

# *O*-(Alkylidenpropandinitril)- und *O*-(Alkylidencyanamid)tropolonate, Tautomerie und intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen

Klaus Hartke<sup>\*a</sup>, Wolfgang F. Richter<sup>a</sup>, Werner Massa<sup>\*b</sup> und Gerhard Baum<sup>b</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 14. Oktober 1988

**Keywords:** *O*-Alkenyltropolonates / Tautomerism / Diels-Alder reactions / (Alkenyloxymethylene)propanedinitrile derivatives / (Alkenyloxymethylene)cyanamide derivatives

Die Umsetzung von Tropolonen mit (1-Chloralkyliden)propandinitrilen **5** oder *N*-Cyanbenzimidoylchlorid (**6a**) liefert die *O*-(Alkylidenpropandinitril)- oder *O*-(Benzylidencyanamid)tropolonate **10** bzw. **12**. Sie zeigen eine schnelle Wanderung des *O*-Substituenten zwischen beiden Sauerstoffatomen. Beim Erwärmen liefern **10** und **12** die intramolekularen Diels-Alder-Addukte **13** und **14**, deren Struktur am Beispiel von **13c** durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt wurde. Bei den *S*-(Alkylidenpropandinitril)thiotropolonaten **18**, **21** und **24** ist der thermische Ringschluß wenig begünstigt. Das aus **24a** erhaltene Diels-Alder-Addukt **25** lagert sich photochemisch in **26** um.

## *O*-(Alkylidenpropanedinitrile)- and *O*-(Alkylidencyanamide)tropolonates, Tautomerism and Intramolecular Diels-Alder Reactions

Reaction of tropolones with (1-chloroalkylidene)propanedinitriles **5** or *N*-cyanobenzimidoyl chloride (**6a**) leads to *O*-(alkylidenpropanedinitrile)- or *O*-(benzylidencyanamide)tropolonates **10** and **12**, respectively. Both show a rapid migration of the *O*-substituents between the oxygen atoms. Heating **10** and **12** transforms them into the intramolecular Diels-Alder adducts **13** and **14**. The structure of **13c** has been elucidated by X-ray analysis. In the series of the *S*-(alkylidenpropanedinitrile)thiotropolonates **18**, **21**, and **24** the thermal cyclization is less favoured. The Diels-Alder adduct **25**, obtained from **24a**, isomerizes photochemically to **26**.

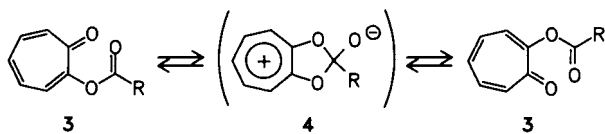
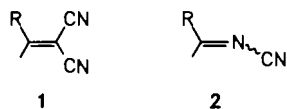
## Synthesen

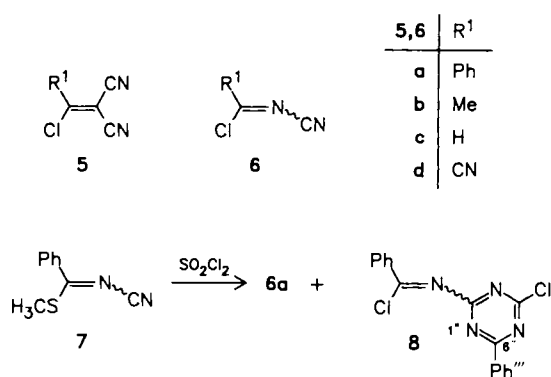
Die zur Herstellung der *O*-(Alkylidenpropandinitril)tropolonate benötigten (1-Chloralkyliden)propandinitrile **5** sind bekannt<sup>9-11</sup>, nicht hingegen die *N*-Cyanimidoylchloride **6**. Bisher wurden nur *N*-Alkyl- oder *N*-Arylimidoylchloride beschrieben<sup>12</sup>; Versuche zur Synthese von **6b** aus *N*-Cyanacetamid und PCl<sub>5</sub> lieferten nur polymere Produkte<sup>13</sup>. In Anlehnung an die Darstellung von **5b**<sup>10</sup> aus [1-(Methylthio)ethyliden]propandinitril konnten wir Methyl-*N*-(cyan)thiobenzimidat (**7**) mit Sulfurylchlorid zu **6a** chlorieren.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **6a** zeigt bei Raumtemperatur nur sechs scharfe Signale. Daher erfolgt entweder schnelle *E/Z*-Isomerisierung, oder es liegt nur das thermodynamisch stabilere Isomere in meßbarer Konzentration vor. Als Nebenprodukt isolierten wir ein Dimeres, dem nach analytischen und spektroskopischen Daten die Triazinstruktur **8** zukommen sollte. Charakteristisch ist das Fehlen einer Nitril-Absorption im IR-Spektrum und das Vorliegen von zwei magnetisch nicht äquivalenten Phenylringen laut NMR-Spektren. Der Bildungsweg von **8** ist ungeklärt. Weder vierstündiges Erhitzen von reinem **6a** in siedendem Toluol noch eine Behandlung von **6a** oder **7** mit HCl-Gas in Dichlormethan bei Raumtemperatur führte zu **8**. Die Darstellung von **6b** oder **6c** ist uns trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen.

Die Umsetzung der Tropolone **9** mit den (1-Chloralkyliden)propandinitrilen **5** in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase liefert die Tropolonate **10** in Ausbeuten <15%. Wesentlich befriedigender verläuft die Reaktion unter Zusatz katalytischer Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)

Wie man heute weiß, können außer dem Wasserstoff auch viele andere Atome oder Atomgruppen zwischen zwei benachbarten Bindungszentren schnell hin- und herpendeln. Daher wurde der Begriff der klassischen prototropen Tautomerie erheblich erweitert; je nach wandernder Gruppe unterscheidet man neuerdings zwischen metallotropen, acylotropen, silylotropen und anderen Tautomerien<sup>1</sup>. Wir haben in vorangegangenen Publikationen die acylotrope Tautomerie bei 1,3-Diketonen<sup>2</sup> und 1,5-Diacylcyclopentadienen<sup>3</sup> sowie die 1,3(N → N)-Wanderung verschiedener Heterosubstituenten bei Amidinen<sup>4</sup> untersucht. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer möglichen Tautomerie von Alkylidenpropandinitril- und Alkylidencyanamid-Gruppen (**1** bzw. **2**), die als acylanalog gelten<sup>5</sup>. Der Dicyanmethyl- sowie der Cyaniminorest ersetzen formal den Carbonylsauerstoff. Als Träger für beide Gruppen wurden zunächst Tropolone ausgewählt, da hier die geometrischen und elektronischen Gegebenheiten für eine acylotrope Tautomerie im Sinne von **3** ⇌ **4** ⇌ **3** besonders günstig sind<sup>6</sup>. Unabhängig von unseren Untersuchungen<sup>7</sup> hat sich kürzlich auch die Arbeitsgruppe von Minkin, Olekhnovich und Zhdanov<sup>8</sup> mit der entarteten Umlagerung von *O*-Imidoyltropolonaten beschäftigt. *N*-Cyan-Derivate wie **2** wurden dabei aber nicht eingesetzt.

