

Heterocyclische  $\beta$ -Enaminoester, 44<sup>1)</sup>

## 2,3,3a,7a-Tetrahydrobenzofurane, -benzo[b]thiophen und 2,3,3a,7a-Tetrahydroindol durch Cycloaddition mit Cyanacetylen

Heinrich Wamhoff\*<sup>a</sup>, Franz-Josef Faßbender<sup>a,3)</sup>, Dieter Hermes<sup>a</sup>, Falk Knoch<sup>b</sup> und Rolf Appel<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie<sup>a</sup> und Anorganisch-Chemisches Institut<sup>b</sup> der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 18. März 1986

Die (4,5-Dihydro-2-furyl- (1a–c), -2-pyrrolinyl- (1d) und -2-thienylimino (1e))triphenylphosphorane und das Furan- $\beta$ -enaminonitril 1f ergeben mit zwei Molekülen Cyanacetylen die 2,3,3a,7a-Tetrahydrobenzofurane 2a–c, f, das 2,3,3a,7a-Tetrahydroindol 2d sowie das Benzo[b]thiophen 2e. Die Konstitution von 2b wird durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Heterocyclic  $\beta$ -Enamino Esters, 44<sup>1)</sup>

## 2,3,3a,7a-Tetrahydrobenzofurans, -benzo[b]thiophene, and 2,3,3a,7a-Tetrahydroindole by Cycloaddition with Cyanoacetylene

With two molecules cyanoacetylene the (4,5-dihydro-2-furyl- (1a–c), -2-pyrrolinyl- (1d), and -2-thienylimino (1e))triphenylphosphoranes and the furan  $\beta$ -enaminonitrile 1f afford the 2,3,3a,7a-tetrahydrobenzofurans 2a–c, f, the 2,3,3a,7a-tetrahydroindole 2d, and the benzo[b]thiophene 2e, respectively. The structure of 2b is established by X-ray diffraction.

Die Cycloadditions-Ringerweiterungs-Sequenz<sup>4)</sup> von Iminophosphoranen heterocyclischer  $\beta$ -Enaminoester und  $\beta$ -Enaminonitrile mit Acetylenestern hat einen problemlosen und ergiebigen Zugang zu Dihydrooxepinen, Dihydrothiepinen, Dihydroazepinen, Dihydrothiocinen und neuerdings auch Dihydrooxocinen<sup>5)</sup> eröffnet. Bereits früher war festgestellt worden<sup>6)</sup>, daß 4,5-Dihydro-5-methyl-2-(triphenylphosphoranylidenamino)-3-furancarbonsäure-ethylester (1b) mit Cyanacetylen<sup>7)</sup> im Verhältnis 1:2 reagiert. Die Struktur des Adduktes 2b wurde nun mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Gemäß der ORTEP-Darstellung (Abb. 1) besitzt 2b die Konstitution eines 2,3,3a,7a-Tetrahydrobenzofurans mit zwei vicinalen Nitrilgruppen an C-6,7. Wir mutmaßen, daß die durch Iminophosphoran- und Estergruppen stark polarisierte Enamin-Doppelbindung<sup>4)</sup> mit zwei Molekülen Cyanacetylen in einer selten beobachteten, rein thermisch verlaufenden [2 + 2 + 2]-Cycloaddition<sup>8)</sup> zum Primäraddukt A cyclisiert; A stabilisiert sich unter erneuter Umlagerung zum 2,3,3a,7a-Tetrahydrobenzofuran 2b. Auf eine mögliche Parallelität zu einer

kürzlich gefundenen Indolsynthese<sup>9)</sup> durch einen 6 $\pi$ -Elektronenringeschluß eines intermediären Azonins<sup>10)</sup> mit Indol  $\rightarrow$  Indol-Umlagerung sei verwiesen.

