

Hydrazinüberbrückte Annulene, 6<sup>1)</sup>

## Synthese und Eigenschaften von 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalenen (Diazaazupyrene)<sup>2)</sup>

Wilhelm Flitsch\*, Franz-Josef Lüttig und Karin Rutkowski

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 5. Mai 1987

Ausgehend vom Tetraester **5** wurden die Dihydrodiazazupyrene **3c** und **3d** durch Dieckmann-Kondensation (zu **6a/b**), Reduktion (zu **6c/d**) und Dehydratisierung erhalten. Die Chloroderivate **8a/b** entstanden direkt aus den Ketoestern **6a/b** durch Umsetzung mit Triphenylphosphan/Tetrachlorkohlenstoff. Dehydrierung von **3c** und **3d** zu den Diazaazupyrenen **1b** und **1c** gelang mit Kalium-*tert*-butylat in siedendem Toluol, in Dimethylsulfoxid entstanden die Bisimino[14]annulene **4b** und **4c**. — Die Synthese von 10b,10c-Diazaazupyren (**1a**) gelang durch Dehydrierung der Dihydroderivate **3a/b**, deren Darstellung verbessert werden konnte. Bei der Reaktion von **9c** mit Base (zu **3a/b**) entstand nebenher das Cycldiazin **10** in einer Umlagerung, die der Symmetrie des Eigenvektors von **2** entspricht. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Diazaazupyrene **1** und Bisimino[14]annulene **4** werden besprochen und Möglichkeiten einer Verwendung der Grenzorbitale zur Beschreibung der Chemie der Diazaazupyrene diskutiert.

Vor einiger Zeit äußerten wir die Vermutung, daß Eigenschaften einiger der Diazaazupyrene **1** sich in ihren Grenzorbitalen widerspiegeln<sup>1b)</sup>. Eine Betrachtung des Eigenvektors des zum HOMO des zur Stammverbindung **1a** isoelektronischen Dianions des Azupyrens **2**<sup>3)</sup> läßt eine Stabilisierung des  $\pi$ -Systems durch zunehmende Elektronegativität in den Positionen 3, 5, 8, 10, 10b und 10c sowie durch eine Öffnung der zentralen Bindung (10b–10c) erwarten. Stabilisierend würden zudem die Bildung von Bindungen zwischen den Positionen 3 und 10c sowie 8 und 10b wirken.

Anschließend an hauptsächlich der Erarbeitung eines Syntheseweges dienende Experimente<sup>1a)</sup> versuchten wir, das unsubstituierte Diazaazupyren **1a** aus den Dihydroderivaten **3a/b** zu erhalten, erhielten jedoch das durch Öffnung der zentralen N,N-Bindung entstandene Bisimino[14]annulene **4a**<sup>1b)</sup>.

In der vorliegenden Untersuchung vergleichen wir das Verhalten der Dihydrodiazazupyrene **3a/b** mit dem der Esteranalogen **3c/d**. Dabei interessiert uns vor allem, ob eine durch den Eigenvektor von **2** nahegelegte Stabilisierung des  $\pi$ -Systems von **1a** durch die peripheren Estergruppen die Überführung von **3c/d** in Diazaazupyrene **1b/c** ermöglicht, die bei der Stammverbindung **3a** nicht gelang<sup>4)</sup>.

### Carbonsäureester **1b/c**, **4b/c**

Ausgehend vom Tetraester **5**, der durch Wittig-Olefinierung von *N,N'*-Bissuccinimidyl<sup>1a)</sup> oder aus *N*-Aminophthal-

### Hydrazino-Bridged Annulenes, 6<sup>1)</sup>. — Synthesis and Properties of 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalenes (Diazaazupyrenes)<sup>2)</sup>

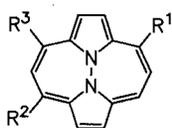
Starting from the tetraester **5**, dihydrodiazazupyrenes **3c** and **3d** have been obtained by Dieckmann condensation (yielding **6a/b**), by reduction (yielding **6c/d**), and by dehydration. The chloro derivatives **8a/b** were formed in a reaction of the keto esters **6a/b** with triphenylphosphine/carbon tetrachloride. A reaction of **3c** and **3d** with sodium *tert*-butoxide in toluene gave the diazaazupyrene **1b** and **1c**. In dimethyl sulfoxide, however, bisimino[14]annulenes **4b** and **4c** were obtained. — 10b,10c-Diazaazupyrene (**1a**) was obtained by dehydrogenation of the dihydro derivatives **3a/b**, the preparation of which could be improved. A reaction of **9c** with base (to give **3a/b**) yielded the cycldiazine **10** as a by-product. This rearrangement is reflected by the symmetry of the eigenvector of **2**. <sup>1</sup>H-NMR spectra of diazaazupyrenes **1** and bisimino[14]annulenes **4** have been discussed as well as the capability of frontier orbitals for a rationalization of the chemistry of diazaazupyrenes.

imid und 3,6-Dioxooctandisäure-diethylester<sup>5)</sup> gut zugänglich ist, wurde durch Dieckmann-Kondensation ein kristallines Gemisch der  $\beta$ -Ketoester **6a/b** in einer gegenüber früheren Versuchen<sup>1b)</sup> wesentlich verbesserten Ausbeute erhalten. Eine partielle Trennung der Isomeren durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol/Schwefelkohlenstoff ergab 20% **6a** und 6% **6b**. Im Rahmen der durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gegebenen Meßgenauigkeit sind beide Isomere vollständig enolisiert.

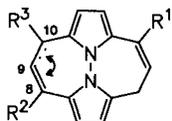
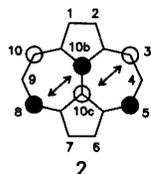
Die Reduktion der Ketoester **6a/b** zu den Hydroxyestern **6c/d**, die wie üblich<sup>6)</sup> mit NaBH<sub>4</sub> durchgeführt wurde, bereitete zunächst Schwierigkeiten. Sie gelingt in absol. Ethanol bei –9°C und ergibt ein Gemisch aus Dialkoholen **6c/d** und Ketoalkoholen **7** in wechselnden Ausbeuten von etwa je 20–40%<sup>7)</sup>. In Gegenwart des schon früher empfohlenen Bis(triphenylphosphan)palladiumchlorids<sup>8)</sup> konnte **6a/b** in 64% Ausbeute in **6c/d** übergeführt werden. Ausgehend von reinen Ketoestern **6a** und **6b** wurden die Strukturisomeren **6c**, **6d**, **7a** und **7b** erhalten.

Eine Dehydratisierung der Hydroxyester **6c/d** gelang mit Natriumcarbonat in siedendem Ethanol. Die wenig stabilen und nicht unzersetztes destillierbaren Olefine **3c** und **3d** entstanden in 60% Ausbeute. Ihre Synthese wurde auf einem weiteren Wege versucht: Umsetzung der Ketoester **6a/b** mit Triphenylphosphan und wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff ergab die Halogenide **8a/b**, die einfach durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Die reduktive De-

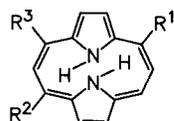
halogenierung lieferte trotz unterschiedlicher Verfahren keine befriedigenden Ausbeuten<sup>2a)</sup>.