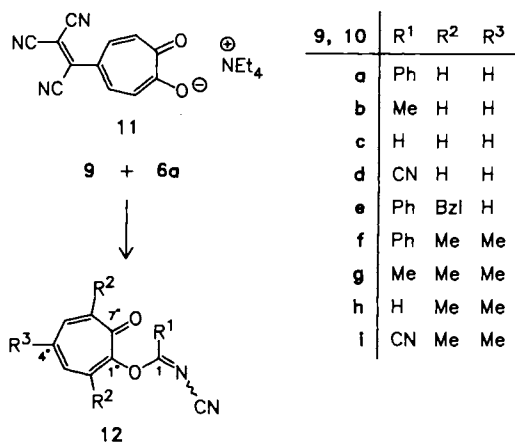
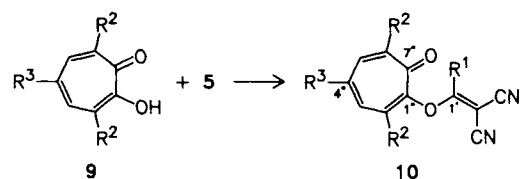




oder mit dem Thalliumsalz<sup>14)</sup> der eingesetzten Tropolone. Die zuletzt genannte Methode ist bei **5b–d** erforderlich, da diese durch  $\text{NEt}_3/\text{DMAP}$  zersetzt werden. Aber selbst über das Thalliumsalz waren **10d** und **10i** nur in Ausbeuten um 15% erhältlich.

Bei der Synthese von **10d** ließ sich noch ein zweites Produkt als Tetraethylammoniumsalz isolieren, dem nach analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur **11** zukommen sollte. **11** bildet dunkle, metallisch glänzende Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe lösen. Auf Zugabe von Säuren erfolgt Protonierung unter Farbaufhellung nach gelb. Für eine Substitution an C-5 spricht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit einem AA'BB'-System für die Siebenring-Protonen und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit zwei Dubletts und zwei Singulets für die Siebenring-Kohlenstoffe.

Die Tropolonate **12** sind auf analogen Wegen wie **10** aus den Tropolonen **9** und dem *N*-Cyanimidoylchlorid **6a** in Gegenwart von  $\text{NEt}_3/\text{DMAP}$  darstellbar.



9, 10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	Ph	H	H
b	Me	H	H
c	H	H	H
d	CN	H	H
e	Ph	Bzl	H
f	Ph	Me	Me
g	Me	Me	Me
h	H	Me	Me
i	CN	Me	Me

12	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	Ph	H	H
b	Ph	Me	Me

## Diskussion der NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der im Siebenring unsubstituierten Tropolonate **10a–d** und **12a** kommen die Siebenring-Protonen als komplexe Multipletts zur Resonanz, die mit den uns verfügbaren Methoden nicht analysierbar sind. Die gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (25 MHz) zeigen für die Siebenring-Kohlenstoffe jeweils drei Dubletts und ein Singulett, d. h. C-1'' und C-7'', C-2'' und C-6'' sowie C-3'' und C-5'' sind isochron. Dies deutet auf eine bei Raumtemperatur schnelle Wanderung des *O*-Substituenten im Sinne von **3**  $\rightleftharpoons$  **4**  $\rightleftharpoons$  **3** hin. Eine Differenzierung zwischen den Signalen von C-2''/6'' und C-3''/5'' ist nicht ohne weiteres möglich, da die Unterschiede im Fernkopplungsmuster für eine Identifizierung zu gering sind. In Anlehnung an <sup>13</sup>C-NMR-Daten für Tropolonacetat und Tropolonbenzoat und ihre 2'',4'',7''-Trideuterioverbindungen<sup>15)</sup> haben wir das Signal bei tieferem Feld C-3''/5'' zugeordnet.

Da der Tropolonrest in **10a–d** und **12a** gleich ist, hängt die Wanderungsgeschwindigkeit bei Vernachlässigung sterischer Faktoren im wesentlichen von der Elektrophilie von C-1' ab. Dies kommt rein qualitativ auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (25 MHz) bei Raumtemperatur zum Ausdruck. C-1''/7'' werden für **10b–d** bereits als scharfes Singulett, für **10a** als breites Singulett und für **12a** als ein sich kaum vom Grundrauschen abhebender Linienzug registriert. Bei 100°C ergibt auch C-1''/7'' in **12a** ein scharfes Singulett.

Zur Vereinfachung der NMR-Spektren haben wir in **10e–i** und **12b** Indikatorgruppen eingeführt, und zwar in **10e** benzyliche Methylengruppen an C-2'' und C-6'' sowie in **10f–i** und **12b** Methylgruppen an C-2'', C-4'' und C-6''. Durch die Alkylsubstitution des Tropolonringes wird die Wanderungsgeschwindigkeit der *O*-Substituenten stark erhöht, was den erwünschten Effekt einer leichteren Auswertbarkeit wieder zunichte macht.

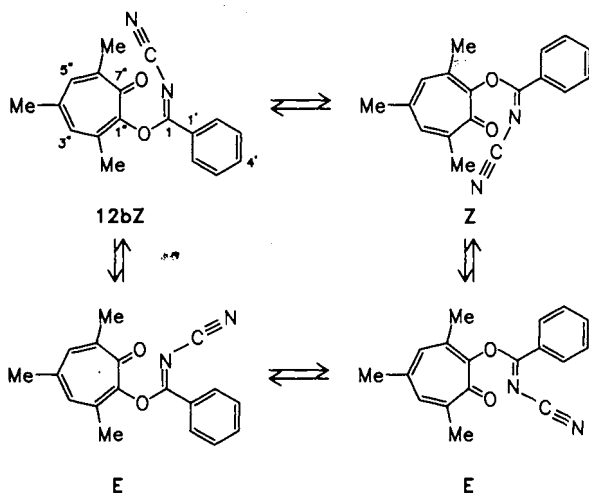
**10e** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bei 3.97 ppm für beide Benzylgruppen, das beim Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  zu einem AB-System (die beiden äußeren Peaks sind gerade erkennbar) verbreitert wird. Dies deutet nicht auf ein Einfrieren der tautomeren Wanderung des Benzylidenpropandinitrilrestes, sondern auf eine beginnende Diastereotopie der Benzylprotonen hin. Letztere geht vermutlich darauf zurück, daß der über oder unter dem Siebenring stehende Benzylidenpropandinitrilrest nur noch durch langsame Rotation die Seiten wechselt und somit Ober- und Unterseite des Siebenringes nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Eine Diastereotopie der Benzylprotonen in *O*-Acylderivaten des 3,7-Dibenzyltropolons wurde auch von Minkin et al.<sup>6c,6d)</sup> beobachtet.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 MHz) der Tropolonate **10f–i** und **12b** ergeben die Methylgruppen an C-2'' und C-6'' ein Singulett um 2.35 ppm, die Siebenringprotonen 3''-H und 5''-H ein Singulett um 7.1 ppm. Bei **10f–i** führt selbst ein Abkühlen auf  $-100^\circ\text{C}$  zu keiner nennenswerten Signalverbreiterung, so daß die tautomere Wanderung der Alkylidenpropandinitrilreste selbst bei dieser Temperatur noch schnell erfolgt. Wegen der vielen Fehlerquellen, die

Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen mit sich bringen, haben wir die kinetischen Studien abgebrochen. Geeignete Verbindungen sind vermutlich Tropolone mit elektronenziehenden Substituenten an C-3, C-5 und C-7 des Tropolonringes, die die Wanderungsgeschwindigkeit unserer Reste verlangsamen und somit kinetische Analysen bei höherer Temperatur ermöglichen. Die schnellere Wanderung der Alkyldenpropandinitrilreste in den Trimethyltropolonaten führt auch zu einem schnellen Austausch der Nitrilgruppen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (25 MHz) von **10f-i** bei Raumtemperatur erscheint nur noch ein scharfes Singulett für beide Nitrilkohlenstoffe. Demgegenüber zeigt **10a** noch zwei scharfe Singulets, **10b-d** mehr oder weniger verbreiterte Signale. Der Austausch der Nitrilgruppen erfolgt vermutlich durch Rotation auf der Stufe des Zwischenprodukts **4** und ist daher ein Hinweis auf einen ionischen Mechanismus für die Wanderung der acylanalogen Alkyldenpropandinitrilreste. Für die acylotrope Tautomerie in O-Acetyltropolonaten wurde dagegen jüngst ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen<sup>16)</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **12b** zeichnet sich durch eine besonders auffällige Temperaturabhängigkeit aus, und zwar über den relativ großen Bereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$ . Diese Veränderungen betreffen sowohl den Aromatenbereich, der in Abb. 1 wiedergegeben ist, als auch den Methylgruppenbereich. Sie lassen sich folgenden kinetischen Prozessen zuordnen:

- Tautomere Wanderung der Cyaniminogruppe in *Z*-Isomeren.
- Tautomere Wanderung der Cyaniminogruppe in *E*-Isomeren.
- *E/Z*-Isomerisierung der Cyaniminogruppe.



