

Heterocyclische β -Enaminoester, 41¹⁾

**Vinylogieprinzip bei 6,7-Dihydro-1*H*-azepinen;
Cycloaddition und neuartige Umlagerung
zu 2,3,3a,7a-Tetrahydroindolen. –
Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen mit 4-R-TAD**

Heinrich Wamhoff^{**a}, Franz-Josef Faßbender^a, Georg Hendrikx^{a3)},
Heinrich Puff^b und Petra Woller^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a und
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 10. Mai 1985; in geänderter und erweiterter Fassung am 10. Januar 1986

6,7-Dihydrooxepine, -thiepine und -azepine (1–5) zeigen eine ausgeprägte Alternanz ihrer ¹³C-NMR-Verschiebungen im konjugierten π -System. Das 6,7-Dihydroazepin 3 reagiert mit Acetylendicarbonsäureestern zunächst unter Cycloaddition-Ringerweiterung an der 4,5-Doppelbindung zu den intermediären 8,9-Dihydro-1*H*-azoninen 6B. Diese ergeben sogleich unter thermischem 6π -Elektronenringschluß die Indole 7a,b. Nach erneuter Umlagerung entstehen 2,3,3a,7a-Tetrahydroindole 8a,b; die Konstitution von 8a wird durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Mit 4-R-1,2,4-Triazol-3,5-dionen (4-R-TAD) entstehen aus 3 und 5 in polarer [2 + 2]-Cycloaddition die [1,2,4]Triazol[1',2':1,2]diazet[3,4-*d*]azepine 10a–d und 11a,b, mit dem Bis-TAD 12 das 2:1-Addukt 13. 10a ergibt mit Phenylisocyanat das Carbodiimid 14 und beim basischen Ringschluß das Pyrimido[4,5-*b*]azepin 15.

Heterocyclic β -Enamino Esters, 41¹⁾

Vinylogous Principle on 6,7-Dihydro-1*H*-azepines; Cycloaddition and Novel Rearrangement to 2,3,3a,7a-Tetrahydroindoles. – Thermal [2 + 2]-Cycloadditions with 4-R-TAD

The conjugated π -systems of 6,7-dihydrooxepines, -thiepinines, and -azepines (1–5) show a remarkable alternance of their ¹³C NMR shifts. In a cycloaddition-ring enlargement sequence the 6,7-dihydroazepine 3 reacts with acetylenedicarboxylates at the 4,5-double bond to afford first the intermediary 8,9-dihydro-1*H*-azonines 6B. These give in turn the indoles 7a,b via thermal 6π -electron cyclization. Under subsequent rearrangement 2,3,3a,7a-tetrahydroindoles 8a,b are formed. The structure of 8a is established by X-ray diffraction. In a polar [2 + 2]-cycloaddition 4-R-1,2,4-triazoline-3,5-dione (4-R-TAD) gives with 3 and 5 the [1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet-[3,4-*d*]azepines 10a–d and 11a,b, resp., and with the bis-TAD 12 the 2:1-adduct 13. Treatment of 10a with phenyl isocyanate originates the carbodiimide 14 which is converted with basic ring closure into the pyrimido[4,5-*b*]azepin 15.

Kürzlich haben wir über die Synthese von 6,7-Dihydro-1*H*-azepinen aus den Imino-phosphoranen von Δ^2 -Pyrrolin-enaminoestern und Acetylendicarbonsäureester nach dem Prinzip Cycloaddition-Ringerweiterung berichtet⁴⁾. Fast gleichzeitig wurde eine

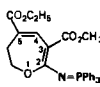
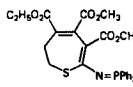
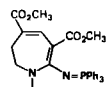
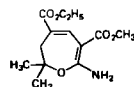
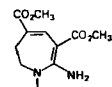
analoge Ringerweiterungsreaktion an 2-Amino-3-cyan-1-(ethoxycarbonyl)-4,5-dihydropyrrol durchgeführt⁵⁾.

Jetzt legen wir Studien zum Reaktionsverhalten dieser ringerweiterten Azepine gegenüber einem weiteren Äquivalent Acetylendicarbonsäureester vor. Bei dem 7-gliedrigen, um eine Doppelbindung erweiterten konjugierten Enaminoester-Chromophor^{4,6)} spielt das Vinylogieprinzip eine wichtige Rolle.

A. Das Vinylogieprinzip

Bei den push-pull-artig substituierten 7-gliedrigen Enaminoestern **1**–**5** wird an dem um eine C=C-Einheit erweiterten Enaminocarbonyl-Chromophor eine starke Polarisierung der 2,3- sowie eine noch deutlich meßbare Polarisierung der 4,5-Doppelbindung induziert; d. h. die ungleiche Ladungsverteilung setzt sich innerhalb des konjugierten π -Systems, wenn auch in abgeschwächter Form, fort. Dieses Vinylogie-Prinzip wird durch ¹³C-NMR-Daten einiger ausgewählter Beispiele belegt (Tab. 1).

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten. Vergleich von C-2 bis C-5 bei den Verbindungen **1**–**5** (CDCl₃, TMS als interner Standard, δ -Werte)

					
C-2	172.20	161.38	161.33	168.09	159.56
C-3	90.90	109.36	92.91	83.54	87.21
C-4	138.39	142.08	136.17	135.78	135.24
C-5	112.64	132.56	117.46	114.00	118.98

Demzufolge läßt sich für heterocyclische β -Enaminoester und ihre Iminophosphorane ein Prinzip der alternierenden Ladungsverteilungen durch induzierte Polarisierung⁷⁾ formulieren.

B. Cycloaddition-Ringerweiterungsreaktion und 6π -Elektronenringschluß von **3**

Die Einwirkung von Acetylendicarbonsäureestern bei 150°C (1 h) unter Inertgas auf das Dihydroazepin **3** liefert gelbe Reaktionsprodukte **8a, b**, von denen die Konstitution von **8a** durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt worden ist.

Demzufolge sind aus **3** unter Einbeziehung eines weiteren Moleküls Acetylendicarbonsäureester überraschenderweise nicht die erwarteten Azonine, sondern die Indole **8a, b** entstanden. Der von uns diskutierte Bildungsmechanismus ist in Schema 1 wiedergegeben.