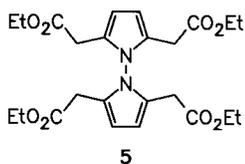
- 1a:  $R^1 = R^3 = H$   
 b:  $R^1 = R^2 = CO_2Et$ ,  $R^3 = H$   
 c:  $R^1 = R^3 = CO_2Et$ ,  $R^2 = H$



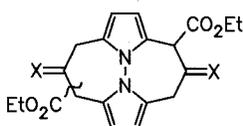
- 3a:  $\Delta^{8,9}$   $R^1-R^3 = H$   
 b:  $\Delta^{9,10}$   $R^1-R^3 = H$   
 c:  $\Delta^{8,9}$   $R^1 = R^2 = CO_2Et$ ,  
 $R^3 = H$   
 d:  $\Delta^{9,10}$   $R^1 = R^3 = CO_2Et$ ,  
 $R^2 = H$



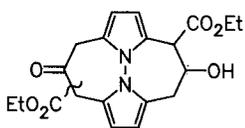
- 4a:  $R^1-R^3 = H$   
 b:  $R^1 = R^2 = CO_2Et$ ,  
 $R^3 = H$   
 c:  $R^1 = R^3 = CO_2Et$ ,  
 $R^2 = H$



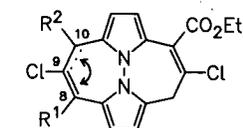
5



- 6a:  $8-CO_2Et$ ,  $X = O$   
 b:  $10-CO_2Et$ ,  $X = O$   
 c:  $8-CO_2Et$ ,  $X = H, OH$   
 d:  $10-CO_2Et$ ,  $X = H, OH$



- 7a:  $8-CO_2Et$   
 b:  $10-CO_2Et$



- 8a:  $\Delta^{8,9}$   $R^1 = CO_2Et$ ,  $R^2 = H$   
 b:  $\Delta^{9,10}$   $R^2 = CO_2Et$ ,  $R^1 = H$

Eine Dehydrierung der Olefine **3c/d** gelang weder mit DDQ noch in Gegenwart von Katalysatoren. Erfolg brachte schließlich eine Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat in siedendem Toluol unter Phasentransferbedingungen. Es ist möglich, daß die Dehydrierung durch Luftsauerstoff erfolgte, da dünnschichtchromatographisch kein Disproportionierungsprodukt beobachtet werden konnte. Das würde Erfahrungen entsprechen, die Vogel<sup>9)</sup> bei der Synthese überbrückter [14]Annulene machte.

Führt man die Umsetzung von **3c/d** und Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid, also in sauerstofffreiem Reaktionsmedium<sup>10)</sup> durch, so bilden sich die Bisimino[14]annulene **4b/c**.

Bei der Zugabe von Base zur Lösung von **3c/d** in Toluol und auch in Dimethylsulfoxid entsteht zunächst eine grüne Lösung, was eine beiden Reaktionen gemeinsame Zwischen-

stufe nahelegt. Das könnte ein aus dem Olefin gebildetes Anion sein, welches in Gegenwart von Sauerstoff zum Azuropyren **1b/c** oxidiert wird, sich unter anaeroben Bedingungen jedoch zum Anion von **4b/c** umlagert.

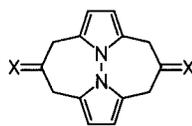
Präparativ interessant ist eine Umsetzung der Diole **6c/d** mit Kalium-*tert*-butylat, die in Toluol direkt zu den Diazaazopyrenen **1b/c** führt; in DMSO entstehen die Bisimino-derivate **4b/c**.

### Stammverbindungen 1a, 4a

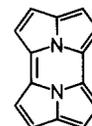
Die eingangs beschriebenen Grenzorbital-Betrachtungen gestatten keine Aussagen über die Eigenschaften des unsubstituierten Diazaazopyrens **1a**, über dessen Synthese wir jetzt berichten. Gleichzeitig beschreiben wir eine interessante Umlagerung, die bei der Darstellung der Vorstufe **3a/b** stattfindet.

Den Tetracyclus **3a/b** erhielten wir in Anlehnung an eine früher beschriebene Synthese<sup>1b)</sup> ausgehend von einem Gemisch der Ketoester **6a/b**. Decarboxylierung mit Magnesiumchlorid in siedendem Xylol<sup>11)</sup> ergab das Diketon **9a** in einer wesentlich verbesserten Ausbeute von 93%. Reduktion zum Diol **9b** und Überführung in das Tosylat **9c** erfolgten wie schon beschrieben<sup>1b)</sup>. Schwierigkeiten bereitete die anschließende Eliminierung. Wir geben im Experimenterteil eine Vorschrift, die es gestattet, ein Gemisch der Dihydroderivate **3a/b** reproduzierbar in 35–45% Ausbeute darzustellen.

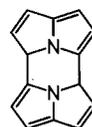
Nebenprodukt einer Eliminierung in der Wärme ist das überbrückte [14]Annulen **10** (1%), welches kürzlich von Leaver<sup>12)</sup> synthetisiert wurde. Die Bildung von **10** aus dem Ditosylat **9c** verläuft über das Olefin **3a/b**, da es auch aus diesem unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht.



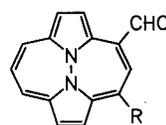
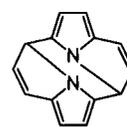
- 9a:  $X = O$   
 b:  $X = H, OH$   
 c:  $X = H, OTos$



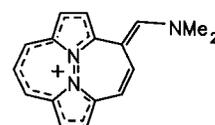
10



11



- 12a:  $R = H$   
 b:  $R = CHO$



13

Die Struktur **10** folgt eindeutig aus einem Vergleich der Spektren mit denen einer authentischen Probe<sup>12)</sup>. Der Mechanismus der Umlagerung ist noch unklar. Bemerkenswert

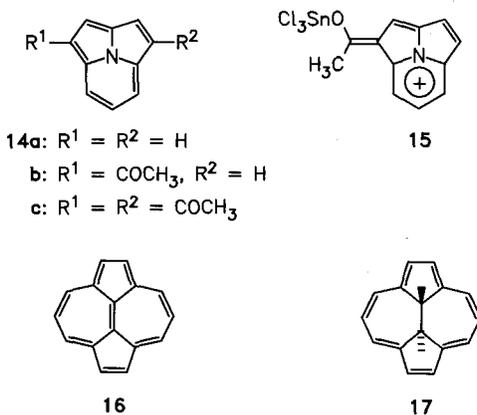
scheint, daß im Verlauf einer Grenzorbital-kontrollierten Isomerisierung — etwa von **1** zu einem Dihydroderivat **11** von **10**, wie in **11** und **2** angedeutet — eine antibindende Beziehung aufgehoben und zwei bindende Beziehungen wirksam würden.

Die Dehydrierung von **3a/b** gelang im Ölpumpenvakuum bei 350°C an Platinoxid. Das Diazaazupyren **1a** wurde in einer Ausbeute von 23% erhalten. Die Verbindung ist, vor allem in Lösung, sauerstoffempfindlich.

Vilsmeier-Reaktion an **1a** führt zum Aldehyd **12a** (20%) und dem Dialdehyd **12b** (40%). Die Bildung weiterer Formylierungsprodukte konnte dünnschichtchromatographisch ausgeschlossen werden.

Die zunächst überraschende Zweitsubstitution in 5-Stellung von **12a** wird bei Betrachtung der Struktur **13** des Vilsmeier-Salzes der Erstsabstitution verständlich. Man erkennt, daß die Zwischenstufe als Kombination eines resonanzstabilisierten tricyclischen Kations und eines Dienamins betrachtet werden kann, an dem der elektrophile Angriff regioselektiv erfolgt.