Laut Signalintegration liegen bei  $-80^\circ\text{C}$  ca. 80% *E*-Isomeres und ca. 20% *Z*-Isomeres vor. Die Signalzuordnung folgt aus Modellbetrachtungen mit Hilfe des Anisotropiekegels der Cyangruppe<sup>17)</sup>: In Verlängerung der CN-Dreifachbindung kommt es zu einer Abschirmung, senkrecht zur Bindungsachse zu einer Entschirmung. Bei **12bE** befinden sich die Phenylprotonen im entschirmten Bereich, bei **12bZ** die Substituenten am Siebenring. Für das Spektrum von  $-100^\circ\text{C}$  ergibt sich somit die Zuordnung in Tab. 1.

Tab. 1. Chemische Verschiebung der Wasserstoffe von **12bZ** und **12bE** bei  $-100^\circ\text{C}$  in ppm; Lösungsmittel  $[\text{D}_8]\text{THF}$

<b>12b</b>	3''-H	5''-H	3'/5'-H	4'-H	2'/6'-H	4''-CH <sub>3</sub>	6''-CH <sub>3</sub>	2''-CH <sub>3</sub>
<b>Z</b>	7.44 br		7.58	7.75	8.11	2.44		2.38
<b>E</b>	7.15	7.64	7.71	7.86	8.28	2.42	2.25	2.33

Wie die gemeinsamen Signale von 3''-H und 5''-H zeigen, wandert die Cyaniminogruppe des *Z*-Isomeren bereits bei  $-100^\circ\text{C}$  schnell. Im *E*-Isomeren findet bei dieser Temperatur noch keine Wanderung statt. Erst bei  $-60^\circ\text{C}$  kommt

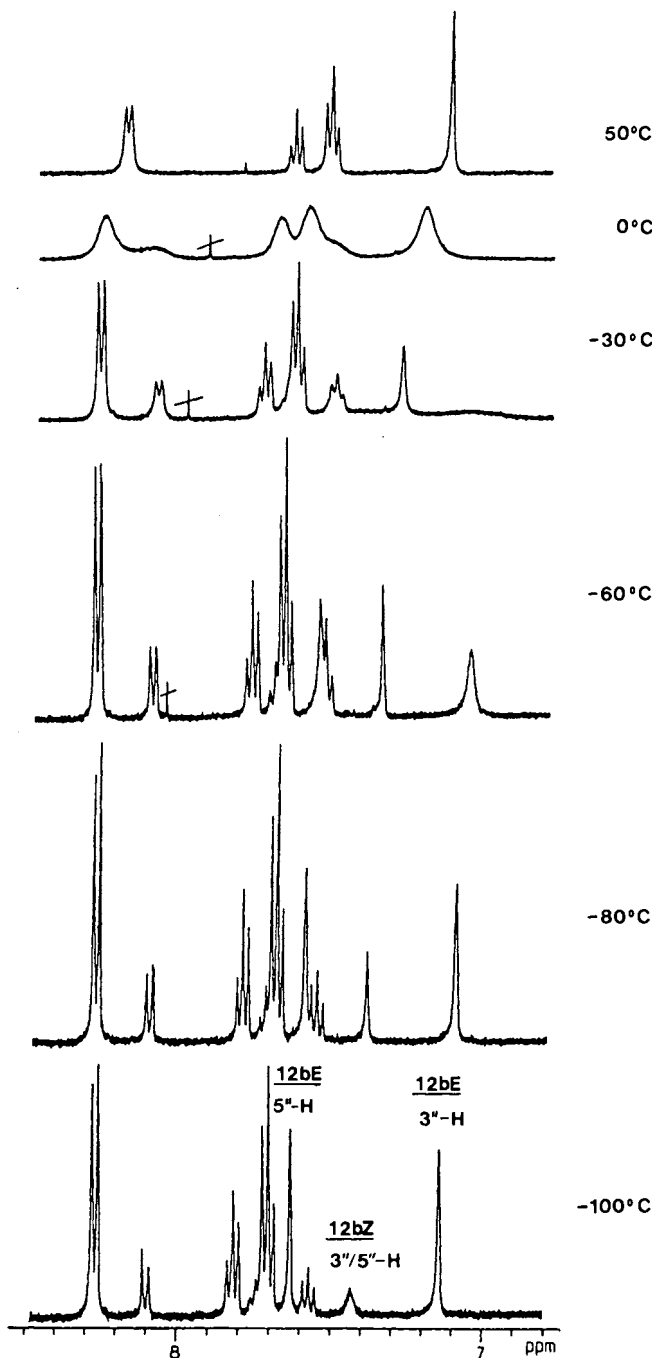
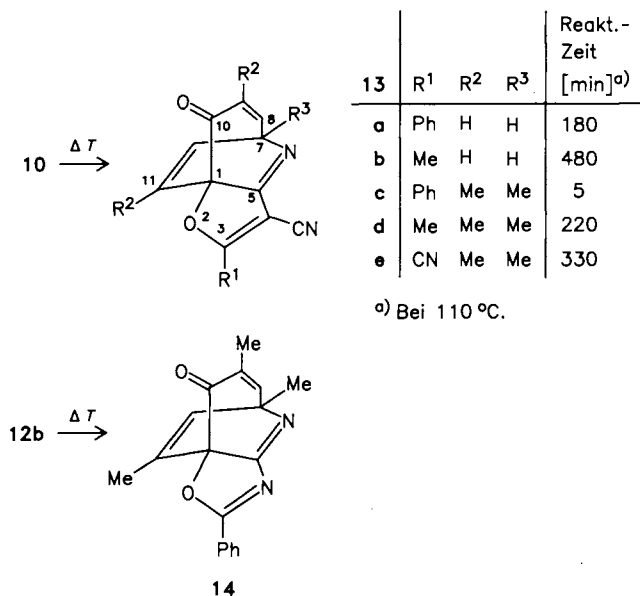


Abb. 1. Ausschnitte aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von **12b** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei unterschiedlichen Temperaturen

es hier zu einer deutlichen, austauschbedingten Verbreiterung der Signale. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  deutet sich die *E/Z*-Isomerisierung an, die bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu einem undeutlichen Spektrum über den ganzen Aromatenbereich führt und bei  $50^{\circ}\text{C}$  zu einem schnellen Prozeß geworden ist.

### Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen

Bei kurzzeitigem Erhitzen des *O*-(Alkyldenpropandinitril)tropolonates **10f** in siedendem Toluol entsteht in quantitativer Ausbeute ein Isomeres, das nach der Röntgenstrukturanalyse **13c** ist (Strukturdiskussion am Ende des theoretischen Teils). Danach handelt es sich um eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zwischen einer der Cyangruppen als  $2\pi$ -Komponente und dem Tropolonring als  $4\pi$ -Komponente an C-1'' und C-4''. Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion des Tropolon-Systems<sup>18</sup>; von Tropon wurden erste Beispiele kürzlich beschrieben<sup>19</sup>.

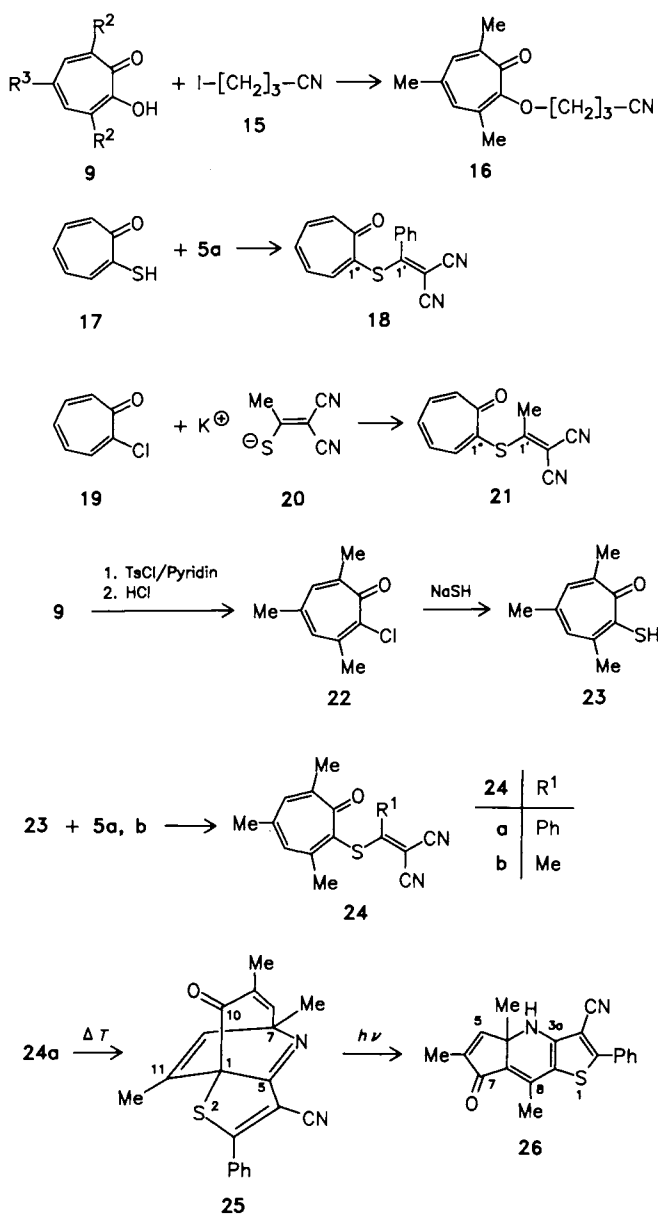


Auch andere *O*-(Alkyldenpropandinitril)tropolonate **10** zeigen eine vergleichbare Reaktion; die Bedingungen hierfür sind jedoch recht unterschiedlich, wie aus den bei Formel **13** aufgeführten Reaktionszeiten hervorgeht. Hierzu wurden alle Vertreter von **10** solange in Toluol erhitzt, bis Proben im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale der Ausgangsverbindungen mehr aufwiesen. Bei **10c** und **10d** erfolgt Zersetzung vor einer möglichen Cycloaddition, bei **10h** ist nach 480 min neben Zersetzungsprodukten auch Diels-Alder-Addukt zu erkennen, das sich chromatographisch jedoch nicht abtrennen ließ. **10e** stand für diese Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung. Offensichtlich wird die Diels-Alder-Reaktion durch Methylgruppen im Tropolonring und sterisch anspruchsvolle  $\text{R}^1$ -Substituenten im Propandinitril-Teil beschleunigt. Die Methylgruppen erhöhen als Elektronendonatoren die Energie von HOMO und LUMO des Diens<sup>20</sup>. Zugleich begünstigen sie durch ihre Raumerfüllung in Verbindung mit den  $\text{R}^1$ -Substituenten Konformationen von **10** mit einer Nitrilgruppe in geometrisch optimaler Position

über dem Siebenring. Beides sollte zu einer Beschleunigung der Cycloaddition führen, falls es sich um einen Typ mit „normalem Elektronenbedarf“ handelt.

Von den *O*-(Alkyldicyanamid)tropolonaten **12** gibt nur **12b** ein intramolekulares Diels-Alder-Addukt der Struktur **14**. In siedendem Toluol ist die Reaktion nach 160 min beendet. **12a** zersetzte sich bei entsprechenden Cyclisierungsversuchen. Die NMR-Spektren der Cycloaddukte **13a–e** und **14** ähneln sich sehr stark. Die Signalzuordnung wurde durch Entkopplungsexperimente und über heteroskalarkorrelierte 2D-NMR-Aufnahmen abgesichert (vgl. Exp. Teil).

Voraussetzung für die intramolekulare Cycloaddition einer Nitrilgruppe an den Tropolonring ist offenbar deren Konjugation mit einer Doppelbindung. Das aus 3,5,7-Trimethyltropolon (**9g**) und 4-Iodbutannitril (**15**) leicht erhältliche *O*-(3-Cyanpropyl)tropolonat **16** konnte selbst nach dreistündigem Erhitzen in siedendem *o*-Dichlorbenzol (Sdp.  $180.5^{\circ}\text{C}$ ) unverändert zurückgewonnen werden. Dabei ist ungeklärt, ob die Cycloaddition durch die Konjugation sowohl sterisch als auch elektronisch gefördert wird.



Das Thiotropolonat **18** ist aus 2-Mercapto-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**17**)<sup>21</sup> mit **5a**/NEt<sub>3</sub>/DMAP darstellbar, das Thiotropolonat **21** aus 2-Chlor-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**19**) und dem Kaliumsalz **20** des (1-Mercaptoethyliden)propandinitrils<sup>22</sup>. Beide liegen ausschließlich als *S*-Alkylprodukte vor mit einem Signal für C-7" bei 181.4 bzw. 182.1 ppm, das zweifelsfrei einem Carbonylkohlenstoff zuzuordnen ist. Nach eigenen Erfahrungen zeigt der Thiocarbonylkohlenstoff in *S*-(Alkyl)dithiotropolonaten eine chemische Verschiebung um 203 ppm. Ob eine nichtentartete Tautomerie der Alkylidenpropandinitrilgruppe stattfindet, ist nicht feststellbar, zumal die geminalen Cyangruppen als getrennte scharfe Singulets registriert werden. Andererseits sollten die *O*-(Alkylidenpropandinitril)-Isomere zu **18** und **21** um mehrere kcal/mol energiereicher sein als **18** und **21**, so daß sie im NMR-Spektrum ohnehin nicht durch eigene Signale sichtbar wären. Überraschenderweise unterliegt weder **21** noch **18** thermisch einer intramolekularen Cycloaddition. Bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem Toluol sind Zersetzungen schneller als die erwartete Diels-Alder-Reaktion.