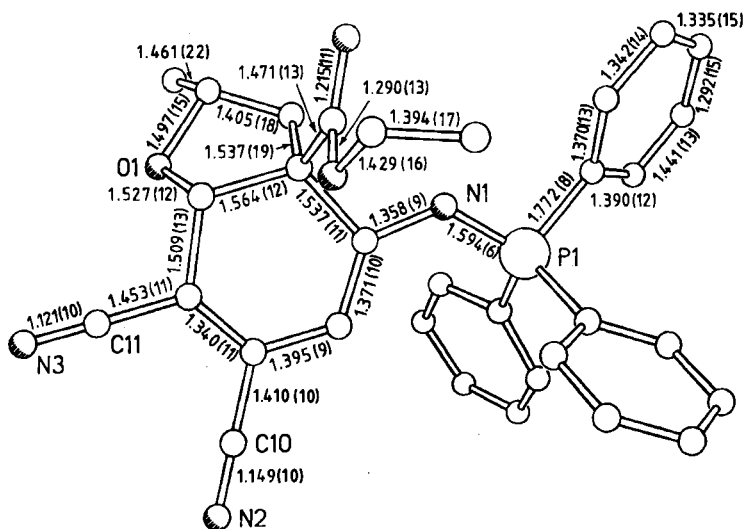
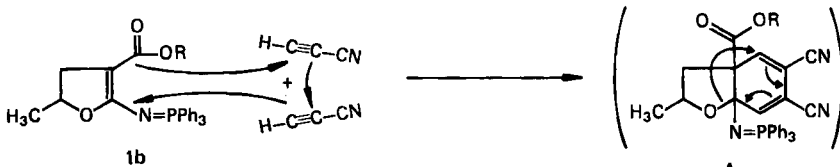
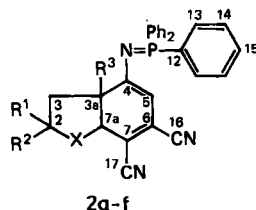
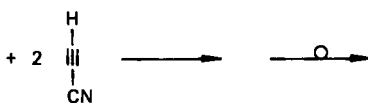
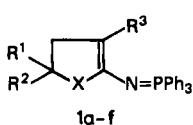
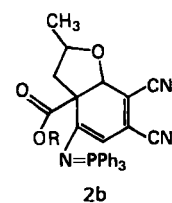


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **2b** mit Bindungsabständen in Å (Standardabweichungen in Klammern)



1,2	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	O	H	H	<sup>18</sup> CO <sub>2</sub> <sup>19</sup> CH <sub>2</sub> <sup>20</sup> CH <sub>3</sub>
b	O	2'CH <sub>3</sub>	H	<sup>18</sup> CO <sub>2</sub> <sup>19</sup> CH <sub>2</sub> <sup>20</sup> CH <sub>3</sub>
c	O	2'CH <sub>3</sub>	2''CH <sub>3</sub>	<sup>18</sup> CO <sub>2</sub> <sup>19</sup> CH <sub>2</sub> <sup>20</sup> CH <sub>3</sub>
d		H	H	<sup>18</sup> CO <sub>2</sub> <sup>20</sup> CH <sub>3</sub>
e	S	H	H	<sup>18</sup> CO <sub>2</sub> <sup>19</sup> CH <sub>2</sub> <sup>20</sup> CH <sub>3</sub>
f	O	H	H	<sup>20</sup> CN



Diese Ankondensierung eines Benzoringes an ein heterocyclisches Molekül scheint allgemein anwendbar zu sein; sie ist auf andere heterocyclische  $\beta$ -Enaminoester übertragbar. So entstehen aus den Dihydrofuranen **1a,c**, dem Dihydropyrrol **1d** und dem Dihydrothiophen **1e** sowie aus dem Furan- $\beta$ -enaminonitril **1f** die Benzo[*b*]heterocyclen **2a,c,d,e** und **f**.