Die abgestufte Polarisierung der 4,5-Doppelbindung reicht offensichtlich aus, um eine polare [2 + 2]-Cycloaddition der Acetylenester zu ermöglichen. Die primär gebildeten 4-Azabicyclo[5.2.0]nona-2,8-diene **6A** erleiden sogleich Ringerweiterung zu den 8,9-Dihydro-1*H*-azoninen **6B**. Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Ringerweiterungsprodukten (z. B. **1**–**3** bzw. 3,4-Dihydro-2*H*-thiocine⁶⁾) erweisen sich diese

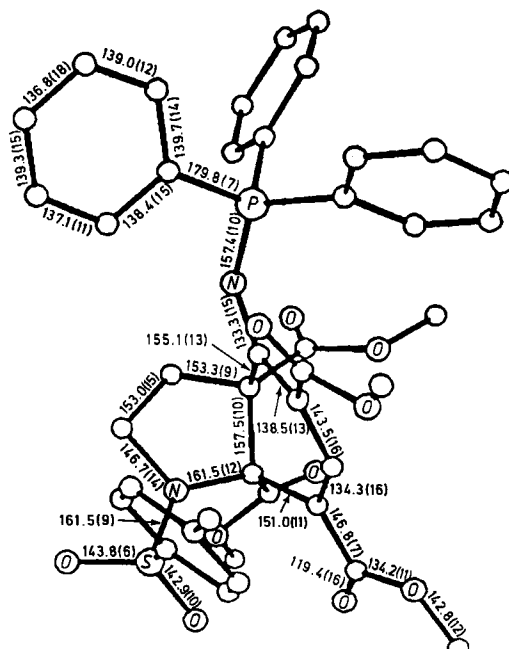


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **8a** mit Bindungsabständen in pm (Standardabweichungen in Klammern)

9-gliedrigen, durch nichtkonzertierte disrotatorische Bindungsöffnung aus **6A** entstandenen 6π -Elektronensysteme mit ihrer *all-cis*-Doppelbindungsanordnung als sehr instabil und reagieren in ähnlicher Weise weiter, wie das von *Acheson* et al.⁸⁾ untersuchte 1,6-Dihydroazecin, indem thermischer 6π -Elektronenringschluß zum wesentlich energieärmeren 2,3,3a,7a-Tetrahydroindol **7a, b** erfolgt. Aufgrund der ungünstigen Substitution mit sperrigen Substituenten und deren elektronischen Einflüssen stabilisieren sich **7a, b** schließlich unter C-7a \rightarrow C-4-Umlagerung; es resultieren die stabilen 2,3,3a,7a-Tetrahydroindole **8a, b**.

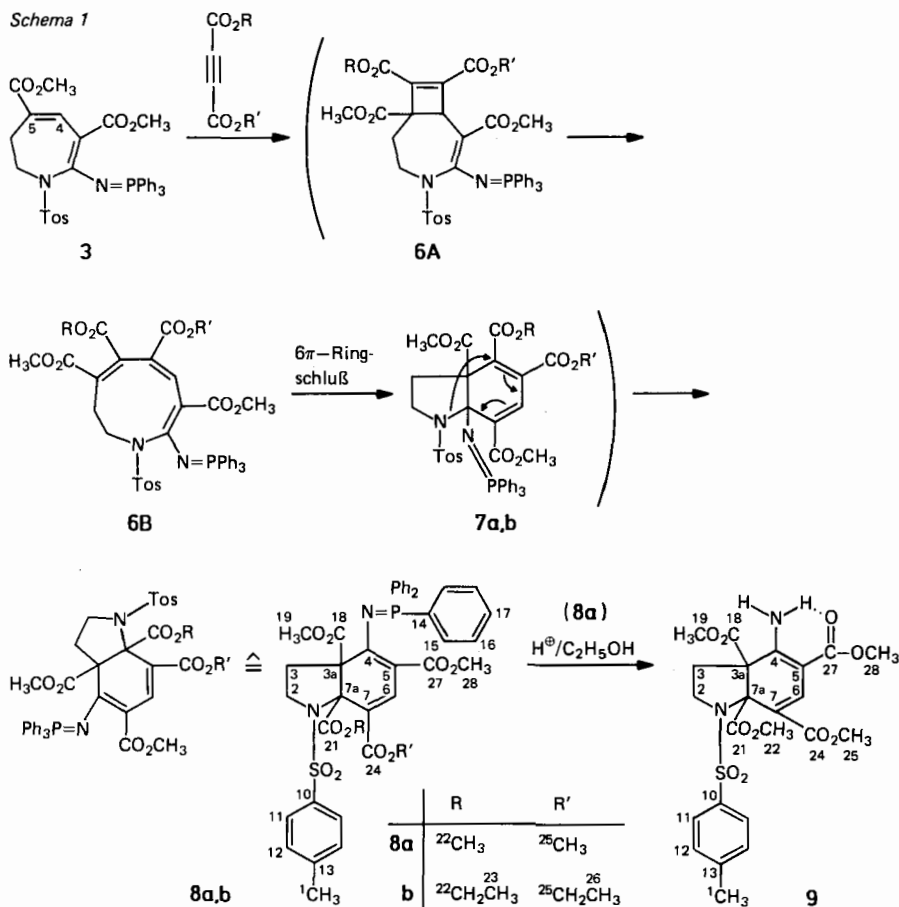
Einen ähnlichen Umlagerungsmechanismus mutmaßen wir bei der Synthese analog gebauter 2,3,3a,7a-Tetrahydro-benzo[b]furane, -benzo[b]thiophene und -indole, die durch polare [2 + 2 + 2]-Cycloaddition aus Cyanacetylen und den entsprechenden, phosphorylierten heterocyclischen β -Enaminoestern gebildet werden⁹⁾.

Diese neuartige Indolsynthese ergänzt einige neuere Darstellungsmethoden für Indole und Indolalkaloide, z. B. durch Palladium(0)-katalysierten Ringschluß von *N*-Allyl-substituierten 2-Bromanilinen^{10a)} und 2-Brom-3-(allylamino)benzochinonen^{10b)} sowie durch Cycloaddition eines Pyrrol-Carbonyl-Chromkomplexes mit Alkinen^{10c)}.