Um diese überraschende Beobachtung weiter zu klären, haben wir noch die **18** und **21** entsprechenden Trimethylthiotropolonate **24a, b** aus 2-Mercapto-3,5,7-trimethyltropion (**23**) hergestellt. Letzteres ist seinerseits aus 3,5,7-Trimethyltropolon (**9g**) über das Tosylat und 2-Chlor-3,5,7-trimethyltropion (**22**) mit Natriumhydrogensulfid in Anlehnung an Lit.<sup>23</sup> zugänglich. Auch bei **24a, b** gelten hinsichtlich der Tautomerie der *O*-Alkylidenpropandinitrilgruppe ähnliche Überlegungen wie bei **18** und **21**, nur sollte die Geschwindigkeit der Wanderung infolge der Methylsubstituenten im Siebenring erhöht sein (siehe auch die schnellere Tautomerie von **9f–i** im Vergleich zu **9a–d**). Einen Hinweis auf diesen Prozeß geben die auffallend breiten Signale der beiden Cyan-Kohlenstoffe von **24b** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (25 MHz), deren Form auf einen Austauschprozeß hindeutet. Dieser kann unseres Erachtens nur durch Rotation in der Zwischenstufe **4** erfolgen. Infolge der langsameren Tautomerie bei **24a** im Vergleich zu **24b** zeigt **24a** noch beide Nitrilsignale als scharfe Singulets. Wie schon erwähnt, machten wir ähnliche Beobachtungen bei **9a–i**.

Bei 40minütigem Erhitzen von **24a** in siedendem Toluol erhält man das Diels-Alder-Addukt **25** in 75proz. Ausbeute. **24b** wurde dagegen nicht auf eine mögliche Cyclisierung hin untersucht. Vergleicht man die Geschwindigkeit der Cycloaddition von **9f** und **24a**, so wird diese durch die Schwefelsubstitution deutlich verringert. Dies ist vermutlich in erster Linie eine Folge der veränderten Geometrie durch die größeren Bindungslängen der beiden C–S-Bindungen.

Das gelbe Cycloaddukt **25** ist auffallend lichtempfindlich. Die Festsubstanz oder Lösungen von **25** verfärben sich beim Stehenlassen im Tageslicht nach Orangerot. Die präparative Durchführung dieser Photoreaktion ergab in 56proz. Ausbeute eine isomere Verbindung, für die wir auf Grund der spektroskopischen Daten die Struktur **26** vorschlagen. Formal entsteht **26** durch eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung der Carbonylgruppe von C-1 nach C-12, gefolgt von einer anschließenden [1,5]-sigmatropen H-Wanderung von C-12 nach N-6. Vergleichbare photochemische Isomerisierungen

von Diels-Alder-Produkten des Tropolons und verwandter Verbindungen durch [1,3]- und teilweise auch [3,3]-sigmatrope Prozesse sind beschrieben<sup>24</sup>. Die analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. Exp. Teil) stehen mit **26** im Einklang.

### Kristallstruktur von **13c**

Die Struktur des Diels-Alder-Addukts **13c** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt (s. Exp. Teil). Wie Abb. 2 zeigt, wird der Tropolon-Ring durch die Überbrückung von C1 nach C7 infolge der intramolekularen Cycloaddition in eine Wannenkonformation gebracht. Praktisch senkrecht zum „Wannenboden“ steht die Fünfringeinheit (C1, O2, C3, C4, C5), die einschließlich der peripheren Substituenten (C41, N41, N6, C7, C31) in guter Näherung planar ist [maximale Abweichung von einer besten Ebene 10.6(4) pm]. Der Phenylrest an C3 ist gegen diese Ebene um 29.5° geneigt. Wie die Torsionswinkel C4, C3, C31, C36 von 27.2(4)° bzw. O2, C3, C31, C32 von 24.1(3)° zeigen, liegt im wesentlichen

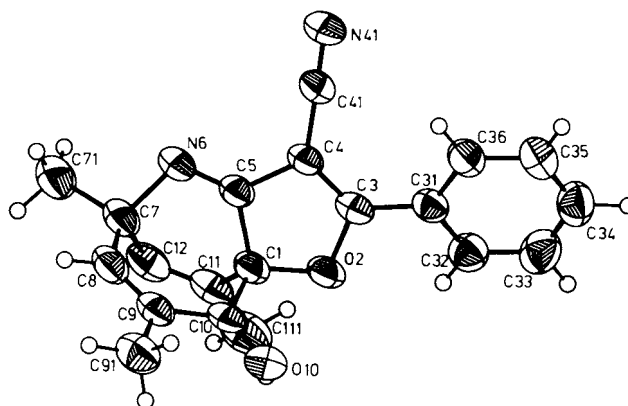


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung<sup>25</sup> eines Moleküls von **13c** im Kristall mit Atomnumerierung. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome mit willkürlichen Radien

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **13c**

C1–O2	143.8(2)	O2–C1–C5	105.5(2)
C1–C5	151.2(2)	C10–C1–C11	107.5(2)
C1–C10	153.8(2)	C1–O2–C3	108.2(2)
C1–C11	152.4(2)	O2–C3–C4	112.7(2)
O2–C3	137.3(2)	C3–C4–C41	126.8(2)
C3–C31	145.2(2)	C3–C4–C5	108.7(2)
C3–C4	135.0(2)	C4–C5–C1	104.4(2)
C4–C41	142.4(2)	C4–C5–N6	131.0(2)
C41–N41	114.4(2)	C1–C5–N6	124.3(2)
C4–C5	145.7(2)	C5–N6–C7	111.3(2)
C5–N6	125.8(2)	N6–C7–C8	107.3(2)
N6–C7	152.1(2)	N6–C7–C12	108.9(2)
C7–C8	151.5(2)	C8–C7–C12	109.3(2)
C8–C9	133.2(3)	C7–C8–C9	127.5(3)
C9–C10	147.2(3)	C8–C9–C10	122.1(2)
C10–O10	120.8(2)	C9–C10–C1	118.2(2)
		C1–C10–O10	119.7(2)
		C1–C11–C12	112.2(2)
		C11–C12–C7	121.0(3)

eine Verdrehung um die C3–C31-Achse vor. Bei den Bindungslängen (Tab. 2) fällt auf, daß der Abstand C5–N6 reinem Doppelbindungscharakter entspricht, obwohl sich in den anderen Bindungen der planaren Fünfringeneinheit Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen anzeigt.

Entsprechend der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c liegen im Kristall beide Enantiomere nebeneinander vor.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Geräte T 60 (Meßtemperatur 37°C) und XL 100 (25°C) der Fa. Varian sowie JNM-FX 100 (25°C) und JNM-GX 400 (25°C) der Fa. Jeol. – Massenspektren: Gerät Vacuum Generators 70-70. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux.

*N*-Cyanbenzimidoylchlorid (**6a**): Zu einer Lösung von 2.70 g (20 mmol) Sulfurylchlorid in 10 ml Chloroform tropft man in 30 min 1.76 g (10 mmol) Methyl-*N*-(cyan)thio benzimidat (**7**)<sup>26</sup> in 20 ml Chloroform und läßt weitere 2 h rühren. Das nach Eindampfen i. Vak. erhaltene gelbe Öl wird im Kugelrohr bei 110°C/0.2 Torr destilliert: 1.05 g (64%) farbloser Feststoff mit Schmp. 81°C. – IR (KBr): 2205 cm<sup>-1</sup>, 1605, 1585, 1565, 1020, 780, 685, 630. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 164 (80, M<sup>+</sup>), 129 (100, M<sup>+</sup> – Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.3–7.9 (m, 3H, 3'-, 4'-, 5'-H), 8.0–8.3 (m, 2H, 2'-, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 111.0 (CN), 129.1 (C-3', -5'), 130.5 (C-2', -6'), 132.1 (C-1'), 136.0 (C-4'), 166.5 (C-1).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>2</sub> (164.6) Ber. C 58.38 H 3.06 Cl 21.54 N 17.02  
Gef. C 58.32 H 3.32 Cl 21.35 N 16.76