Tab. 1. UV-, IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a–f**

	UV ( $\text{CHCl}_3$ )	IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]				$^{31}\text{P}$ -NMR (Solvens $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ -Werte, Standard 83% $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (1g $\epsilon$ )	C=N	C=O	C=C	N=P	
<b>2a</b>	433 (4.20)	2220	1745	1595	1405	10.9
	272 (3.14)	2200		1495		
	262 (3.18)					
<b>2b</b>	435 (4.29)	2215	1740	1585	1400	11.5
	275 (3.19)	2195		1485		
	265 (3.22)					
<b>2c</b>	438 (4.36)	2220	1745	1580	1400	10.3
	274 (3.20)	2190		1485		
	266 (3.23)					
<b>2d</b>	438 (3.82)	2200	1745	1585	1405	
		2205		1490		
<b>2e</b>	441 (3.90)	2200	1735	1585	1400	
	287 (3.36)	2240		1495		
	278 (3.40)					
<b>2f</b>	433 (3.70)	2200		1510	1390	
	381 (3.19)	2240		1450		
	370 (3.13)	2260				

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a–f** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz] in Klammern)

Verb.	H-1	H-2	H-2'	H-2''	H-3	H-5	H-7a	H-9	H-10	H-13 – H-15	H-19	H-20
<b>2a</b>		3.85t (8 <sup>a</sup> )			2.40d (8 <sup>a</sup> )	4.55d (1 <sup>b</sup> )	4.82d (1.8 <sup>c</sup> )			7.42 – 7.81m	4.15q (7 <sup>a</sup> )	1.04t (7 <sup>a</sup> )
<b>2b</b>		4.26d (8.2 <sup>a</sup> )	1.28t (6 <sup>a</sup> )		2.55m	4.57d (0.4 <sup>b</sup> )	4.72d (2 <sup>c</sup> )			7.46 – 7.86m	4.17q (7 <sup>a</sup> )	1.15t (7 <sup>a</sup> )
<b>2c</b>			1.25 (20 <sup>a</sup> )		2.78dd	4.67d (1 <sup>b</sup> )	4.85d (2 <sup>c</sup> )			7.48 – 7.88m	4.14q (7 <sup>a</sup> )	1.16t (7 <sup>a</sup> )
<b>2d</b>	2.40s	3.51t (8 <sup>a</sup> )			2.71t (8 <sup>a</sup> )	4.44d (1 <sup>b</sup> )	5.11s	7.31d (9 <sup>a</sup> )	7.77d (9 <sup>a</sup> )	7.48 – 7.71m		3.17s
<b>2e</b>		3.04t (7.8 <sup>a</sup> )			2.91t (7.8 <sup>a</sup> )	4.71s (2.4 <sup>c</sup> )	4.71d			7.51 – 7.89m	4.21q (10.5 <sup>a</sup> )	1.20t (10.5 <sup>a</sup> )
<b>2f</b>		2.87t (6.6 <sup>a</sup> )			1.20t (6.6 <sup>a</sup> )	4.52d (0.6 <sup>b</sup> )	4.81d (1.8 <sup>c</sup> )			7.45 – 7.76m		

a)  $^3J_{\text{HH}}$ . b)  $^4J_{\text{HP}}$ . c)  $^5J_{\text{HP}}$ .

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2a**–**f** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J_{\text{CP}}$  [Hz] in Klammern; <sup>a)</sup>  $^1J$ , <sup>b)</sup>  $^2J$ , <sup>c)</sup>  $^3J$ , <sup>d)</sup>  $^4J$ )