Die UV-Absorptionsmaxima von **8a, b** sind im Vergleich zu **3** aufgrund besserer Durchkonjugation (starrs Molekül; höhere Planarität) deutlich bathochrom verschoben; in den ¹H-NMR-Spektren verändert das Signal von 6-H seine Lage gegenüber dem 4-H-Signal bei **3**. Diese Tieffeldverschiebung ($\delta = 7.9$) resultiert aus der Nachbarschaft zu zwei entschirmenden Estergruppen. Die als Sonde fungierende Iminophosphorgruppe ermöglicht in den ¹³C-NMR-

Spektren durch ^{13}C - ^{31}P -Kopplung eine wesentlich vereinfachte Zuordnung der Signale (siehe Tab. 3); auch bei **8a, b** wird eine charakteristische Alternanz der ^{13}C -NMR-Verschiebungen festgestellt.

Schema 1



Saure Hydrolyse von **8a** ergibt das freie 4-Aminoindol **9**. Die Protonen der 4-Aminogruppe¹¹ erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als getrennte Signale ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$: $\delta = 8.56, 9.17$; CDCl_3 : $\delta = 5.40, 7.16$), indem ein H-Atom chelatartig mit der 5-Estercarbonylgruppe assoziiert ist. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie zeigt Koaleszenz bei 77°C , was einer ungefähren Rotationsbarriere von 16.7 kcal/mol entspricht; bei 130°C wird nurmehr ein Signal für die Aminoprotonen (Integrationswert 2H) gefunden (siehe Tab. 2).

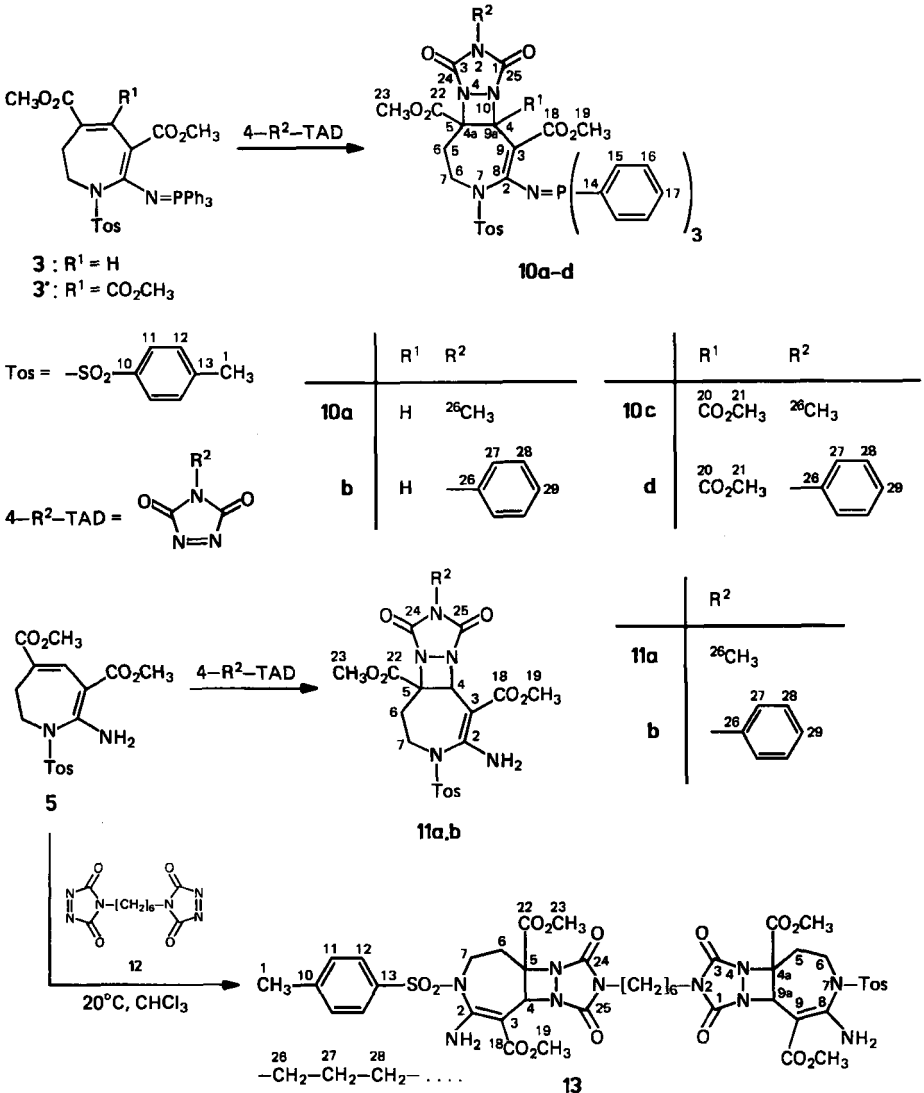
C. Cycloadditionen mit 4-R-TAD

4-Methyl- und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹² („4-Me-TAD, 4-Ph-TAD“) reagieren mit den Iminophosphoranen **3** und **3'** sowie mit dem Enaminoester **5**⁴) nicht

unter [4 + 2 → 6]-Cycloaddition. Statt dessen tritt polare^{13)*)} [2 + 2]-Cycloaddition der 4-R-TAD an die 4,5-Doppelbindung unter Entstehen des neuen heterocyclischen Systems der [1,2,4]Triazolol[1',2':1,2]diazet[3,4-d]azepine **10a-d** und **11a,b** ein. Bekanntlich ergeben partiell hydrierte heterocyclische β -Enaminoester statt dessen Einschubreaktion des 4-R-TAD am elektronenreichen C-3¹⁴⁾.

Schema 2

Numerierung innen: IUPAC-Nomenklatur; Numerierung außen: NMR-Spektren

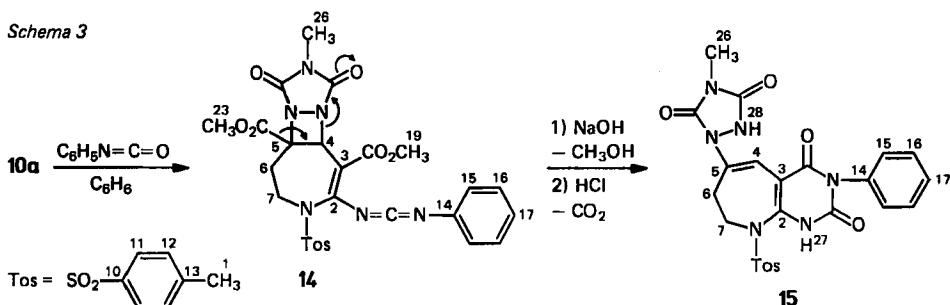


*) Anmerkung bei der Korrektur: Im Falle des Biadamantylidens konnte das hierbei postulierte Primäraddukt, ein Aziridinimid, inzwischen direkt beobachtet werden²⁰⁾.