Eine Ausbildung delokalierter Teilsysteme kann als allgemeine Voraussetzung für zweifache elektrophile Substitutionen angesehen werden, bei denen der zunächst eintretende Substituent dirigierend wirkt. Boekelheide et al.<sup>13)</sup> beobachteten, daß bei einer Umsetzung des (2,2,3)-Cyclazins **14a** mit Acetanhydrid/Zinntetrachlorid neben dem Monosubstitutionsprodukt **14b** selbst dann das Diacetylderivat **14c** entsteht, wenn noch Ausgangsprodukt im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Regioselektivität und Reaktivität der Zweitsubstitution lassen sich anhand des Intermediären **15** darstellen, in dem ein resonanzstabilisiertes Pyridinium-Teilsystem eine Umsetzung am Trienolat ermöglicht.



### NMR-Spektren

Ein Vergleich mit den Spektren der Referenzsysteme **3** weist die 10b,10c-Diazaazupyrene **1** und Bisimino[14]-annulene **4** als diatrophe Verbindungen aus. Der Ringstromeinfluß ist bei dem Bisiminoannulene **4** geringer als bei analogen Diazaazupyrenen **1**. Das kann durch eine Abweichung des  $\pi$ -Systems von **4** von der Planarität verursacht sein, die durch die vicinalen Kopplungskonstanten der Siebenringprotonen ausgewiesen wird. Der Einfluß der Estergruppen auf die chemische Verschiebung entspricht dem anderer aromatischer Systeme.

Die Isomeren **4b** und **4c** unterscheiden sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften beträchtlich. Die Valenzschwingungsbande der Estergruppe, die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen und vor allem des inneren NH-Protons ( $\Delta\delta$  **4b/4c** = 7.13 ppm) zeigen eine verminderte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen beim Isomer **4c** an. Auffällig sind auch die Unterschiede in den Kopplungskonstanten des Siebenringes, die bei **4c** eine stärkere Abweichung von der Planarität nahelegen. Es ist nicht ganz auszuschließen, daß bei der alkalisch katalysierten Umlagerung von **3c/d** anstelle von **4c** ein Isomer anderer Struktur entstanden ist. Versuche, die zur Klärung dieser Frage dienen, sind im Gange.

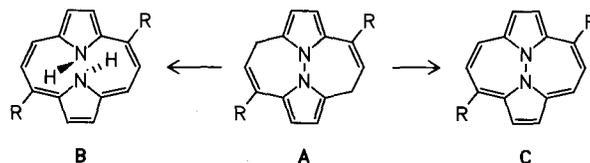
Ausgeprägt ist die Bedeutung des 14 $\pi$ -Elektronenperimeters für die chemischen Verschiebungen, die sich bei einem Vergleich der Spektren von **1** mit denen der nicht isokonjugierten Carbocyclen **16**<sup>14)</sup> und **17**<sup>15)</sup> zu erkennen gibt. Hier ist ein Grenzorbitaleinfluß wirksam: Die beiden Elektronen im HOMO von **1** befinden sich — gegenüber dem des carbocyclischen Dianions von **16** (siehe **2**) durch eine erhöhte Elektronegativität verstärkt — fast ausschließlich an den zentralen Stickstoffatomen. Sie weisen daher nur eine geringe Wechselwirkung zum 14 $\pi$ -Perimeter. Ähnlichkeiten in den Eigenschaften von **1** und überbrückenden [14]Annulenen werden so verständlich.

### Folgerungen

Die stark vereinfachende Grenzorbitalbetrachtung ist im Zusammenwirken mit qualitativen störungstheoretischen Argumenten hilfreich bei der Beschreibung der Chemie der Diazaazupyrene:

- 1) Der Übergang von Dihydrodiazaazupyrenen **3** zu Bisimino[14]annulenen **4** wird verständlich.
- 2) Die stabilisierende Wirkung peripherer elektronenziehender Gruppen wird deutlich.
- 3) Die Umlagerung von **3a/b** zum Leaverschen<sup>12)</sup> Cyclidiazin **10** entspricht der Symmetrie des Eigenvektors **2**.
- 4) Ähnlichkeiten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** und denen topologisch analoger, aber nicht isokonjugierter überbrückter [14]Annulene folgen aus einem begründbaren Perimetermodell.
- 5) Die Regioselektivität der primären Vilsmeier-Formylierung an **1** entspricht dem Eigenvektor des HOMO.

Der Erfolg derartiger Modelle zur Beschreibung chemischer Zusammenhänge sollte jedoch nicht überschätzt werden. Im Schema sind die beiden untersuchten Reaktionen der Dihydrodiazaazupyrene **3** am Beispiel eines der beiden möglichen Isomeren dargestellt. Im Falle eines Grenzorbitaleinflusses ist eine Beeinflussung der Reaktionsrichtung durch die Substituenten R denkbar<sup>1b)</sup>: Ist R = H, so würde eine Isomerisierung A→B zu einem gegenüber C stabilisier-



ten  $\pi$ -System führen. Die Einführung elektronenziehender Gruppen ( $R = CO_2Et$ ) hingegen könnte eine Reaktion  $A \rightarrow C$  favorisieren, in der das Produkt durch elektronenziehende Gruppen stabilisiert ist.

Diese Voraussage läßt sich durch unsere Experimente nicht belegen. Es wurde gezeigt, daß die Reaktion der Esterderivate **3c** und **3d** in beide im Schema angegebene Richtungen verlaufen kann. *Sie ist solvenskontrolliert*: In Dimethylsulfoxid entstehen die Bisiminoannulene **4b** und **4c**, in Toluol hingegen bilden sich die Diazaazupyrene **1b** und **1c**.

Die unsubstituierten Verbindungen **3a/b** verhalten sich analog: Die Isomerisierung zum Bisimino[14]annulen **4a** verläuft ähnlich, wie die der Diesteranalogen **2c** und **2d** in Dimethylsulfoxid<sup>1b)</sup>. In Toluol hingegen entsteht kein **4a**, wohl aber – unter beträchtlicher Zersetzung – das Diazaazupyren **1a**. Präparativ interessant ist die direkte Darstellung von **1a** aus dem Tosylat **9c**. Die Reaktion gelingt in Gegenwart von Sauerstoff. Schließt man Sauerstoff aus, gelingt die Dehydrierung zu **1a** nur bei Zugabe eines anderen Oxidationsmittels wie z. B.  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257 – UV-Spektren: Leitz-UNICAM SP 800 A. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WM 300, als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS). – Massenspektren: Varian MAT SM 1. Die Werte für die hochaufgelösten Peaks sind bezogen auf das Kohlenstoffisotop <sup>12</sup>C. – Schmelzpunkte: Original-Kofler-Mikroheitzisch der Fa. Reichert. – Chromatographie: Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.200–0.063 mm), DC-Fertigfolien F<sub>254</sub> der Fa. Merck. – Benzin hatte einen Siedebereich von 40–80°C.

*3,4,5,8,9,10-Hexahydro-4,9-dioxo-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3,8- und -3,10-dicarbonsäure-diethylester (6a/b)*: 21.6 g (45.4 mmol) **5**<sup>1a)</sup> werden durch zweimaliges Abdestillieren mit abs. Toluol von Feuchtigkeitsspuren befreit. Dann wird in 130 ml abs. Toluol gelöst und portionsweise mit 3.50 g (146 mmol) Natriumhydrid (60proz. Suspension in Mineralöl) versetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird 16 h unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene, hellbraune Natriumsalz abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Der Niederschlag wird sofort in eine stark gerührte Mischung von 2 N Schwefelsäure/Eis/Chloroform gegeben. Der Ketoester löst sich in der Chloroformphase. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit  $MgSO_4$  getrocknet. Nun wird i. Vak. eingedampft und an Kieselgel mit Benzin/Essigester (2:1) chromatographiert. Man erhält ein gelbgrünes Harz, das nach Zugabe von Ethanol und wenig  $CS_2$  kristallisiert; Ausb. 12.2 g (70%) (Lit.<sup>1a)</sup> 40%, Charakterisierung durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich<sup>1a)</sup>.