	C-1	C-2	C-2'	C-2''	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8
<b>2a</b>	---	61.73t	---	---	37.55t (22.7 <sup>c</sup> )	62.10d (22.7 <sup>c</sup> )	162.75d (2.9 <sup>b</sup> ) (11.7 <sup>c</sup> )	97.30dd (11.7 <sup>c</sup> )	125.27s	98.24s	79.08dd (2.9 <sup>d</sup> )	---
<b>2b</b>	---	73.21d	20.36q	---	45.09t (23.4 <sup>c</sup> )	62.63d (3.9 <sup>b</sup> )	162.86d (10.9 <sup>c</sup> )	97.06dd (10.9 <sup>c</sup> )	124.94s	98.11s	78.69dd (2.93 <sup>d</sup> )	---
<b>2c</b>	---	80.27s	28.00q	29.10q	48.65d (21.9 <sup>b</sup> )	62.89d (2.9 <sup>b</sup> )	162.32d (11.7 <sup>c</sup> )	98.33dd (11.7 <sup>c</sup> )	125.46s	98.27s	77.82dd (2.1 <sup>d</sup> )	---
<b>2d</b>	21.56q	45.54t	---	---	34.08t (23.9 <sup>c</sup> )	61.77d (2.5 <sup>b</sup> )	160.61d (11.56 <sup>c</sup> )	96.95dd (11.56 <sup>c</sup> )	125.77s	100.67s	52.21dd (3.19 <sup>d</sup> )	134.87s
<b>2e</b>	---	39.62t	---	---	28.61t (23.43 <sup>c</sup> )	63.83d (2.9 <sup>b</sup> )	160.77d (11.7 <sup>c</sup> )	99.33dd (11.7 <sup>c</sup> )	122.70s	100.44s	50.25dd (2.2 <sup>d</sup> )	---
<b>2f</b>	---	65.81t	---	---	39.85t (23.77 <sup>c</sup> )	49.49d (1.17 <sup>b</sup> )	157.61d (11.15 <sup>c</sup> )	97.00dd (11.15 <sup>c</sup> )	125.63s	97.23s	79.07dd (2.34 <sup>d</sup> )	---
	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
<b>2a</b>	---	---	---	127.40d (101.3 <sup>b</sup> )	129.32dd (12.5 <sup>b</sup> )	132.36dd (10.2 <sup>c</sup> )	133.11dd (3.0 <sup>d</sup> )	116.40s	118.08s	171.84s	66.26t	14.11q
<b>2b</b>	---	---	---	127.26d (101.7 <sup>b</sup> )	129.26dd (12.4 <sup>b</sup> )	132.20dd (10.1 <sup>c</sup> )	133.23dd (3.0 <sup>d</sup> )	116.56s	118.27s	172.10s	61.66t	14.11q
<b>2c</b>	---	---	---	127.07d (101.0 <sup>b</sup> )	129.26dd (12.4 <sup>b</sup> )	132.40dd (10.2 <sup>c</sup> )	133.12dd (3.0 <sup>d</sup> )	116.59s	118.53s	171.45s	61.73t	14.08q
<b>2d</b>	125.77d	128.08d	143.78s	128.72d (94.7 <sup>b</sup> )	129.28dd (12.3 <sup>b</sup> )	132.33dd (10.0 <sup>c</sup> )	133.16dd (2.9 <sup>d</sup> )	116.13s	117.61s	171.11s	---	52.69q
<b>2e</b>	---	---	---	126.97d (101.0 <sup>b</sup> )	129.29dd (12.4 <sup>b</sup> )	132.45dd (10.25 <sup>c</sup> )	133.13dd (2.9 <sup>d</sup> )	116.52s	118.34s	171.19s	61.69t	14.05q
<b>2f</b>	---	---	---	126.19d (101.7 <sup>b</sup> )	129.05dd (12.7 <sup>b</sup> )	132.43dd (10.19 <sup>c</sup> )	133.43dd (2.9 <sup>d</sup> )	115.68s	117.23s	---	---	119.98s

Während **2a**–**c** sogleich in reiner Form anfallen, werden **2d**–**f** erst nach Säulenchromatographie erhalten. Die Konstitutionen von **2a**–**f** werden durch die spektroskopischen Daten gestützt. In den  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist die  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung besonders wertvoll bei der Zuordnung der Signale: neben den aromatischen C-Atomen sind die Signale von C-3a, C-4, C-5 und in einigen Fällen auch von C-7a durch diese Kopplung leicht erkennbar; hierbei gilt:  $^3J_{\text{C,P}} > ^2J_{\text{C,P}}$ . In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erweist sich in gleicher Weise die  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Heterokopplung als hilfreich in der Zuordnung der Signale: dabei zeigt 7a-H durchweg eine doppelt so große Aufspaltung ( $^5J_{\text{H,P}} = 1 \text{ Hz}$ ). Die Benzo[*b*]heterocyclen besitzen ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem; in den UV-Spektren findet man dementsprechend die längstwellige Absorptionsbande bis in den sichtbaren Bereich verschoben (siehe Tabellen 1–3).