Mit dem Bis-TAD **12**¹⁵⁾ und **5** entsteht bei 20°C in Chloroform entsprechend das 2:1-Addukt **13**.

10a ist mit Phenylisocyanat in absol. Benzol glatt in das Carbodiimid **14** überführbar⁴⁾. Unter den Bedingungen des basischen Ringschlusses zum angestrebten tetracyclischen System wird die 5-Estergruppe abgespalten und der Diazetidindering unter Bildung eines 5-Urazolylpyrimido[4,5-*b*]azepins **15** geöffnet.

Schema 3



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Bayer AG* danken wir für die Unterstützung der Arbeit. – G. H. dankt der *Konrad-Adenauer-Stiftung* für ein Promotionsstipendium. – F.-J. F. dankt der *Hanns-Seidel-Stiftung* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G. – UV-Spektren: Cary-17. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-90, TMS als interner Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP-80, TMS als interner Standard. – MS: MS-9 und MS-30 der AEI (Kratos). – Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts und Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2,3,3a,7a-Tetrahydroindole 8a, b: 2.0 g (3.1 mmol) **3** werden mit 7 ml Acetylcyclohexancarbonsäure-dimethyl(ethyl)ester unter Argon 1 h auf 150°C erhitzt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wird mit 20 ml Ethanol versetzt. Die ausgefallenen gelben Produkte werden abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Nach säulenchromatographischer Trennung (Petrolether/Aceton 2:1) wird aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tab. 2–4).

4-Amino-2,3,3a,7a-tetrahydro-1-(4-methylphenylsulfonyl)indol-3a,5,7,7a-tetracarbonsäure-tetramethylester (9): 1.0 g (1.3 mmol) **8a** wird in 50 ml Ethanol, 1 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure 6 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in wenig Ethanol aufgenommen. Das 4-Aminoindol kristallisiert spontan beim Anreiben (siehe Tab. 2, 3). Ausb. 0.41 g (60%); aus Ethanol gelbe Kristalle vom Schmp. 212°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}$ (522.5) Ber. C 52.87 H 5.09 N 5.36 Gef. C 52.42 H 5.19 N 5.39

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 10a–d, 11a, b und 13: 5.0 g der Azepine **3, 3'** bzw. **5⁴⁾** werden in 500 ml Chloroform gelöst. Bei Raumtemp. wird die äquimolare Menge 4-Methyl- bzw. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-Me- und 4-Ph-TAD), im Fall von **13** 0.5 Äquiv. des Bis-TAD **12**, gelöst in 50 ml Chloroform, unter Rühren zugefügt, wobei die rote Lösung sofort entfärbt wird. Der Endpunkt der Titration wird durch gleichbleibende Rotfärbung der Lösung angezeigt. Wird die Lösung nach einigem Stehenlassen nicht mehr entfärbt, entfernt man das Sol-

Tab. 2. UV-, IR- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **8a**, **b**, **9**, **10**, **11** und **13**

UV (CHCl ₃) λ _{max} [nm] (lg ε)	IR [cm ⁻¹] (KBr)				¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS als interner Standard; δ-Werte, J [Hz] in Klammern)					
	NH	C=O	C=C	P=N	1-H	2-H	3-H	6-H	11-H	12-H
8a 388 (4.33) 293 (3.94)	1740 1725 1690	1605	1350	2.31 s	3.85 t (4.8)	3.71 t (3.5)	7.91 s	7.11 d (8.0)	7.62 d (8.0)	
8b 389 (4.24) 294 (3.70)	1750 1735 1690	1610	1340	2.30 s	3.24 t (10)	2.63 t (10)	7.86 s	7.09 d (8.0)	7.26 d (8.0)	
9 357 (4.08) 275 (4.12)	3610 1740 3510 1730 3400 1700 3200	1605		2.39 s	3.31 t (10)	2.33 t	7.89 s	7.21 d (8.0)	7.62 d (8.0)	
	(15–17)-H	19-H	22-H	23-H	25-H	26-H	28-H	NH		
8a 7.32–7.64 m	3.44 s	2.85 s	–	2.42 s	–	3.37 s	–			
8b 7.38–7.62 m	3.36 s	4.18 q	1.33 t (8.0)	4.14 q	1.18 t (8.0)	2.82 s	–			
9 –	3.82 s	3.73 s	–	3.62 s	–	3.68 s	5.40 s 7.16 s			

UV (CHCl ₃) λ _{max} [nm] (lg ε)	IR [cm ⁻¹] (KBr)				Enamino- carbonyl- banden ^{a)}	¹ H-NMR				
	NH	C=O	C=C	P=N		1-H	4-H	6-H	7-H	
10a 313 (4.20) 248 (4.19)	1775 1755 1715	1580	1380		2.43 s	5.27 s	3.31 t (7.5)	3.62 t (7.5)		
10b 313 (4.32) 251 (4.33)	1780 1755 1715	1595	1380		2.36 s	5.33 s	3.27 t (8)	3.62 t (8)		
10c 315 (4.26) 255 (4.17)	1770 1740 1700	1595	1385		2.40 s	–	2.58 t (10)	3.84 t (10)		
10d 315 (4.31) 248 (2.27)	1775 1725	1585	1380		2.13 s	–	2.60 t	3.80 t		
11a 288 (4.28) 234 (4.10)	3440 3310	1780		1725	1595	1525	2.39 s	5.14 s	2.53 t (10)	3.82 t (10)
11b 288 (4.33) 228 (4.21)	3410 3290	1780		1725	1600	1525	2.31 s	5.20 s	2.58 t (10)	3.82 t (10)
13 288 (4.62) 237 (4.45)	3410 3290	1780		1725	1600	1525	2.36 s	5.12 s	2.51 t (9)	3.87 t (9)
	11-H	12-H	15–17-H	19-H	21-H	23-H	26-H	27,28,29-H		
10a 7.42 d (8)	7.82 d (8)	7.44–7.91 m	3.11 s	3.69 s	2.84 s	–				
10b 7.40 d (8)	7.84 d (8)	7.36–7.96 m ⁺	3.16 s	3.73 s	–	7.36–7.86 m ⁺				
10c 7.36 d (8)	7.74 d (8)	7.42–7.93 m	2.93 s	3.51 s	3.53 s	2.82 s				
10d 7.36 d (8)	7.84 d (8)	7.22–7.96 m ⁺	3.00 s	3.54 s	3.56 s	–				
11a 7.23 d (8)	7.64 d (8)		3.76 s	3.74 s	3.00 s	–				
11b 7.27 d (8)	7.69 d (8)		3.80 s	3.78 s	–	7.38–7.56 m				
13 7.21 d (8)	7.62 d (8)		3.76 s	3.72 s	3.49 t	1.24–1.78 m				