*N*-(4-Chlor-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)benzimidoylchlorid (**8**): Der Rückstand der Kugelrohrdestillation von **6a** wird mit siedendem Cyclohexan extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft und in einer Sublimationsapparatur destilliert. Bei 100°C/0.1 Torr gehen weitere 60 mg **6a** über; bei 145°C/0.1 Torr erhält man 0.18 g (11%) farblose Kristalle mit Schmp. 138–140°C. – IR (KBr): 1675 cm<sup>-1</sup>, 1525, 1490, 1445, 1360, 1255, 1220. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 328 (0.4), 293 (11), 129 (11), 91 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.3–7.7 (m, 6H, 3'-, 5'-, 4'-, 3''-, 5''-, 4''-H), 8.0–8.3 (m, 2H, 2'-, 6'-H), 8.35–8.6 (m, 2H, 2''-, 6''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 MHz):  $\delta$  = 128.6 und 128.8 (C-3', -5', C-3''-, -5''-), 129.5 und 129.8 (C-2', -6', C-2''-, -6''-), 133.5 (C-1' oder C-1''-), 133.7 (C-4' oder C-4''-), 133.8 (C-4' oder C-4''-, C-1' oder C-1''-), 150.5 (C-1 oder C-6''), 172.3 und 172.4 (C-2', -4''), 174.8 (C-1 oder C-6'').

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (329.4) Ber. C 58.38 H 3.06 N 17.02  
Gef. C 58.17 H 3.26 N 16.74

[ $\alpha$ -(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)benzyliden]propandinitril (**10a**)

1. Zu einer Lösung von 0.75 g (4.0 mmol) **5a**<sup>9</sup> und 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin in 100 ml Benzol gibt man 0.49 g (4.0 mmol) Tropolon und erhitzt 6 h unter Rückfluß. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, zweimal mit 2 N HCl und einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit CaSO<sub>4</sub> dampft man i. Vak. ein und kristallisiert aus Toluol um: 0.14 g (13%) fast farblose Kristalle mit Zers.-P. 172°C.

2. Zu 1.51 g (8.0 mmol) **5a**<sup>9</sup> in 100 ml Ether gibt man 2.60 g (8.0 mmol) Thallium(I)-tropolonat<sup>14</sup> und läßt 2 d rühren. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, das Gemisch filtriert und der Filterkuchen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Die Filtrate werden vereinigt, i. Vak. eingedampft, und der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert: 0.59 g (27%) fast farblose Kristalle, die mit dem Produkt nach 1. identisch sind.

3. Zu einer Lösung von 1.22 g (10 mmol) Tropolon und 1.88 g (10 mmol) **5a**<sup>9</sup> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.01 g (10 mmol) Triethylamin und 0.12 g (1 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man läßt weitere 15 min rühren und schüttelt zweimal mit 2 N HCl und einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Nach Trocknen mit CaSO<sub>4</sub> wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert: 2.02 g (74%) fast farblose Kristalle, die mit dem Produkt nach Methode 1. identisch sind. – IR (KBr): 2230 cm<sup>-1</sup>, 1625, 1580, 1570, 1560, 1160, 775, 730, 695. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 274 (40, M<sup>+</sup>), 105 (100, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.2–7.7 (m, Tropolon-H und Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 69.8 (C-2), 111.3 und 113.0 (CN), 128.6 (C-3''-, -5''-), 129.0 (C-1''-), 129.1 (C-2''-, -6''-), 133.1 (C-2''-, -6''-, C-4''-), 134.2 (C-4''-), 134.6 (C-3''-, -5''-), 168.2 (br, C-1''-, -7''-), 181.4 (C-1'').

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (274.3) Ber. C 74.44 H 3.67 N 10.21  
Gef. C 74.27 H 3.72 N 10.15

[1-(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)ethyliden]propandinitril (**10b**): Zu einer Suspension von 1.63 g (5.0 mmol) Thallium(I)-tropolonat<sup>14</sup> in 20 ml Toluol tropft man 0.63 g (5.0 mmol) **5b**<sup>10</sup> in 3 ml Toluol und läßt 4.5 h bei 65°C rühren. Der Ansatz wird filtriert, der Filterkuchen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, die vereinigten Filtrate werden eingedampft, und der Rückstand wird aus Toluol mit Aktivkohle umkristallisiert: 0.70 g (66%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 127°C. – IR (KBr): 2230 cm<sup>-1</sup>, 1630, 1580, 1310, 1250, 1225, 1125, 785. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.35 (m, 5H, Tropolon-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.4 (CH<sub>3</sub>), 68.8 (C-2), 110.5 und 112.2 (br, CN), 133.6 (C-2''-, -6''-), 134.6 (C-3''-, -5''-), 135.1 (C-4''-), 168.1 (C-1''-, -7''-), 184.6 (C-1'').

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (212.2) Ber. C 67.92 H 3.79 N 13.20  
Gef. C 67.94 H 3.83 N 13.21  
Molmasse 212 (MS)

[1-(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)methylen]propandinitril (**10c**): Zu einer Suspension von 1.63 g (5.0 mmol) Thallium(I)-tropolonat<sup>14</sup> in 20 ml Toluol tropft man eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) **5c**<sup>9</sup> in 3 ml Toluol. Nach 1 h Rühren wird wie unter **10b** aufgearbeitet: 0.56 g (57%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 122°C. – IR (KBr): 2220 cm<sup>-1</sup>, 1625, 1585, 1535, 1250, 1215, 770. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.30 (m, 5H, Tropolon-H), 7.93 (s, 1H, 1'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 68.8 (C-2), 109 und 111 (br, CN), 133.3 (C-2''-, -6''-), 135.0 (C-3''-, -5''-), 135.4 (C-4''-), 168.6 (C-1''-, -7''-), 171.1 (C-1'').

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (198.2) Ber. C 66.66 H 3.05 N 14.14  
Gef. C 66.60 H 3.13 N 14.09  
Molmasse 198 (MS)

(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)ethentricarbonitril (**10d**): Zu einer Suspension von 3.91 g (12 mmol) Thallium(I)-tropolonat<sup>14</sup> in 80 ml Toluol tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.88 g (6.4 mmol) **5d**<sup>11</sup> in 20 ml Toluol, läßt 90 min bei 0°C und weitere 2 h bei Raumtemp. rühren und filtriert. Der Filterkuchen wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, die vereinigten Filtrate werden eingedampft, und der Rückstand wird aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Erneute Umkristallisation aus Benzol/Pentan ergibt 0.22 g (15%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 112°C. – IR (KBr): 2240 cm<sup>-1</sup>, 1625, 1575, 1565, 1305, 1250, 1220, 1115. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.38 (m, Tropolon-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 79.1 (C-2), 107.7 und 109.1 (CN), 108.8 (1'-CN), 133.5 (C-2''-, -6''-), 135.2 (C-3''-, -5''-), 136.4 (C-4''-), 151.3 (C-1''), 168.1 (C-1''-, -7''-).

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (223.2) Ber. C 64.57 H 2.26 N 18.83  
Gef. C 64.31 H 2.39 N 18.71  
Molmasse 223 (MS)

[ $\alpha$ -(2,6-Dibenzyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)benzyliden]propandinitril (**10e**): 0.30 g (1.0 mmol) 3,7-Dibenzyltropolon<sup>27</sup>, 0.28 g (1.5 mmol) **5a**<sup>9</sup>, 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin und 15 mg DMAP werden analog **10a**, Methode 3, umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird zuerst aus Toluol/Hexan, dann aus Ethanol umkristallisiert: 185 mg (41%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 133–134 °C. — IR (KBr): 2220 cm<sup>-1</sup>, 1575, 1550, 1490, 1445, 1160. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.97 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.77–7.53 (m, 18H, Tropolon-H, Ph).