*Fraktionierende Kristallisation der Ketoester 6a/b*: 1.00 g (2.60 mmol) **6a/b** werden in wenig Ethanol erhitzt, wobei **6b** zurückbleibt und abfiltriert wird. Nach Abkühlen des Filtrates fällt ein Gemisch, welches abgetrennt wird. Einengen der Mutterlauge und Zugabe von  $CS_2$  liefert das Isomer **6a** als farblose Nadeln.

a) **6a**: Ausb. 200 mg (20%), Schmp. 128°C (aus Ethanol/ $CS_2$ ), DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.5$ ; Ehrlich-Reaktion: blauviolett. – IR (KBr):  $\nu = 3600-3320\text{ cm}^{-1}$  (m, OH), 3120 (w, CH), 2990 (m, CH), 2920 (w), 1640 (s, CO), 1605 (m, CC), 1300 (s), 1245 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.24$  (s, 2H, Enol-H), 6.20 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H, Pyrrol-H), 6.02 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H, Pyrrol-H), 4.16 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 3.64 (d,  $J = 14.5$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 3.43 (d,  $J = 14.5$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $CH_3$ ). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 385 (11) [ $M^+ + 1$ ], 384 (52) [ $M^+$ ], 338 (80) [ $M - C_2H_5OH$ ], 292 (100) [ $M - 2C_2H_5OH$ ], 265 (29) [ $M - 2C_2H_5OH - CO$ ], 237 (90) [ $M - 2C_2H_5OH - 2CO$ ].

$C_{20}H_{20}N_2O_6$  (384.1) Ber. C 62.49 H 5.24 N 7.29  
Gef. C 62.18 H 5.39 N 7.11

b) **6b**: Ausb. 60 mg (6%), Schmp. 171°C (aus Ethanol), DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.5$ ; Ehrlich-Reaktion: rotviolett. – IR

Tab. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren überbrückter [14]Annulene ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, Kopplungskonstante in Hz)

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H	Solvens
<b>1a</b> <sup>a)</sup>	8.60	8.60	8.22	8.08	8.22	8.60	8.60	8.22	8.08	8.22	[D <sub>6</sub> ]Aceton
		$J_{3,4} = 9.3$ Hz,	$J_{3,5} = 1.1$ ,	$J_{3,10} = 0.7$			$J_{8,9} = 9.3$ ,	$J_{8,10} = 1.1$ ,	$J_{5,8} = 0.7$		
<b>1b</b>	8.56	9.18	–	8.70	8.23	8.56	9.18	–	8.70	8.23	[D <sub>6</sub> ]Aceton
	$J = 5.4$	$J = 5.4$		$J = 10.5$	$J = 10.5$	$J = 5.4$	$J = 5.4$		$J = 5.4$	$J = 5.4$	
<b>1c</b>	9.16	9.16	–	8.68	8.32	8.60	8.60	8.32	8.68	–	[D <sub>6</sub> ]Aceton
				$J = 10.5$	$J = 10.5$			$J = 10.5$	$J = 10.5$		
<b>4a</b>	7.94	7.94	8.30	8.02	8.30	7.94	7.94	8.30	8.02	8.30	[D <sub>6</sub> ]DMSO [D <sub>6</sub> ]Aceton
			$J = 11.5$	$J = 11.5$	$J = 11.5$			$J = 11.5$	$J = 11.5$	$J = 11.5$	$\delta_{NH} = -2.1$
<b>4b</b>	7.99	8.18	–	8.76	8.50	7.99	8.18	–	8.76	8.50	[D <sub>6</sub> ]DMSO
	$J = 4.2$	$J = 4.2$		$J = 12.9$	$J = 12.9$	$J = 4.2$	$J = 4.2$		$J = 12.9$	$J = 12.9$	$\delta_{NH} = -1.11$
<b>4c</b>	7.41	7.41	–	8.19	7.02	6.37	6.37	7.02	8.19	–	[D <sub>6</sub> ]DMSO
				$J = 9.9$	$J = 9.9$			$J = 9.9$	$J = 9.9$		$\delta_{NH} = +6.02$
<b>3a/b</b> <sup>1b)</sup>	Zwei Multipletts: olefinische H 5.5–6.4 ppm, aliphatische H 3.0–3.7 ppm										
<b>3c</b>	5.93	6.42	–	7.06	3.64	5.93	6.42	–	7.06	3.64	[D <sub>6</sub> ]Aceton
<b>3d</b>	6.52	6.52	–	7.22	3.34	5.78	5.78	3.34	7.22	–	[D <sub>6</sub> ]Aceton
<b>16</b> <sup>14)</sup>	8.43	8.43	8.72	7.38	8.72	8.43	8.43	8.72	7.38	8.72	$CDCl_3$
			$J = 9.5$	$J = 9.5$	$J = 9.5$			$J = 9.5$	$J = 9.5$	$J = 9.5$	
<b>17</b> <sup>15)</sup>	8.74	8.74	8.77	8.04	8.77	8.74	8.74	8.77	8.04	8.77	[D <sub>8</sub> ]THF

<sup>a)</sup> Ermittelt durch Computersimulation mit Bruker-Aspect-3000-Computer (PANIC). Wir danken Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein und Herrn Dr. J. Lauterwein für die Hilfe bei der Aufklärung des Spektrums.

(KBr):  $\nu = 3120 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 2980 (m, CH), 2940 (w), 2900 (w, CH), 1645 (s, CO), 1605 (m, CC), 1300 (s), 1240 (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.30$  (s, 2H, Enol-H), 6.28 (s, 2H, Pyrrol-H), 5.93 (s, 2H, Pyrrol-H), 4.37, 4.20 (q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68 (d,  $J = 14.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37 (d,  $J = 14.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 385 (10) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 384 (48) [ $\text{M}^+$ ], 338 (56) [ $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ], 292 (67) [ $\text{M} - 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ], 265 (26) [ $\text{M} - 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CO}$ ], 237 (100) [ $\text{M} - 1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 2\text{CO}$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$  (384.1) Ber. C 62.49 H 5.24 N 7.29  
Gef. C 62.31 H 5.42 H 7.05

**Reduktion der Ketoester 6a/b.** — Weg A: Zu 5.00 g (13.0 mmol) **6a/b** in 200 ml absol. Ethanol wird unter kräftigem Rühren innerhalb von 20 min bei  $-9^\circ\text{C}$  eine Suspension von 960 mg (26.0 mmol) gemörsertem  $\text{NaBH}_4$  in 100 ml absol. Ethanol getropft. Dann wird 10 min gerührt, mit 2 N HCl verstopft, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (pH = 5–6), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Mehrmaliges Ausschüteln mit Chloroform, Trocknen der organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt das Rohprodukt, welches an Kieselgel chromatographiert wird.