⁺ Überlagert. – ^{a)} EI, EII und EIII.

vens und nimmt den Rückstand in Ethanol auf, aus dem die Produkte spontan kristallisieren; Umkristallisieren aus Ethanol (siehe Tab. 2–4).

2,3,5,6,7,9a-Hexahydro-2-methyl-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-8-[(phenylimino-methylen)amino]-1H,4aH-[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazepin[3,4-d]azepin-4a,9-dicarbonsäuredimethylester (14): Die Lösung von 3.0 g (4.0 mmol) **10a** in 90 ml Benzol wird unter Argon mit 8 ml Phenylisocyanat versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Solvens abgezogen und das zurückbleibende Öl in Ethanol aufgenommen. Nach einigem Stehenlassen bei -15°C fällt das Produkt aus. Ausb. 1.9 g (80.5%), Schmp. 268°C . – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 292, 258, 232 nm (4.08, 4.13, 4.16). – IR (KBr): 1800, 1740, 1700 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.42 (s, 1-H), 5.00 (s, 4-H), 2.27 (t, 6-H, J = 10 Hz), 3.76 (t, 7-H, J = 10 Hz), 7.31 (d, 11-H, J = 8 Hz), 8.04 (d, 12-H, J = 8 Hz), 7.42–7.62 (m, 15–17-H), 3.20 (s, 26-H), 4.02 (s, 23-H), 3.73 (s, 19-H). – MS: m/z = 594 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}$ (594.6) Ber. C 54.54 H 4.41 N 14.13 Gef. C 54.73 H 4.16 N 13.74

1,7,8,9-Tetrahydro-6-(4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl)-9-(4-methylphenylsulfonyl)-3-phenyl-2H-pyrimido[4,5-b]azepin-2,4(3H)-dion (15): In 300 ml einer siedenden 5proz. Natronlauge werden portionsweise 2.0 g (3.4 mmol) **14** eingetragen. Das Carbodiimid **14** geht unter Gelbfärbung in Lösung. Man erhitzt noch 30 min zum Sieden und filtriert heiß ab. Das abgekühlte Filtrat wird mit konz. Salzsäure neutralisiert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Ethanol Ausb. 0.53 g (30%), Schmp. 291°C . – IR (KBr): 3280 (NH), 1690, 1680 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 2.33 (s, 1-H), 7.82 (s, 4-H), 3.02 (t, 6-H, J = 6 Hz), 3.69 (t, 7-H, J = 6 Hz), 7.31 (d, 11-H, J = 8 Hz), 7.62 (d, 12-H,

Tab. 3 (Teil A). $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen **8a**, **b** und **9** (CDCl_3 , TMS als interner Standard, δ -Werte, J [Hz] in Klammern)

	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a
8a	21.35 q	45.84 t	31.33 t	68.49 d (18.4)	169.12 d (1.2)	104.19 d (3.7)	109.16 d	73.51 s	141.91 d (3.6)
8b	21.38 q	45.81 t	31.21 t	68.55 d (18.9)	169.24 d (1.2)	104.37 d (3.7)	109.56 d	73.39 s	141.57 s
9	21.44 q	44.56 t	29.45 t	61.86 s	158.77 s	94.69 s	110.04 d	72.75 s	139.41 s
	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	
8a	137.41 s	128.49 d	127.40 d	141.9 s	130.42 d (106.8)	132.15 dd (10.4)	128.43 dd (12.8)	131.77 dd (3.1)	
8b	137.55 s	128.46 d	127.40 d	141.81 s	130.54 d (106.8)	132.15 dd (10.4)	128.48 dd (12.8)	131.71 dd (3.1)	
9	136.14 s	128.80 d	127.39 d	142.51 s	–	–	–	–	
	C-18	C-19	C-21	C-22	C-23	C-24	C-25		
8a	166.36 s	52.48 q	163.48 s	52.09 q	–	170.67 s	52.57 q		
8b	165.87 s	51.44 t	163.24 s	60.04 t	13.73 q	170.0 s	61.62 t		
9	170.24 s	53.30 q	169.54 s	53.12 q	–	167.63 s	51.78 q		
		C-26		C-27		C-28			
8a		–		165.75 s		49.84 q			
8b		14.31 q		165.87 s		49.84 q			
9		–		167.24 s		52.15 q			