Diese neuartige Anellierungsmethode aus zwei Acetylenbausteinen und einem hochpolarisierten Enaminocarbonyl(nitril)-System ergänzt zusammen mit der kürzlich gefundenen Indolsynthese<sup>9a)</sup> einige neuere Methoden zur Darstellung von Indolen<sup>9a,b,10)</sup> sowie Benzofuranen und Benzo[*b*]thiophenen<sup>11)</sup>.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Bayer AG danken wir für die Unterstützung der Arbeit. – F.-J. F. dankt der Hanns-Seidel-Stiftung für ein Promotionsstipendium.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G. – UV-Spektren: Cary-17. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker WH-90. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP-90, TMS als interner Standard. – MS: MS-30 und MS-50 von Kratos (AEI). – Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts und Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

*Modifizierte Vorschrift zur Darstellung von Cyanacetylen:* In Anlehnung an Lit.<sup>7)</sup> werden 4.0 g (57 mmol) Propiolamid mit 12 g Diphosphorpentoxid in einem Mörser innigst verrieben; alsdann wird diese Mischung in einen mit einer Destillationsbrücke versehenen 250-ml-Kolben übergeführt und im Metallbad auf ca. 180°C erhitzt (Vorlage wird auf 5°C gekühlt). Die Dehydratation setzt ein, und das Cyanacetylen destilliert ab; Sdp. 41°C (Lit.<sup>7a)</sup> 40–42°C; Ausb. 2.1 g (70%) (Lit.<sup>7a)</sup> 65%).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzo[*b*]heterocyclen 2a–f:* Die Lösung von 5.0 mmol der Iminophosphorane **1a**–**f** in 150 ml absol. Acetonitril wird auf 0°C gekühlt. Sodann werden 0.50 g (10 mmol) Cyanacetylen in 50 ml absol. Acetonitril langsam, innerhalb 0.5 h, zutropft. Dann rührt man 2 h bei Raumtemp. und entfernt das Solvens i. Vak. Der schwarze Rückstand wird in Ethanol aufgenommen und die Lösung heiß filtriert. Im Falle von **2a**–**c** fällt das Produkt in Form leuchtend gelber Kristalle aus. Bei **2d**–**f** ist eine chromatographische Trennung (System Petrolether 40–60°C/Aceton 2:1, v/v) erforderlich (Analyt. Daten siehe Tab. 4).

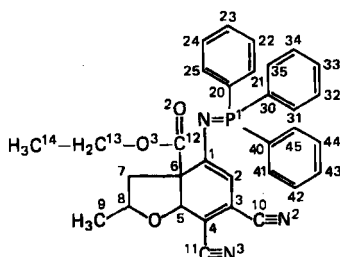
*Strukturbestimmung von 2b<sup>12)</sup>:* Das 2,3,3a,7a-Tetrahydrobenzofuran **2b** wird durch Kristallisation aus einer ethanolschen Lösung geringer Konzentration (0.5 mg, 1 mmol, **2b** in 30 ml Ethanol) erhalten, wenngleich sich nur relativ kleine Kristalle mit geringem Streuvermögen für die Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Tab. 4. Analytische Daten von 2a-f