**Fraktion 1: 6a/b**, Ausb. 600 mg (12%), DC (Benzin/Essigester, 1:1):  $R_f = 0.5$ ; Ehrlich-Reaktion: blauviolett.

**Fraktion 2: 3,4,5,8,9,10-Hexahydro-4-hydroxy-9-oxo-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3,8- und -3,10-dicarbon säure-diethyl ester (7a/b)**: Ausb. 20–40%, farbloses, instabiles Harz; nicht unzersetzt destillierbar. DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.28$ ; Ehrlich-Reaktion: rotviolett. — IR (Film):  $\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$  (s, OH), 3120 (w), 2990 (m), 2940 (m), 1740 (s, CO), 1645 (s, CO), 1420 (m), 1375 (m), 1265 (s), 1100 (s), 1035 (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.41$ – $13.28$  (m, 1H, Enol-H), 6.36– $5.89$  (m, 4H, Pyrrol-H), 5.36– $5.12$  (2 d,  $J = 11.7 \text{ Hz}$ , 0.5 H, OH), 4.66– $3.79$  (m, 5H,  $\text{OCH}_2$ , CHO), 3.79– $3.36$  (m, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCO}_2\text{R}$ ), 3.36– $2.02$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (s, 0.5H, OH), 1.39– $0.83$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 387 (19) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 386 (80) [ $\text{M}^+$ ], 368 (16), 340 (41), 322 (41), 295 (27), 267 (45), 249 (100), 211 (23).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$  (386.4) Ber. N 7.25 Gef. N 7.52  
Ber. 386.1477 Gef. 386.1485 (MS)

**Fraktion 3: 3,4,5,8,9,10-Hexahydro-4,9-dihydroxy-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3,8- und -3,10-dicarbon säure-diethyl ester (6c/d)**: Ausb. 20–40%, farbloses, instabiles Harz; nicht unzersetzt destillierbar, DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.18$ ; Ehrlich-Reaktion: blutrot. — IR (Film):  $\nu = 3480$ – $3460 \text{ cm}^{-1}$  (m, OH), 2990 (s), 1735 (s, CO), 1400 (m), 1375 (m), 1265 (s), 1100 (s), 1035 (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.30$ – $5.85$  (m, 4H, Pyrrol-H), 5.23– $5.08$  (2 d,  $J = 10.5 \text{ Hz}$ , 0.66H, OH), 4.63– $4.40$  (m, 2H, CH, O), 4.38– $3.83$  (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.66, 3.44 (2 s, 0.42H, OH), 3.83– $3.43$  (m, 2H,  $\text{CHCO}_2\text{R}$ ), 3.38– $2.13$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (s, 0.92H, OH), 1.43– $0.95$  (2 t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 389 (4) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 388 (25) [ $\text{M}^+$ ], 370 (29), 352 (4), 342 (8), 315 (1), 297 (100), 279 (12), 269 (6), 223 (14), 206 (2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$  (388.4) Ber. N 7.21 Gef. 6.99  
Gef. 388.1634 Ber. 388.1634 (MS)

**Weg B:** 100 mg (0.26 mmol) **6a/b** und 360 mg (0.52 mmol) Triphenylphosphanpalladiumchlorid werden bei Raumtemp. in 5 ml absol. Methanol gerührt und mit 19.0 mg (0.52 mmol)  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Nach 5 min werden noch einmal 19.0 mg (0.52 mmol)  $\text{NaBH}_4$  hinzugefügt, und es wird weitere 5 min gerührt. Anschließend bringt man vorsichtig mit 2 N HCl auf pH 5–6, filtriert und arbeitet wie unter Weg A angegeben auf. Dialkohol **6c/d**, Ausb. 65.0 mg (64%).

**7a:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6a** wie unter Weg A beschrieben; Ausb. 44%, Schmp.  $112^\circ\text{C}$  (aus Ethanol/Heptan), DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.28$ ; Ehrlich-Reaktion: hellviolett. — IR (KBr):  $\nu = 3490 \text{ cm}^{-1}$  (s, OH), 2990 (s, CH), 2940 (m, CH), 2900 (m, CH), 1715 (s, CO), 1645 (s, CO), 1600 (s, CC), 1300 (s, CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.46$  (s, 1H, Enol-H), 6.25, 6.08, 6.05, 5.95 (4 d,  $J = 3.9 \text{ Hz}$ , 4H, Pyrrol-H), 5.32 (s, 1H, OH), 4.43 (m, 1H, 4-H), 4.35, 4.16, 3.90, 3.67 (4 doppelte q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.13 (d,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 3.56, 3.44 (2 d,  $J = 15.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.00 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 387 (21) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 386 (85) [ $\text{M}^+$ ], 340 (47) [ $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ], 322 (44) [ $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ], 295 (19), 267 (42) [ $\text{M} - 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$  (386.4) Ber. C 62.17 H 5.70 N 7.25  
Gef. C 61.85 H 5.65 N 7.14

**7b:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6b** wie bei Weg A beschrieben; Ausb. (25%), nicht unzersetzt destillierbares Öl, DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.26$ ; Ehrlich-Reaktion: hellviolett. — IR (Film):  $\nu = 3490 \text{ cm}^{-1}$  (m, OH), 2980 (m, CH), 2920 (m, CH), 1710 (s, CO), 1635 (s, CO), 1600 (m, CC), 1300 (s), 1235 (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.37$  (s, 1H, Enol-H), 1329 (s, 2H, Enol-H), 6.33– $5.89$  (8 d,  $J = 3.9 \text{ Hz}$ , 8H, Pyrrol-H), 5.16 (d,  $J = 10.9 \text{ Hz}$ , 1H, OH), 4.66– $4.45$  (m, 2H, 4-H), 4.35, 4.25, 3.92, 3.83 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.19 (d,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 4.11 (d,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 3.68 (d,  $J = 2.65 \text{ Hz}$ , 1H, OH), 3.64– $2.32$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32, 1.06 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 387 (19) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 386 (80) [ $\text{M}^+$ ], 368 (16) [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ], 340 (41) [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ], 322 (41) [ $\text{M} - 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ], 295 (27), 267 (45), 249 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$  (386.4) Ber. C 62.17 H 5.70 N 7.25  
Gef. C 62.31 H 5.85 N 7.20

**6c:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6a** wie unter Weg B beschrieben; Ausb. 60%, Schmp.  $176^\circ\text{C}$  (aus Methylenchlorid/Heptan), DC (Benzin/Essigester, 2:1),  $R_f = 0.1$ ; Ehrlich-Reaktion: hellrot. — IR (KBr):  $\nu = 3460 \text{ cm}^{-1}$  (s, OH), 2980 (w, CH), 2960 (w, CH), 2940 (m, CH), 1735 (s, CO), 1185 (s, CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.22$  (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 2H, Pyrrol-H), 6.01 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 2H, Pyrrol-H), 4.60 (m, 2H, 4,9-H), 4.28 (2 q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.73 (d,  $J = 3.2 \text{ Hz}$ , 2H, 3,8-H), 3.40 (d,  $J = 4.7 \text{ Hz}$ , 2H, OH), 3.26 (dd,  $^2J = 14.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (dd,  $^2J = 14.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 388 (26) [ $\text{M}^+$ ], 370 (19) [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ], 297 (100) [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ], 225 (21) [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O} - 2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$  (388.4) Ber. C 61.85 H 6.19 N 7.22  
Gef. C 61.85 H 6.24 N 7.27