Tab. 3 (Teil B). ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **10**, **11** und **13** (CDCl_3 , TMS als interner Standard, δ -Werte, J [Hz] in Klammern)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
10a	21.44 q	147.94 d (3)	86.35 d	63.95 d	70.17 s	30.82 t	47.11 t
10b	21.41 q	147.62 d (3)	86.22 d (6.1)	64.04 d	70.42 s	30.91 t	47.17 t
10c	21.44 q	147.70 d (3)	83.04 d (4.9)	70.02 s	58.19 s	27.30 t	46.47 t
10d	21.23 q	148.37 d (3)	83.55 d (4.9)	76.88 s	70.29 s	27.54 t	46.32 t
11a	21.26 q	147.43 s	70.51 s	60.89 d	69.02 s	30.79 t	46.99 t
11b	21.26 q	147.09 s	70.84 s	60.92 d	69.41 s	31.0 t	47.05 t
13	21.29 q	147.46 s	70.51 s	60.80 d	69.11 s	30.85 t	46.96 t
	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16
10a	135.23 s	127.79 d	128.25 d	143.12 s	130.10 d (107.4)	132.88 dd (10.4)	128.23 dd (12.8)
10b	135.35 s	127.79 d	128.86 d	143.24 s	130.13 d (107.4)	132.91 dd (10.4)	128.29 dd (12.8)
10c	137.22 s	127.37 d	128.80 d	142.74 s	130.24 d (108.3)	132.85 dd (10.9)	128.20 dd (12.8)
10d	137.17 s	127.37 d	128.80 d	143.0 s	130.21 d (108.3)	132.88 dd (10.4)	128.26 dd (12.8)
11a	137.38 s	127.13 d	128.99 d	143.09 s	—	—	—
11b	137.38 s	127.25 d	128.43 d	142.21 s	—	—	—
13	137.25 s	127.16 d	128.64 d	143.0 s	—	—	—
	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23
10a	131.66 dd (3.1)	167.97 s	53.27 q	—	—	167.60 s	50.24 q
10b	131.72 dd (3.1)	167.60 s	53.36 q	—	—	167.60 s	50.33 q
10c	131.54 dd (3.1)	167.42 s	52.70 q	166.39 s	52.48 q	167.42 s	50.15 q
10d	131.60 dd (3.1)	167.42 s	52.79 q	167.42 s	50.27 q	167.42 s	50.27 q
11a	—	168.76 s	53.82 q	—	—	167.15 s	53.82 q
11b	—	169.79 s	53.94 q	—	—	167.12 s	53.94 q
13	—	168.76 s	53.79 q	—	—	167.12 s	53.79 q
	C-24	C-25	C-26	C-27	C-28	C-29	
10a	149.0 s	146.39 s	24.72 q	—	—	—	
10b	148.22 s	144.94 s	130.89 s	125.97 d	129.46 d	127.98 d	
10c	149.64 s	144.21 s	24.63 q	—	—	—	
10d	148.64 s	147.55 s	130.62 s	125.67 d	129.13 d	127.67 d	
11a	150.89 s	147.09 s	24.99 q	—	—	—	
11b	150.10 s	147.00 s	129.55 s	125.82 d	129.34 d	129.15 d	
13	151.28 s	147.12 s	39.13 t	27.27 t	25.54 t	—	

Tab. 4. Analytische Daten der Verbindungen 8, 10, 11 und 13

	Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse MS	Analysen C H N
8a	2,3,3a,7a-Tetrahydro-1-(4-methylphenylsulfonyl)-4-((triphenylphosphoranylid)amino)-3a,5,7,7a-indoltricarbonsäure-tetramethylester	52	163	$C_{41}H_{39}N_5O_{10}PS$ (782.9)	782	Ber. 62.92 5.01 3.58 Gef. 62.83 5.40 3.42
8b	2,3,3a,7a-Tetrahydro-1-(4-methylphenylsulfonyl)-4-((triphenylphosphoranylid)amino)-3a,5,7,7a-indoltricarbonsäure-3a,5-dimethylester-7,7a-diethylester	43	229	$C_{49}H_{49}N_5O_{10}PS$ (810.7)	810	Ber. 62.59 5.51 3.56 Gef. 62.43 5.42 3.61
10a	2,3,5,6,7,9a-Hexahydro-2-methyl-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-8-((triphenylphosphoranylid)amino)-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9-dicarbonsäure-dimethylester	81	223	$C_{38}H_{36}N_5O_8PS$ (753.8)	753	Ber. 60.56 4.80 9.29 Gef. 60.40 4.85 9.25
10b	2,3,5,6,7,9a-Hexahydro-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-8-((triphenylphosphoranylid)amino)-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9-dicarbonsäure-dimethylester	84	230	$C_{40}H_{38}N_5O_8PS$ (813.8)	815	Ber. 63.31 4.68 8.59 Gef. 62.98 4.66 8.51
10c	2,3,5,6,7,9a-Hexahydro-2-methyl-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-8-((triphenylphosphoranylid)amino)-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9-dicarbonsäure-trimethylester	42	154	$C_{40}H_{38}N_5O_{10}PS$ (811.8)	811	Ber. 59.18 4.72 8.62 Gef. 58.73 5.08 8.31
10d	2,3,5,6,7,9a-Hexahydro-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-2-phenyl-8-((triphenylphosphoranylid)amino)-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9,9a-tricarbonsäure-trimethylester	48	246	$C_{45}H_{40}N_5O_{10}PS$ (873.9)	873	Ber. 61.85 4.61 8.01 Gef. 61.90 4.55 8.06
11a	8-Amino-2,3,5,6,7,9a-hexahydro-2-methyl-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9-dicarbonsäure-dimethylester	85	229	$C_{39}H_{38}N_5O_8S$ (494.5)	494	Ber. 48.58 4.88 14.17 Gef. 48.94 4.59 14.30
11b	8-Amino-2,3,5,6,7,9a-hexahydro-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-2-phenyl-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9-dicarbonsäure-dimethylester	96	230	$C_{35}H_{32}N_5O_8S$ (556.6)	556	Ber. 53.96 4.70 12.59 Gef. 54.28 4.58 12.58
13	2,2'-(1,6-Hexandyl)bis[8-amino-2,3,5,6,7,9a-hexahydro-7-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dioxo-1 <i>H</i> ,4a <i>H</i> -[1,2,4]triazolo[1',2':1,2]diazet[3,4- <i>d</i>]azepin-4a,9-dicarbonsäure-dimethylester]	76	256	$C_{64}H_{67}N_{10}O_{16}S_2$ (1041.1)		Ber. 50.76 5.03 13.45 Gef. 51.26 5.02 13.59

$J = 8$ Hz), 7.00–7.67 (m, 15–17-H), 3.36 (s, 26-H), 11.96 (s, 27-H), 12.91 (s, 28-H). – MS: $m/z = 522$ (M^+).

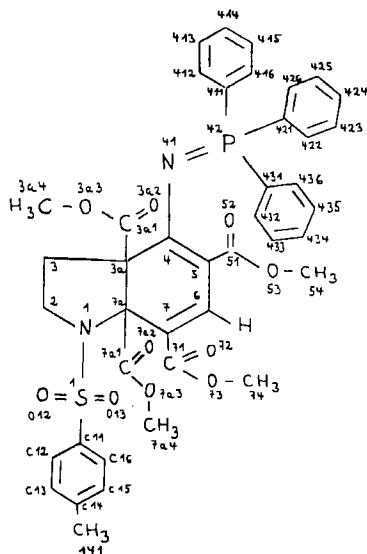
$C_{24}H_{22}N_6O_6S$ (522.6) Ber. C 55.17 H 4.24 Gef. C 54.56 H 4.48

Strukturbestimmung von 8a*)

Einkristalle von 2,3,3a,7a-Tetrahydroindol 8a werden nach der Methode von Jones¹⁶⁾ durch Lösen einer geringen Menge in ca. 3 ml Dichlormethan in der Kälte und Übersichten mit 2 ml Pentan in einigen Tagen bei Raumtemp. erhalten.