	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	Analysen C H N
2a	6,7-Dicyan-2,3,3a,7a-tetrahydro-4-(triphenylphosphoranylidenamino)-benzofuran-3a-carbonsäure-ethyl-ester	81 201	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P (519.5)	519	Ber. 71.66 5.04 8.08 Gef. 71.33 5.13 8.21
2b	6,7-Dicyan-2,3,3a,7a-tetrahydro-2-methyl-4-(triphenylphosphoranylidenamino)benzofuran-3a-carbonsäure-ethyl-ester	78 219	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P (533.5)	533	Ber. 72.03 5.28 7.87 Gef. 72.18 5.14 7.46
2c	6,7-Dicyan-2,3,3a,7a-tetrahydro-2,2-dimethyl-4-(triphenylphosphoranylidenamino)benzofuran-3a-carbonsäure-ethyl-ester	80 205	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P (547.5)	547	Ber. 72.38 5.52 7.67 Gef. 72.27 5.55 7.77
2d	6,7-Dicyan-2,3,3a,7a-tetrahydro-1-(4-methylphenylsulfonyl)-4-(triphenylphosphoranylidenamino)-3a-indol-carbonsäure-methyl-ester	55 229	C <sub>37</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PS (658.7)	658	Ber. 67.47 4.74 Gef. 67.15 4.85
2e	6,7-Dicyan-2,3,3a,7a-tetrahydro-4-(triphenylphosphoranylidenamino)-benzo[ <i>b</i> ]thiophen-3a-carbonsäure-ethyl-ester	15 168	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS (535.6)	535	Ber. 69.52 4.89 Gef. 69.03 5.06
2f	2,3,3a,7a-Tetrahydro-4-(triphenylphosphoranylidenamino)benzofuran-3a,6,7-tricarbonitril	15 91	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O (472.4)	472	Ber. 73.72 4.48 Gef. 73.16 5.17

Die Datensammlung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m) mit graphit-monochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm). Insgesamt wurden 5539 Reflexe vermessen, von denen 2116 mit  $F > 4\sigma(F)$  „beobachtet“ wurden. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden (SHELXTL<sup>13</sup>), wobei die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert sind. Die Lage der aromatischen H-Atome wurde für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppen verfeinert. Die Temperaturfaktoren von C9 (0.19), C13 (0.18) und C14 (0.24) sind relativ groß, was für Atome an der Molekülperipherie häufig auftritt. Der verkürzte Abstand C13–C14 (1.40 Å) deutet darauf hin, daß dieser Effekt beginnt, in eine Fehlordnung überzugehen.

Kristallgröße (mm)  $0.4 \times 0.1 \times 0.1$ ; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Summenformel  $C_{32}H_{28}N_3O_3P$ ; Molekülmasse 533.3;  $a = 1836.6(6)$ ,  $b = 791.8(2)$ ,  $c = 1995.3(7)$  pm;  $\beta = 98.62(3)^\circ$ ;  $V = 2.8717(3) \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>;  $d_{r,ber.} = 1.23$  g·cm<sup>-3</sup>;  $Z = 2$ ; vermessener Bereich  $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ; unabhängige von Null verschiedene Reflexe 5539; Anzahl „beobachteter“ Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ) 2116; Anzahl der verfeinerten Parameter 371;  $R = 0.109$ ;  $R_w$  ( $w = 1/\sigma^2$ ) = 0.084.



Tab. 5. Ortskoordinaten der Atome von **2b** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P(1)	7015(1)	3345(3)	4534(1)	C(1)	8024(4)	4420(9)	5543(4)
C(25)	5599(5)	3950(13)	3872(5)	C(2)	8335(4)	2926(9)	5787(3)
C(24)	5098(5)	4886(13)	3477(6)	C(3)	8905(4)	2885(9)	6334(4)
C(23)	5253(6)	6370(13)	3214(5)	C(4)	9189(4)	4244(11)	6679(4)
C(22)	5905(6)	6997(13)	3371(5)	C(5)	8860(5)	5982(13)	6552(4)
C(21)	6480(5)	6075(11)	3788(4)	C(6)	8258(5)	6083(10)	5910(4)
C(20)	6305(5)	4521(10)	4046(4)	C(7)	7584(5)	6729(18)	6205(5)
C(35)	8270(4)	2304(11)	4018(4)	C(8)	7800(7)	7450(17)	6847(7)
C(34)	8629(5)	1450(12)	3562(4)	O(1)	8433(4)	6350(9)	7135(3)
C(33)	8254(6)	660(13)	3020(4)	C(9)	7355(8)	7501(16)	7395(7)
C(32)	7488(5)	691(12)	2933(5)	C(10)	9225(4)	1305(10)	6523(4)
C(31)	7131(5)	1509(11)	3382(4)	N(2)	9510(4)	33(9)	6659(4)
C(30)	7494(4)	2310(10)	3933(4)	C(11)	9788(4)	4211(10)	7242(4)
C(45)	6469(5)	162(11)	4779(4)	N(3)	10250(4)	4205(10)	7679(4)
C(44)	6108(5)	-972(12)	5146(4)	C(12)	8567(5)	7109(11)	5407(5)
C(43)	5871(4)	-551(12)	5717(4)	O(2)	8310(4)	8504(9)	5273(3)
C(42)	6019(6)	1040(13)	5956(5)	O(3)	9154(4)	6465(9)	5229(4)
C(41)	6377(5)	2201(12)	5585(5)	C(13)	9459(7)	7396(21)	4725(6)
C(40)	6595(4)	1772(11)	4993(4)	C(14)	9095(7)	6994(18)	4081(6)
N(1)	7486(3)	4693(8)	5009(3)				