**6d:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6b** wie bei Weg B beschrieben; Ausb. 64%, Schmp.  $150^\circ\text{C}$  (aus Methylenchlorid/*n*-Hexan), DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.18$ ; Ehrlich-Reaktion: hellrot. — IR (KBr):  $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$  (s, OH), 2960 (w, CH), 2920 (m, CH), 1730 (s, CO), 1180 (s, CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.26$  (s, 2H, Pyrrol-H), 5.91 (s, 2H, Pyrrol-H), 4.60 (m, 2H, 4,9-H), 4.26 (2q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68 (d,  $J = 3.5 \text{ Hz}$ , 2H, 3,10-H), 2.54 (d,  $J = 4.1 \text{ Hz}$ , 2H, OH), 3.26 (dd,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 14.81 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (dd,  $^3J = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 14.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 388 (25) [ $\text{M}^+$ ], 370 (29) [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ], 315 (10) [ $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ], 297 (100) [ $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ], 225 (14) [ $\text{M} - 2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$  (388.4) Ber. C 61.85 H 6.19 N 7.22  
Gef. C 61.63 H 6.23 N 7.31

4,9-Dichlor-5,10-dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[efkl]heptalen-3,8-dicarbonsäure-diethylester (**8a**) und 4,9-Dichlor-5,8-dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[efkl]heptalen-3,10-dicarbonsäure-diethylester (**8b**): 1.0 g (2.6 mmol) **6a/b** und 2.72 g (10.3 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml 1,2-Dichlorethan werden mit einer Lösung von 1.58 g (10.3 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 10 ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Alle Reagenzien müssen trocken sein. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert an Kieselgel (Methylenchlorid).

**Fraktion 1: 8a:** Ausb. 645 mg (59%), Schmp. 212°C (aus Ethanol/*n*-Heptan), DC (Methylenchlorid):  $R_f = 0.41$ ; Ehrlich-Reaktion: rotviolett. — IR (KBr):  $\nu = 3120 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 2980 (w, CH), 2920 (w, CH), 1730 (s, CO), 1310 (s, CO), 1250 (s), 760 (m), 725 (m). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.28$  (d,  $J = 4.2$  Hz, 2H, Pyrrol-H), 6.01 (d,  $J = 4.2$  Hz, 2H, Pyrrol-H), 4.24 (2 q,  $J = 7.1$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (d,  $J = 15.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.52 (d,  $J = 15.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 424/422/420 (13/70/100) [M<sup>+</sup>], 351/349/347 (41/20/25) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 278/276/274 (3/11/18) [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (420.1) Ber. C 57.13 H 4.28 N 6.66  
Gef. C 57.04 H 4.24 N 6.73

**Fraktion 2: 8b:** Ausb. 164 mg (15%), Schmp. 248°C (aus Ethanol/*n*-Heptan), DC (Methylenchlorid):  $R_f = 0.27$ ; Ehrlich-Reaktion: hellrot. — IR (KBr):  $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 1730 (s, CO), 1620 (w, CC), 1305 (s, CO), 1230 (s, CO), 750 (m). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.34$  (s, 2H, Pyrrol-H), 5.91 (s, 2H, Pyrrol-H), 4.24 (2 q,  $J = 7.1$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.96 (d,  $J = 15.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.46 (d,  $J = 15.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 424/422/420 (9/47/71) [M<sup>+</sup>], 351/349/347 (4/18/22) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 278/276/274 (2/4/7) [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (420.1) Ber. C 57.13 H 4.28 N 6.66  
Gef. C 56.98 H 4.32 N 6.67

5,10-Dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[efkl]heptalen-3,8-dicarbonsäure-diethylester (**3c**) und 5,8-Dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[efkl]heptalen-3,10-dicarbonsäure-diethylester (**3d**): 550 mg (1.33 mmol) **6c/d** werden in 20 ml absol. Ethanol gelöst und mit 1.5 g (14 mmol) Natriumcarbonat 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration, Entfernung des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (Benzin/Essigester, 2:1) erhält man ein rotbraunes Harz, das nur begrenzt haltbar ist. Es läßt sich weder unzersetzt destillieren oder sublimieren, noch zur Kristallisation bringen; Ausb. 290 mg (58%), DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.45$ ; Ehrlich-Reaktion: rotviolett.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (352.4) Ber. N 7.59 Gef. N 7.57

**3c:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6c** wie bereits beschrieben; Ausb. 59%, DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.45$ ; Ehrlich-Reaktion: rotviolett. — IR (Film):  $\nu = 3070 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 2970 (s, CH), 2940 (s, CH), 2870 (s, CH), 1715 (s, CO), 1625 (m, CC), 1265 (s). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (16) [M<sup>+</sup> + 1], 352 (88) [M<sup>+</sup>], 323 (28) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 279 (100) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 250 [M - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 206 (52) [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 205 (35).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (352.4) Ber. 352.1423 Gef. 352.1426 (MS)

**3d:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6d** wie bereits beschrieben; Ausb. 60%, DC (Benzin/Essigester, 2:1):  $R_f = 0.45$ ; Ehrlich-Reaktion: rotviolett. — IR (Film):  $\nu = 3125 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 3060 (w, CH), 2990 (s, CH), 2940 (m, CH), 2910 (m, CH), 1720 (s, CO), 1630 (s, CC), 1260 (s, CO), 1090 (s, CO). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (16) [M<sup>+</sup> + 1], 352 (88) [M<sup>+</sup>], 323 (28) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 279 (100) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 206 [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 205 (35).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber. 352.1423 Gef. 352.1436 (MS)

10b,10c-Diazadicyclopenta[efkl]heptalen-3,8- und -3,10-dicarbonsäure-diethylester (**1b/c**). — **Weg A:** 0.15 g (0.38 mmol) der Dialkohole **6c/d** werden in 10 ml absol. Toluol gelöst und mit 87 mg (0.78 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie einer katalytischen Menge Dibenzo[18]krone-6 versetzt. Anschließend wird 5 min auf 30–40°C erwärmt. Die Lösung färbt sich zunächst grünlich, dann allmählich rot. Nach 30min. Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und der Rest an Kieselgel (Toluol/Essigester, 30:1) chromatographiert; Ausb. 51.0 mg (38%).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (350.4) Ber. C 68.57 H 5.14 N 8.00  
Gef. C 68.85 H 5.16 N 7.89

**Weg B:** 0.05 g (0.14 mmol) der Diolefine **3c/d** in 5 ml absol. Toluol werden mit 31.0 mg (0.28 mmol) subl. Kalium-*tert*-butylat und einer Spatelspitze Dibenzo[18]krone-6 versetzt und 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und der Rest an Kieselgel (Toluol/Essigester, 30:1) chromatographiert; Ausb. 19.0 mg (38%).

**1b:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6c** wie bei Weg A beschrieben; Ausb. 2%. Man erhält dunkelrote Kristalle, Schmp. 145°C (aus Methylenchlorid/*n*-Hexan), DC (Toluol/Essigester, 30:1):  $R_f = 0.37$ . — IR (KBr):  $\nu = 3160 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 3110 (w, CH), 2990 (w, CH), 1700 (s, CO), 1240 (s, CO), 1095 (s). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (3.98), 280 (4.09), 304 (4.37), 316 (4.30), 380 (3.62), 404 (3.65), 476 (3.77), 542 (3.45). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 350 (100) [M<sup>+</sup>], 322 (22) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 277 (5) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 204 (60) [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (350.4) Ber. 350.1266 Gef. 350.1269 (MS)

**1c:** Die Darstellung gelingt ausgehend von reinem **6d** wie bei Weg A beschrieben; Ausb. 17%, Schmp. 104–105°C (aus Methylenchlorid/*n*-Hexan), DC (Toluol/Essigester, 30:1):  $R_f = 0.34$ . — IR (KBr):  $\nu = 3120 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH), 2940 (m, CH), 2860 (w, CH), 1705 (s, CO), 1240 (s), 1070 (m), 790 (m). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (3.97), 250 (3.92), 278 (3.89), 304 (4.01), 413 (3.97), 400 (3.32), 476 (3.32), 508 (3.09), 542 (2.72). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 350 (100) [M<sup>+</sup>], 322 (21) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 294 (18) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> - CO], 277 (5) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 204 (62) [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber. 350.1266 Gef. 350.1269 (MS)