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (454.5) Ber. C 81.92 H 4.88 N 6.16  
Gef. C 81.79 H 4.92 N 5.99  
Molmasse 454 (MS)

[ $\alpha$ -(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)benzyliden]propandinitril (**10f**): 0.66 g (4.0 mmol) 3,5,7-Trimethyltropolon<sup>28</sup>, 0.76 g (4.0 mmol) **5a**<sup>9</sup>, 0.41 g (4.0 mmol) Triethylamin und 50 mg DMAP werden analog **10a**, Methode 3, umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert (nur sehr kurze Zeit zum Sieden erhitzen!): 0.72 g (57%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 140–141 °C. — IR (KBr): 2230 cm<sup>-1</sup>, 1580, 1550, 1215, 1170. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 (32, M<sup>+</sup>), 301 (97.5, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 77 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.33 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.03 (s, 2H, 3'', 5''-H), 7.3–7.7 (m, 5H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.4 (2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 26.8 (4''-CH<sub>3</sub>), 67.4 (C-2), 112.4 (CN), 128.1 und 128.2 (C-2'', -6'' und C-3'', -5''), 129.1 (C-1''), 132.6 (C-4''), 136.4 (C-3', -5'), 142.5 (C-4'), 142.6 (C-2', -6'), 164.9 (C-1', -7'), 182.4 (C-1').

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85  
Gef. C 75.84 H 5.14 N 8.76

[1-(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)ethyliden]propandinitril (**10g**): Zu einer Suspension von 1.84 g (5.0 mmol) Thallium(I)-3,5,7-trimethyltropolon<sup>29</sup> in 30 ml Toluol tropft man eine Lösung von 0.63 g (5.0 mmol) **5b**<sup>10</sup> in 3 ml Toluol und läßt 5 h bei 55 °C rühren. Dann wird filtriert, der Filterkuchen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, die vereinigten Filtrate werden eingedampft, und der Rückstand wird an 50 g Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol wird 3,5,7-Trimethyltropolon (**9g**) eluiert, mit Chloroform **10g**: 0.62 g (49%) farbloser Feststoff vom Schmp. 138 °C (Cyclohexan). — IR (KBr): 2230 cm<sup>-1</sup>, 1600, 1580, 1315, 1235, 1155. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.20 (s, 3H, 1'-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, 2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, 4''-CH<sub>3</sub>), 7.13 (s, 2H, 3'', 5''-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 MHz):  $\delta$  = 18.5 (1'-CH<sub>3</sub>), 22.4 (2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 27.1 (4''-CH<sub>3</sub>), 67.6 (C-2), 111.9 (CN), 136.5 (C-3', -5''), 143.6 (C-2', -6''), 143.8 (C-4''), 164.7 (C-1', -7''), 185.3 (C-1').

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (254.3) Ber. C 70.85 H 5.55 N 11.02  
Gef. C 70.60 H 5.47 N 11.28  
Molmasse 254 (MS)

[2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)methylen]propandinitril (**10h**): Bei –70 °C tropft man zu einer Suspension von 1.84 g (5.0 mmol) Thallium(I)-3,5,7-trimethyltropolon<sup>29</sup> in 30 ml Toluol eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) **5c**<sup>9</sup> in 3 ml Toluol. Man läßt 5 h rühren und dabei den Ansatz auf Raumtemp. erwärmen. Nach weiteren 60 min wird filtriert, der Filterkuchen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, die vereinigten Filtrate werden eingedampft, und der Rückstand wird aus Toluol/Cyclohexan umkristallisiert: 0.83 g (69%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 151–152 °C. — IR (KBr): 2230 cm<sup>-1</sup>, 1610, 1550, 1240, 600. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.35 (s, 6H, 2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, 4''-CH<sub>3</sub>), 7.15 (s, 2H, 3'', 5''-H), 7.81 (s, 1H, 1'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.4 (2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 27.4 (4''-CH<sub>3</sub>), 66.9 (C-2), 110.6 (CN), 137.1 (C-3', -5''), 143.7 (C-2', -6''), 143.9 (C-4''), 165.2 (C-1', -7''), 172.6 (C-1').

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66  
Gef. C 70.13 H 5.03 N 11.59  
Molmasse 240 (MS)

(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)ethentriar-bonitrit (**10i**): Bei –70 °C tropft man zu einer Suspension von 4.04 g (11 mmol) Thallium(I)-3,5,7-trimethyltropolon<sup>29</sup> in 40 ml Toluol eine Lösung von 0.92 g (6.7 mmol) **5d**<sup>11</sup> in 20 ml Toluol. Nach 1 h Rühren läßt man den Ansatz im Laufe von 7 h auf Raumtemp. erwärmen, filtriert, wäscht den Filterkuchen mit Ether, dampft die vereinigten Filtrate ein und kristallisiert aus Cyclohexan um: 0.25 g (14%, bezogen auf **5d**) fast farblose Kristalle vom Schmp. 128–129 °C. — IR (KBr): 2240 cm<sup>-1</sup>, 1595, 1575, 1560, 1310, 1235, 1220. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.40 (s, 6H, 2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3H, 4''-CH<sub>3</sub>), 7.18 (s, 2H, 3'', 5''-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.3 (2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 27.3 (4''-CH<sub>3</sub>), 77.2 (C-2), 108.7 (CN), 109.0 (1'-CN), 137.2 (C-3', -5''), 144.1 (C-2', -6''), 145.1 (C-4''), 152.5 (C-1'), 164.7 (C-1', -7'').

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 N 15.84  
Gef. C 67.84 H 4.21 N 15.73  
Molmasse 265 (MS)

Tetraethylammonium-5-(tricyanvinyl)tropolonat (**11**): Der Filterkuchen von **10d** wird in 150 ml Wasser suspendiert, und die Suspension nach Zugabe einer Lösung von 1.26 g (6.0 mmol) Tetraethylammoniumbromid in wenig Wasser kräftig geschüttelt. Anschließend wird sofort filtriert, das Filtrat rasch fünfmal mit je 200 ml Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit CaSO<sub>4</sub> getrocknet und i.Vak. eingedampft. Nach dreimaligem Umfällen aus Chloroform/Ether erhält man 0.56 g (25%, bezogen auf **5d**) dunkle, metallisch schimmernde Kristalle vom Schmp. 153 °C. — IR (KBr): 2205 cm<sup>-1</sup>, 1595, 1475, 1430, 1335. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 1.2–1.6 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.50 (q, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.26–7.73 (AA'BB'-System, 4H, 3-, 4-, 6-, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 7.6 (CH<sub>3</sub>), 53.2 (CH<sub>2</sub>), 69.9 [=C(CN)<sub>2</sub>], 116.4, 116.6 und 116.9 (CN), 120.7 (C-5), 122.9 (C-3, -7), 137.5 (C-4, -6), 138.9 [-C(CN)=], 185.6 (C-1, -2). — \*Trotz mehrfacher Reinigung war kein besseres C-Ergebnis zu erhalten.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (352.4) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90  
Gef. C 67.21\* H 6.89 N 15.88