Tab. 5. Ortskoordinaten der Atome von 8a (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z
N(1)	0.57423(42)	0.18979(33)	0.25691(34)
C(2)	0.49161(58)	0.21421(47)	0.34801(47)
C(3)	0.51906(51)	0.32758(44)	0.31124(44)
C(3A)	0.65684(48)	0.34853(39)	0.22996(40)
C(4)	0.75435(48)	0.31872(37)	0.28275(38)
C(5)	0.85360(49)	0.26443(38)	0.24540(39)
C(6)	0.87374(51)	0.24642(38)	0.15201(41)
C(7)	0.78552(51)	0.25645(40)	0.10923(40)
C(7A)	0.65299(49)	0.27874(39)	0.16873(39)
S(1)	0.58270(15)	0.07370(11)	0.26439(12)
O(12)	0.46587(43)	0.02190(33)	0.34826(36)
O(13)	0.61448(46)	0.06953(33)	0.16426(34)
C(11)	0.70988(60)	0.02578(41)	0.30405(46)
C(12)	0.82109(69)	0.00600(47)	0.23478(53)
C(13)	0.91755(72)	-0.03340(52)	0.26974(60)
C(14)	0.90542(70)	-0.05274(46)	0.37091(56)
C(15)	0.79467(71)	-0.03057(50)	0.43742(53)
C(16)	0.69605(65)	0.00827(48)	0.40585(48)
C(141)	1.01351(86)	-0.09784(63)	0.40470(75)
(3A1)	0.68733(60)	0.46154(44)	0.16616(46)
(3A2)	0.81167(40)	0.48180(30)	0.10415(34)
(3A3)	0.61189(46)	0.52252(33)	0.17426(36)
(3A4)	0.85375(77)	0.58595(51)	0.04248(63)
(41)	0.72965(42)	0.35890(34)	0.35538(34)
(42)	0.80463(14)	0.39842(10)	0.40710(11)
(411)	-0.02428(52)	0.42058(41)	0.34295(43)
(412)	0.02329(61)	0.47086(47)	0.23626(48)
(413)	0.15411(64)	0.49183(53)	0.18021(54)
(414)	0.23698(65)	0.46361(53)	0.23082(60)
(415)	0.18972(60)	0.41206(52)	0.33799(55)
(416)	0.05992(57)	0.39104(46)	0.39305(48)
(421)	0.75904(53)	0.32361(41)	0.54175(42)
(422)	0.77465(67)	0.36308(47)	0.61005(46)
(423)	0.73441(79)	0.30582(56)	0.71487(52)
(424)	0.67538(74)	0.21067(55)	0.75222(53)
(425)	0.65870(66)	0.17025(50)	0.68618(52)
(426)	0.70021(56)	0.22669(43)	0.58041(46)
(431)	0.75446(56)	0.52278(40)	0.40014(42)
(432)	0.83019(70)	0.59261(46)	0.40499(50)
(433)	0.79002(87)	0.68877(51)	0.39849(58)
(434)	0.67760(90)	0.71458(55)	0.38613(62)
(435)	0.60231(78)	0.64518(58)	0.38084(70)
(436)	0.64084(64)	0.54996(50)	0.38807(56)
C(51)	0.94352(52)	0.22692(38)	0.29735(44)
O(52)	1.05612(38)	0.20939(34)	0.23308(33)
O(53)	0.92080(39)	0.21088(31)	0.38733(32)
C(54)	1.14948(64)	0.17125(57)	0.27831(60)
C(71)	0.81336(60)	0.24299(46)	0.00998(44)
O(72)	0.73943(45)	0.24995(39)	-0.03150(34)
O(73)	0.93522(46)	0.22371(44)	-0.03148(36)
C(74)	0.97287(89)	0.21443(86)	-0.13094(64)
C(7A1)	0.58450(52)	0.33219(44)	0.09551(43)
O(7A2)	0.61988(40)	0.41571(31)	0.03394(31)
O(7A3)	0.48137(39)	0.27866(31)	0.11120(33)
C(7A4)	0.42470(75)	0.32514(56)	0.03426(61)



*) Ergänzt am 10. Januar 1986. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51624, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Die Datensammlung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.1445 \text{ pm}$) im Bereich von $1^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$. Aus dem Zellvolumen von 2.078 nm^3 ergeben sich nach einer nach *Biltz*¹⁷⁾ durchgeführten Volumenabschätzung 2 Moleküle Indol **8a** pro Elementarzelle. Insgesamt wurden 6551 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen; davon verblieben mit $I \geq 2(I)$ 5426 Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden (MULTAN 80¹⁸⁾). Zur Strukturverfeinerung diente das Programm SHELX 76¹⁹⁾. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten einer Fourier-Synthese entnommen werden; die Winkel an den CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen wurden idealisiert. Eine noch verbleibende Restelektronendichte von $6.73 \cdot 10^3$ Elektronen/ nm^3 deutete auf einen Lösungsmiteleinfluß in der Elementarzelle hin. Sehr hohe Temperaturfaktoren wiesen auf eine Fehlorientierung der Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle hin, so daß sich ein endgültiger R -Wert von 0.0664 ergab. Ergebnisse in Abb. 1 und Tab. 5.

Kristallgröße (mm) $0.4 \times 0.3 \times 0.15$; Kristallsystem triklin; Raumgruppe P_1 (Nr. 2); Summenformel $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_{10}$ PS; Molekülmasse 782.8; $a = 1132.2$ (1), $b = 1424.9$ (2), $c = 1489.5$ (2) pm; $\alpha = 69.53^\circ$ (1), $\beta = 67.87^\circ$ (1), $\gamma = 86.70^\circ$ (1); $V = 2.077 \text{ nm}^3$; $d_{r, \text{ber.}} = 1.324 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (mit Solvensmolekülen); $Z = 2$; $\mu = 2.58 \text{ cm}^{-1}$; „beobachtete“ Reflexe ($I \geq 2(I)$) = 5426; Zahl der verfeinerten Parameter 544; R -Wert_{ungewichtet} = 0.0664.