1,4:8,11-Bisimino[14]annulen-5,12- und -5,14-dicarbonsäure-diethylester (**4b/c**). — **Weg A:** 0.15 g (0.38 mmol) der Dialkohole **6c/d** werden in 5 ml absol. DMSO gelöst und zu einer stark gerührten Lösung aus 87 mg (0.78 mmol) frisch sublimiertem gemörsertem Kalium-*tert*-butylat in 2 ml absol. Dimethylsulfoxid gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelgrün; nach 15 min ist die grüne Färbung einer intensiven Rotfärbung gewichen. Die Lösung wird auf Eis/Wasser gegossen und dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden zwölfmal mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, i. Vak. eingeengt und an Kieselgel (Toluol/Essigester, 30:1) chromatographiert. Man erhält zwei instabile rötliche Harze, die langsam kristallisieren.

**Fraktion 1: 4b:** Ausb. 8.0 mg (6%), Schmp. 217°C (aus Methylenchlorid/*n*-Hexan, Zers.), DC (Toluol/Essigester, 30:1):  $R_f = 0.35$ ; Ehrlich-Reaktion: violett. — IR (KBr):  $\nu = 3360 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 2960 (w, CH), 1660 (s, CO), 1570 (m), 1230 (s), 1050 (m), 790 (m). — UV (Methylenchlorid):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 316 nm (5.36), 427 (4.92), 542 (4.48). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (23) [M<sup>+</sup> + 1], 352 (100) [M<sup>+</sup>], 279 (74) [M - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 251 (90), 250 (72), 206 (60) [M - 2CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (352.4) Ber. N 7.95 Gef. N 7.66  
Ber. 352.1423 Gef. 352.1424 (MS)

**Fraktion 2: 4c:** Ausb. 16.0 mg (12%), Schmp. 153°C (aus Methylchlorid/*n*-Hexan, Zers.), DC (Toluol/Essigester, 30:1):  $R_f = 0.09$ ; Ehrlich-Reaktion: violett. — IR (KBr):  $\nu = 3360 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 2960 (w, CH), 1705 (s, CO), 1250 (s), 1220 (s), 1030 (m), 765 (w). — UV (Methylenchlorid):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 318 (4.08), 436 (3.42), 492 (3.55). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (17) [ $M^+ + 1$ ], 352 (72) [ $M^+$ ], 279 (36) [ $M - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ], 206 (69) [ $M - 2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ], 205 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (352.4) Ber. N 7.95 Gef. N 7.65  
Ber. 352.1423 Gef. 352.1424 (MS)

**Weg B:** 50 mg (0.14 mmol) der Diolefine **3c/d** werden in 2 ml absol. Dimethylsulfoxid gelöst und zu einer stark gerührten Lösung aus 31 mg (0.28 mmol) frisch sublimiertem und gemörsertem Kalium-*tert*-butylat in 2 ml absol. Dimethylsulfoxid gegeben. Nach 15 min arbeitet man wie unter Weg A beschrieben auf.

**Fraktion 1: 4b,** Ausb. 4.9 mg (10%). — **Fraktion 2: 4c,** Ausb. 8.8 mg (18%).

**3,4,5,8,9,10-Hexahydro-4,9-dioxo-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (9a):** 2.0 g (5.2 mmol) **6a/b**<sup>1)</sup> werden in 100 ml absol. Xylol gelöst, mit 2 ml HMPT und 5.20 g (26.1 mmol) Magnesiumchlorid-Hexahydrat versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Der unlösliche Rest wird mehrmals gut mit Wasser gewaschen, abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält das Diketon als farblose Nadeln; Ausb. 1.16 g (93%), charakterisiert durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich<sup>1b)</sup>.

**5,10- und 5,8-Dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalene (3a/b):** Eine Lösung von 1.1 g (2.0 mmol) **9c**<sup>1b)</sup> in 20 ml absol. Toluol wird mit 2.2 g (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat bei Raumtemp. so lange gerührt, bis **9c** dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Die erhaltenen gelben Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 35–45%, charakterisiert durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich<sup>1b)</sup>.

**Pyrazino[2,1,6-cd:5,4,3-c'd']dipyrrolizin (10).** — **Weg A:** 1.1 g (2.0 mmol) **9c** werden in 45 ml absol. Toluol gelöst und mit 2.2 g (20 mmol) sublimiertem Kalium-*tert*-butylat 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Toluol/Benzin, 1:5). Man erhält kirschrote Kristalle; Ausb. 4.1 mg (1%), DC (Toluol/Benzin, 1:5):  $R_f = 0.43$ ; Ehrlich-Reaktion: blau, Fluoreszenz: gelb. Charakterisiert durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich<sup>12)</sup>. Gleichzeitig entsteht in stark wechselnden Ausbeuten **3a/b**.

**Weg B:** 208 mg (0.10 mmol) **3a/b** werden in 20 ml absol. Toluol gelöst und mit 1.1 g (10 mmol) sublimiertem Kalium-*tert*-butylat 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Toluol/Benzin, 1:5); Ausb. 2.0 mg (1%).

**10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (1a).** — **Weg A:** 40 mg (0.14 mmol) **3a/b** werden in der üblichen Weise pyrolysiert. Das Pyrolyserohr ist mit auf Quarzwolle aufgetragenem Platinoxid gefüllt, welche an beiden Enden durch Quarzstücke gehalten wird. Das Rohr führt direkt in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Die Reaktion wird bei 0.01 Torr so durchgeführt, daß zunächst der Pyrolyseteil auf 350°C vorgeheizt und anschließend das Edukt durch Erwärmen auf 130–140°C einsublimiert wird. **1a** ist vor allem in Lösung sehr oxidationsempfindlich; Ausb. 8.85 mg (23%), Schmp. 295°C (Zers.). DC (Toluol/Benzin, 1:5):  $R_f = 0.36$ ; Ehrlich-

Reaktion: schwach grünblau, Fluoreszenz: gelb. — IR (KBr): 2930  $\text{cm}^{-1}$  (m, CH), 2860 (w), 1610 (m, CC), 1355 (w), 1200 (m), 1050 (m), 790 (s). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 224 nm (4.19), 258 (4.02), 269 (4.14), 286 (4.11), 312 (4.04), 334 (3.63), 352 (3.52), 362 (3.56), 368 (3.54), 380 (3.61), 408 (3.71), 475 (3.84), 436 (3.86), 448 (3.82).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$  Ber. 206.0843 Gef. 206.0839 (MS)

**Weg B:** 100 mg (0.48 mmol) **3a/b** werden in 10 ml Toluol gelöst. Dann werden 542 mg (4.80 mmol) Kalium-*tert*-butylat und eine Spatelspitze Dibenzo[18]krone-6 hinzugegeben. Nach 15stdg. Rühren wird unter Argon filtriert, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Ölpumpenvak. eingedampft. Gereinigt wird durch Sublimation im Ölpumpenvak. bei 180°C; Ausb. 6.9 mg (7%).

