(1)	.3907(3)	.2510(1)	.066(1)	C 16	-.1297(2)	.4156(4)	.2549(1)	.057(1)
O 3	.1499(1)	.2323(3)	.4788(1)	.068(1)	C 17	.0505(3)	.4477(8)	.1270(2)	.090(3)
O 4	.1893(2)	.5338(3)	.4920(1)	.104(2)	C 18	.1770(2)	.3731(4)	.4596(1)	.053(1)
N 1	.3710(1)	.3264(3)	.4647(1)	.047(1)	C 19	-.1725(7)	.5339(9)	.5609(4)	.170(5)
N 2	.2948(1)	.3549(3)	.3967(1)	.050(1)	C 20	.0126(2)	.4410(4)	.3232(1)	.063(2)
N 3	-.0686(2)	.4618(4)	.3241(1)	.088(2)	H 1	.492(2)	.237(2)	.615(1)	.065(7)
C 1	.5496(2)	.2703(4)	.6054(1)	.054(1)	H 2	.647(2)	.253(4)	.719(1)	.068(7)
C 2	.6407(2)	.2267(4)	.6684(1)	.061(1)	H 3	.793(2)	.121(4)	.701(1)	.068(7)
C 3	.7263(2)	.1517(4)	.6580(1)	.060(2)	H 4	.782(2)	.070(4)	.579(1)	.067(8)
C 4	.7231(2)	.1208(4)	.5883(1)	.055(1)	H 5	.730(2)	.026(3)	.440(1)	.064(7)
C 5	.6607(2)	.0687(4)	.4129(1)	.059(1)	H 6	.655(2)	.006(4)	.312(1)	.070(7)
C 6	.6160(2)	.0632(4)	.3371(2)	.071(1)	H 7	.486(2)	.123(4)	.246(2)	.074(8)
C 7	.5175(2)	.1334(4)	.2995(1)	.070(3)	H 8	.387(2)	.250(3)	.307(1)	.062(7)
C 8	.4589(2)	.2102(4)	.3357(1)	.059(1)	H 9	.305(2)	.356(4)	.355(1)	.072(8)
C 9	.4608(2)	.2707(3)	.4678(1)	.044(1)	H 10	.078(3)	.332(5)	.122(2)	.11(1)
C 10	.5462(2)	.2389(3)	.5397(1)	.050(1)	H 11	-.021(3)	.455(5)	.089(2)	.12(1)
C 11	.6321(2)	.1636(3)	.5291(1)	.046(1)	H 12	-.100(4)	.558(8)	.128(3)	.20(3)
C 12	.6041(2)	.1462(3)	.4499(1)	.048(1)	H 13	.239(5)	.444(9)	.595(4)	.23(4)
C 13	.5025(2)	.2143(3)	.4118(1)	.049(1)	H 14	.104(4)	.471(7)	.548(2)	.15(2)
C 14	.1963(2)	.3848(3)	.3896(1)	.051(1)	H 15	-.176(5)	.659(9)	.570(4)	.22(3)

- 1) W. Burgert, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1982.
- 2) J. van Alphen, Recueil Trav. Chim. Pay-Bas **62**, 485 (1943).
- 3) H. Reimlinger, Chem. Ber. **100**, 3097 (1967).
- 4) G. Ege, Tetrahedron Lett. **1963**, 1667.
- 5) H. Dürr und R. Sergio, Chem. Ber. **107**, 2027 (1974); H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1132.
- 6) H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber. **103**, 1334 (1970); H. Dürr, L. Schrader und H. Seidl, ebenda **104**, 391 (1971).
- 7) P. Luger, Ch. Tuschcherer, M. Große und D. Rewicki, Chem. Ber. **109**, 2596 (1976).
- 8) G. Hauck und H. Dürr, Angew. Chem. **91**, 1010 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 945 (1979); J. Chem. Research(S) **1981**, 180; (M) **1981**, 2227.
- 9) P. Eberhard und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1346 (1972).
- 10) G. Boche, D. Martens und W. Danzer, Angew. Chem. **81**, 1003 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 984 (1969).
- 11) G. W. Brown, R. C. Cookson und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1964**, 1263.
- 12) Y. Z. Huang und Y. C. Shen, Adv. Organomet. Chem. **20**, 115 (1982), und dort zitierte Literatur.
- 13) W. Burgert, M. Große und D. Rewicki, Chem. Ber. **115**, 309 (1982).
- 14) P. Eberhard und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1345 (1972).
- 15) G. E. Maciel, P. D. Ellis und J. J. Natterstad, J. Magn. Res. **1**, 589 (1969).
- 16) H. Groß und H. Dürr, Angew. Chem. **94**, 204 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 216 (1982).

- <sup>17)</sup> P. Luger, Ch. Tuchscherer und D. Rewicki, *Acta Cryst.*, Sect. B **33**, 1139 (1977).
- <sup>18)</sup> Wir danken den Herren Dr. W. Dreißig, Institut für Kristallographie der FU Berlin, und Prof. Dr. J. Fuchs, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin, für die Messung der Beugungsintensitäten bzw. für die Lösung der Struktur.  
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50640, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>19)</sup> W. Sucrow und F. Lübbe, *Angew. Chem.* **91**, 157 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 149 (1979).
- <sup>20)</sup> P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Version 1975; Univ. of York Printing Unit, York 1975.
- <sup>21)</sup> J. M. Stewart (Editor), Y-RAY 76, Technical Report TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- <sup>22)</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **24**, 321 (1968).

[320/83]