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 86300-01-8 / **1b**: 86300-00-7 / **1c**: 86299-98-1 / **1d**: 96325-51-8 / **1e**: 86300-05-2 / **1f**: 103148-84-1 / **2a**: 103148-78-3 / **2b**: 103148-79-4 / **2c**: 103148-80-7 / **2d**: 103148-81-8 / **2e**: 103148-82-9 / **2f**: 103148-83-0 / Cyanacetylen: 1070-71-9 / Propiolamid: 7341-96-0

- <sup>1)</sup> 43. Mitteilung: H. Wamhoff und J. Bohlen, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, im Druck. — Zugleich 11. Mitteilung der Reihe: Heterocyclensynthesen mit Dihalogentriphenylphosphoranen; 10. Mitteilung: Lit.<sup>2)</sup>
- <sup>2)</sup> H. Wamhoff und W. Schupp, *J. Org. Chem.* **51** (1986), im Druck.
- <sup>3)</sup> Aus den Dissertationen F.-J. Faßbender und D. Hermes, Univ. Bonn 1986/87.
- <sup>4)</sup> H. Wamhoff, G. Haffmanns und H. Schmidt, *Chem. Ber.* **116**, 1691 (1983); H. Wamhoff und G. Haffmanns, ebenda **117**, 585 (1984); H. Wamhoff und G. Hendrikx, ebenda **118**, 863 (1985).
- <sup>5)</sup> H. Wamhoff, F.-J. Faßbender und J. Paasch, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>6)</sup> G. Haffmanns, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1978.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> W. E. Truce und M. L. Gorbaty, *J. Org. Chem.* **35**, 2113 (1970). — <sup>7b)</sup> S. Murahashi, T. Takizawa, S. Kurioka und S. Maekawa, *J. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1869 (1956) [*Chem. Abstr.* **53**, 5165 (1956)].
- <sup>8)</sup> Vgl. K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96**, 525 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 539 (1984), und dort zitierte Literatur.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> H. Wamhoff, F.-J. Faßbender, G. Hendrikx, H. Puff und P. Woller, *Chem. Ber.* **119**, 2114 (1986); siehe auch dort zitierte Literatur über neuere Indolsynthesen. — <sup>9b)</sup> A. P. Kozikowski und X.-M. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **26**, 4047 (1985).
- <sup>10)</sup> In ähnlicher Weise entstehen Indole durch [2 + 2]-Cycloaddition an die 4,5-Doppelbindung eines 1*H*-Azepins, nachfolgende photoinduzierte Ringerweiterung zum Azonin und 6π-Elektronenringschluß: H. D. Martin und M. Hekmann, unveröffentlicht.
- <sup>11)</sup> Vgl. Th. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 165, 769 ff., und dort zitierte Literatur; T. Sasaki, Y. Ishibashi und M. Ohno, *J. Chem. Res. (S)* **1984**, 218; (M) **1984**, 1972; T. J. Barton und B. L. Groh, *J. Org. Chem.* **50**, 158 (1985).
- <sup>12)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 820, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>13)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*. Nicolet XRD Corporation, Fremont/California 1981.

[62/86]