**Weg C:** 100 mg **9c** (0.18 mmol) werden in 5 ml Toluol gelöst. Dann werden 407 mg (3.62 mmol) gemörsertes Kalium-*tert*-butylat und eine Spatelspitze Dibenzo[18]krone-6 hinzugegeben. Man läßt die Lösung bei Raumtemp. rühren, bis **9c** und **3a/b** dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar sind. Anschließend arbeitet man wie in Weg B beschrieben auf; Ausb. 2.2 mg (6%).

**Weg D:** 100 mg (0.18 mmol) **4c** werden in 5 ml Toluol gelöst. Nach Entfernen des Sauerstoffs mit Ultraschall werden zu der Lösung unter Argon 407 mg (3.62 mmol) gemörsertes Kalium-*tert*-butylat, 600 mg (1.81 mmol)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und eine Spatelspitze Dibenzo[18]krone-6 gegeben. Man läßt unter Argon bei Raumtemp. rühren, bis **9c** und **3a/b** dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar sind. Anschließend arbeitet man wie bei Weg B beschrieben auf; Ausb. 1.5 mg (4%).

**Vilsmeier-Formylierung von 1a:** Zu 2 ml absol. DMF werden bei 0°C 14.9 mg (0.19 mmol)  $\text{POCl}_3$  gegeben. Man läßt 1 h bei Raumtemp. rühren, kühlt erneut auf 0°C und gibt 10.0 mg (0.097 mmol) **1a** zu. Nachdem das Gemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt wurde, wird mit 2 N NaOH versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wird sechsmal mit Ether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Essigester/Benzin, 1:3).

**Fraktion 1: 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3-carbaldehyd (12a):** Ausb. 2.27 mg (20%), Schmp. 258°C (Ethanol), DC (Essigester/Benzin, 1:3):  $R_f = 0.20$ ; Ehrlich-Reaktion: graublau. — IR (KBr): 2960  $\text{cm}^{-1}$  (w, CH), 2920 (w, CH), 1660 (m, CO), 1615 (s, CC), 1260 (m), 795 (s). — UV (Methylenchlorid):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (4.47), 282 (4.53), 306 (4.74), 319 (4.77), 383 (4.02), 406 (4.11), 471 (4.27), 481 (4.25), 511 (4.08), 540 (3.93). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 10.63$  (s, 1H, Aldehyd), 9.46 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, 2-H), 8.39 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, 1-H), 8.30 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H, 6-H), 8.33–8.27 (m, 3H, 4,9,10-H), 8.21 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H, 7-H), 7.87 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H, 5-H), 7.81 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, 8-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 235 (18) [ $M^+ + 1$ ], 234 (100) [ $M^+$ ], 206 (20), 205 (64), 204 (48), 178 (29), 71 (50), 57 (87).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  (234.3) Ber. N 11.96 Gef. N 11.68  
Ber. 234.0793 Gef. 234.0792 (MS)

**Fraktion 2: 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3,5-dicarbaldehyd (12):** Ausb. 6.10 mg (40%), Schmp. 275°C (Ethanol), DC (Essigester/Benzin, 1:3):  $R_f = 0.09$ ; Ehrlich-Reaktion: graublau. — IR (KBr): 1660  $\text{cm}^{-1}$  (s, CO), 1610 (m, CC), 1535 (m), 1235 (m), 1070 (m), 800 (m), 760 (w). — UV (Methylenchlorid):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 289 nm (4.71), 324 (4.67), 382 (4.35), 407 (4.33), 483 (4.42), 507 (4.42), 515 (4.43), 528 (4.41). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 10.52$  (s, 1H, Aldehyd-H), 9.73 (d,  $J = 5.4$  Hz, 2H, 2,6-H), 8.70 (s, 1H, 4-H), 8.45 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H, 8,10-H), 8.37 (d,  $J = 5.4$  Hz, 2H, 1,7-H), 7.87 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1H, 9-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 263 (23)

[M<sup>+</sup> + 1], 262 (100) [M<sup>+</sup>], 234 (12) [M - CO], 233 (23), 205 (47), 178 (23).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (262.3) Ber. N 10.68 Gef. N 10.43  
Ber. 262.0742 Gef. 262.0744 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 42851-22-9 / 1b: 104313-07-7 / 1c: 104313-08-8 / 3a: 104830-53-7 / 3b: 62398-96-3 / 3c: 110472-12-3 / 3d: 104313-06-6 / 4a: 56751-94-1 / 4b: 110472-13-4 / 4c: 110472-14-5 / 5: 42399-60-0 / 6a: 62398-92-9 / 6b: 62398-93-0 / 6c: 104313-03-3 / 6d: 104313-04-4 / 7a: 110472-10-1 / 7b: 110472-11-2 / 8a: 104313-01-1 / 8b: 104313-02-2 / 9a: 56751-90-7 / 9c: 56751-93-0 / 10: 93884-43-6 / 12a: 110472-15-6 / 12b: 110472-16-7

<sup>1)</sup> Bezüglich früherer Mitteilungen soll gelten: a) 1. Mitteilung: W. Flitsch, H. Peeters, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1731; b) 2. Mitteilung: W. Flitsch, H. Peeters, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1461; *Chem. Ber.* **110** (1977) 273; c) 3. Mitteilung: W. Flitsch, H. Lerner, *Tetrahedron Lett.* **1974** 1677; W. Flitsch, H. Lerner, W. Zimmermann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2765; d) 4. Mitteilung: W. Flitsch, W. Schulden, *Synthesis* **1977** 414; e) 5. Mitteilung: W. Flitsch, W. Schulden, *Chem. Ber.* **114** (1981) 620.

- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> K. Rutkowski, *Dissertation*, Münster 1985. — <sup>2b)</sup> F.-J. Lüttig, geplante *Dissertation*, Münster, voraussichtlich 1987.
- <sup>3)</sup> Die in **2** angegebene Indizierung gilt auch für alle Diazaazapyren-Derivate.
- <sup>4)</sup> Ein Teil der Ergebnisse wurde in vorläufigen Veröffentlichungen beschrieben: W. Flitsch, K. Rutkowski, *Tetrahedron Lett.* **1985** 5425; W. Flitsch, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 153.
- <sup>5)</sup> W. Flitsch, F.-J. Lüttig, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, im Druck.
- <sup>6)</sup> A. Hajos in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/1d, S. 215ff, 317ff, Thieme, Stuttgart 1981. — E. Jaeger, J. H. Biel, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 740.
- <sup>7)</sup> Die Ausbeute wird in ungewöhnlichem Maß durch die Reaktionstemperatur bestimmt. Schon bei wenig höheren Temperaturen entstehen fast ausschließlich undefinierte Produkte.
- <sup>8)</sup> T. Satoh, N. Mitsuo, M. Nishiki, K. Nauba, S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1981**, 1029.
- <sup>9)</sup> E. Vogel, in *Current Trends in Organic Synthesis* (H. Nozaki, Ed.), S. 379, Pergamon Press, Oxford 1983.
- <sup>10)</sup> D. Martin, H. G. Hauthal, *Dimethylsulfoxid*, S. 345, Akademie-Verlag, Berlin 1971.
- <sup>11)</sup> Y. Tsuda, Y. Sakai, *Synthesis* **1981**, 119.
- <sup>12)</sup> D. Leaver, D. Skinner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 821. Wir danken Herrn Dr. Leaver für eine Probe der Verbindung **5**.
- <sup>13)</sup> V. Boekelheide, W. H. Saunders jr., R. J. Windgasse, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1459.
- <sup>14)</sup> C. Jutz, E. Schweiger, *Synthesis* **1974** 193.
- <sup>15)</sup> W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 394.

[143/87]