CAS-Registry-Nummern

1: 86300-25-6 / 2: 86300-37-0 / 3: 96325-53-0 / 3': 96325-54-1 / 4: 101165-70-2 / 5: 96325-57-4 / **8a**: 101165-71-3 / **8b**: 101165-72-4 / 9: 101165-73-5 / **10a**: 101165-74-6 / **10b**: 101165-75-7 / **10c**: 101165-76-8 / **10d**: 101165-77-9 / **11a**: 101198-41-8 / **11b**: 101165-78-0 / **12**: 38727-98-9 / **13**: 101165-79-1 / **14**: 101165-80-4 / **15**: 101165-81-5 / 4-Me-TAD: 13274-43-6 / 4-Ph-TAD: 4233-33-4 / $\text{MeOCOC} \equiv \text{CCOOMe}$: 762-42-5 / $\text{EtOCOC} \equiv \text{CCOOEt}$: 762-21-0 / PhNCO : 103-71-9

- 1) 40. Mittel.: *H. Wamhoff, H. A. Thiemig, H. Puff* und *E. Friedrichs*, Chem. Ber. **118**, 4782 (1985). – Zugleich 9. Mittel. der Reihe: Heterocyclensynthese mit Dihalogen-triphenylphosphoranen; 8. Mittel.: Lit.²⁾
- 2) *H. Wamhoff, W. Schupp, A. Kirfel* und *G. Will*, J. Org. Chem. **51**, 149 (1986).
- 3) Aus den Dissertationen *G. Hendrixx*, Univ. Bonn 1983, und *F. J. Faßbender*, Univ. Bonn 1985/86.
- 4) *H. Wamhoff* und *G. Hendrixx*, Chem. Ber. **118**, 863 (1985). Zur Cycloaddition offenkettiger und cyclischer Enamine mit Acetylenestern vgl. *G. A. Berchtold* und *G. F. Uhlig*, J. Org. Chem. **28**, 1459 (1963); *K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett* und *J. G. Thweatt*, ebenda **29**, 818 (1964).
- 5) *H. Matsunaga, M. Sonoda, Y. Tomioka* und *M. Yamazaki*, Chem. Pharm. Bull. **32**, 2596 (1984) [Chem. Abstr. **101**, 229657 (1984)].
- 6) *H. Wamhoff, G. Haffmanns* und *H. Schmidt*, Chem. Ber. **116**, 1691 (1983).
- 7) Für Cyanine: *R. Radeaglia, E. Gey, T. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg* und *M. Stierl*, J. Prakt. Chem. **316**, 766 (1974); für 4-(Dimethylamino)pentadienal: *E. Breitmaier* und *W. Voelter*, ¹³C NMR Spectroscopy, 3rd. ed., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, vorsehen für 1987.
- 8) *R. M. Acheson, A. R. D. Knott, D. J. M. Lucas, P. A. Tasker* und *G. Paglietti*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1980**, 81.
- 9) *H. Wamhoff, F. J. Faßbender, F. Knoch* und *R. Appel*, Chem. Ber. **119**, (1986), im Druck.
- 10) ^{10a)} *L. S. Hegedus, G. F. Allen, J. J. Bozell* und *E. L. Waterman*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5800 (1978); *R. Odle, B. Blevins, M. Ratcliff* und *L. S. Hegedus*, J. Org. Chem. **45**, 2709 (1980). – ^{10b)} *R. Weider, L. S. Hegedus, H. Asada* und *S. V. D'Andreq*, J. Org. Chem. **50**, 4276 (1985); *L. S. Hegedus, T. A. Mulhern* und *A. Mori*, ebenda **50**, 4282 (1985). – ^{10c)} *A. Yamashita, T. A. Scahill* und *A. Toy*, Tetrahedron Lett. **26**, 2969 (1985).
- 11) *H. Wamhoff, H. W. Dürbeck* und *P. Sohá*r, Tetrahedron **27**, 5873 (1971); *H. Wamhoff*, Adv. Heterocycl. Chem. **38**, 299 (1985).

- ¹²⁾ H. Wamhoff und K. Wald, *Org. Prep. Proc. Int.* **7**, 251 (1975); H. Wamhoff und G. Kunz, *Angew. Chem.* **93**, 832 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 797 (1981); Bayer AG (Erf. H. Wamhoff und G. Kunz), Ger. Offen. DE 3.244.658 (7. 6. 1984) [Chem. Abstr. **101**, 191 946 (1984)]; Bayer AG (Erf. F. Jonas, R. Merten, H. Wamhoff und G. Kunz), Ger. Offen. DE 3.244.657 (7. 6. 1984) [Chem. Abstr. **101**, 211 149 (1984)].
- ¹³⁾ E. Koerner von Gustorf, D. V. White, B. Kim, D. Hess und J. Leitich, *J. Org. Chem.* **35**, 1155 (1970); R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **84**, 306 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 324 (1972); D. J. Pasto und F. T. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 713; H. Wamhoff und K. Wald, *Chem. Ber.* **110**, 1699 (1977); C. A. Seymour und F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6384 (1980). – Zum Mechanismus: Vgl. J. H. Hall und M. L. Jones, *J. Org. Chem.* **48**, 822 (1983); C. C. Cheng, C. A. Seymour, M. A. Petti, F. D. Greene und J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **49**, 2910 (1984), und dort zit. Lit.
- ¹⁴⁾ W. H. Pirkle und J. C. Stickler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 760; H. Wamhoff und K. Wald, *Chem. Ber.* **110**, 1716 (1977).
- ¹⁵⁾ K. Wald und H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **111**, 3519 (1978); K. B. Wagener, S. R. Turner und G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1972**, **10**, 805; P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, H. Wamhoff, K. Wald und D. Ginsburg, *Angew. Chem.* **92**, 970, 972 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 933, 936 (1980).
- ¹⁶⁾ P. G. Jones, *Chem. Br.* **1981**, 222.
- ¹⁷⁾ W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.
- ¹⁸⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York 1980.
- ¹⁹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- ²⁰⁾ S. F. Nelsen und D. L. Kapp, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5548 (1985).

[101/85]