(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)-N-cyanbenzimidat (**12a**): 0.61 g (5.0 mmol) Tropolon, 0.82 g (5.0 mmol) **6a**, 0.50 g (5.0 mmol) Triethylamin und 60 mg DMAP werden analog **10a**, Methode 3, umgesetzt: 0.58 g (46%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 137 °C (Toluol/Cyclohexan). — IR (KBr): 2195 cm<sup>-1</sup>, 1610, 1575, 1465, 1300, 1250, 1170. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.0–7.4 (m, 5H, Tropolon-H), 7.4–7.8 (m, 3H, 3', 4', 5'-H), 8.05–8.35 (m, 2H, 2', 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDBr<sub>3</sub>, 70 °C):  $\delta$  = 110.5 (CN), 127.4 (C-1'), 127.7 und 128.3 (C-2', -6', C-3', -5'), 132.8, 133.3, 133.48 und 133.53 (C-2', -3', -4', -5', -6' und C-4'), 167 (br, C-1', -7'), 170.0 (C-1).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (250.3) Ber. C 71.98 H 4.03 N 11.19  
Gef. C 72.08 H 4.16 N 11.02  
Molmasse 250 (MS)

(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)-N-cyanbenzimidat (**12b**): 0.49 g (3.0 mmol) 3,5,7-Trimethyltropolon, 0.49 g (3.0 mmol) **6a**, 0.30 g (3.0 mmol) Triethylamin und 36 mg DMAP werden analog **10a**, Methode 3, umgesetzt: 0.56 g (64%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 110 °C (Cyclohexan). — IR (KBr): 2195 cm<sup>-1</sup>, 1610, 1575, 1310, 1175, 1150. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 292 (7, M<sup>+</sup>), 277 (75, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 129 (97, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 105 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.33 (s, 6H, 2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, 4''-CH<sub>3</sub>), 7.10 (s, 2H, 3'', 5''-H), 7.47–7.70 (m, 3H, 3', 4', 5'-H), 8.07–8.40 (m, 2H, 2', 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.3 (2'', 6''-CH<sub>3</sub>), 26.9 (4''-CH<sub>3</sub>), 111.8 (CN), 128.5 (C-3', -5''), 128.8 (C-1'), 129.3 (C-2', -6'), 133.9 (C-4'), 136.1 (C-3', -5''), 142.6 (C-4''), 143.3 (C-2', -6''), 164.2 (br, C-1', -7''), 171.1 (br, C-1).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (292.3) Ber. C 73.96 H 5.52 N 9.58  
Gef. C 73.84 H 5.61 N 9.34

*10-Oxo-3-phenyl-2-oxa-6-azatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]dodeca-3,5,8,11-tetraen-4-carbonitril (13a)*: Eine Lösung von 1.37 g (5.0 mmol) **10a** in 100 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. In der Siedehitze versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Cyclohexan und filtriert. Die abfiltrierten braunen Flocken werden verworfen, das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus wenig Toluol umkristallisiert: 1.04 g (76%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 185°C. — IR (KBr): 2220 cm<sup>-1</sup>, 1685, 1650, 1585, 1560, 1370, 1075. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 274 (22, M<sup>+</sup>), 246 (97, M<sup>+</sup> — CO), 245 (100). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 5.37 (d, 1H, 9-H, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz), 5.80 (ddd, 1H, 7-H), 6.80 (dd, 1H, 11-H, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 7.12 (dd, 1H, 12-H, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 7.55 (dd, 1H, 8-H, <sup>3</sup>J = 11.2, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 7.6–7.8 (m, 3H, 3', 4', 5'-H), 8.20–8.30 (m, 2H, 2', 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 62.9 (C-7), 84.8 (C-4), 98.7 (C-1), 112.2 (CN), 122.7 (C-9), 125.0 (C-11, <sup>2</sup>J = 3.9, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 126.5 (C-1'), 128.3 (C-2', -6'), 129.1 (C-3', -5'), 134.0 (C-12), 134.3 (C-4'), 151.9 (C-8), 171.7 (C-5, <sup>3</sup>J = 11.8 Hz), 177.6 (C-10, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz), 180.2 (C-3).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (274.3) Ber. C 74.44 H 3.67 N 10.21  
Gef. C 74.36 H 3.71 N 10.13

*3-Methyl-10-oxo-2-oxa-6-azatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]dodeca-3,5,8,11-tetraen-4-carbonitril (13b)*: Eine Lösung von 1.06 g (5.0 mmol) **10b** in 50 ml Toluol wird 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren dampft man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Toluol/Cyclohexan um. Der nach Cyclohexanzugabe zunächst ausfallende braune, amorphe Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Nach weiterer Cyclohexanzugabe erhält man 0.70 g (66%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 169–170°C. Nach Sublimation bei 160°C/0.8 Torr Schmp. 170°C. — IR (KBr): 2225 cm<sup>-1</sup>, 1680, 1660, 1595, 1400, 1235, 1075. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 212 (16, M<sup>+</sup>), 184 (100, M<sup>+</sup> — CO). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.31 (d, 1H, 9-H), 5.70 (dd, 1H, 7-H), 6.65 (d, 1H, 11-H), 7.05 (dd, 1H, 12-H), 7.50 (dd, 1H, 8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.9 (CH<sub>3</sub>), 62.6 (C-7), 88.6 (C-4), 99.6 (C-1), 110.8 (CN), 122.4 (C-9), 124.6 (C-11), 133.9 (C-12), 152.0 (C-8), 170.5 (C-5), 177.4 (C-10), 187.2 (C-3).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (212.2) Ber. C 67.92 H 3.79 N 13.20  
Gef. C 67.90 H 3.88 N 13.03

*7,9,11-Trimethyl-10-oxo-3-phenyl-2-oxa-6-azatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]dodeca-3,5,8,11-tetraen-4-carbonitril (13c)*: Eine Lösung von 1.58 g (5.0 mmol) **10f** in 100 ml Toluol wird 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Toluol um: 1.50 g (95%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 178°C. — IR (KBr): 2225 cm<sup>-1</sup>, 1680, 1660, 1595, 1585, 1560, 1385, 1375. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 316 (11, M<sup>+</sup>), 301 (100, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (d, 3H, 9-CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1.98 (d, 3H, 11-CH<sub>3</sub>), 6.21 (q, 1H, 12-H), 6.85 (q, 1H, 8-H), 7.50–7.70 (m, 3H, 3', 4', 5'-H), 8.22–8.32 (m, 2H, 2', 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.5 (11-CH<sub>3</sub>), 17.2 (9-CH<sub>3</sub>), 27.2 (7-CH<sub>3</sub>), 67.0 (C-7), 85.0 (C-4), 99.5 (C-1), 112.4 (CN), 126.7 und 127.0 (C-1', -9), 128.0 (C-2', -6'), 129.0 (C-3', -5'), 133.3 (C-12 oder C-4'), 133.4 (C-11), 133.9 (C-12 oder C-4'), 153.4 (C-8), 170.7 (C-5), 179.4 und 179.6 (C-3, -10).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85  
Gef. C 75.74 H 5.05 N 8.74

*3,7,9,11-Tetramethyl-10-oxo-2-oxa-6-azatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]dodeca-3,5,8,11-tetraen-4-carbonitril (13d)*: Eine Lösung von 0.41 g (1.6 mmol) **10g** in 30 ml Toluol wird 3 h und 40 min unter Rückfluß erhitzt, dann auf 5 ml eingengt, mit 20 ml Pentan versetzt und im Kühlschrank stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Toluol/Pentan umkristallisiert: 0.34 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 132°C. — IR (KBr): 2225 cm<sup>-1</sup>, 1665,

1600, 1400, 1250. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 254 (5, M<sup>+</sup>), 239 (100, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (d, 3H, 9-CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1.90 (d, 3H, 11-CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 6.13 (q, 1H, 12-H), 6.78 (q, 1H, 8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.5 (11-CH<sub>3</sub>), 15.8 (3-CH<sub>3</sub>), 17.2 (9-CH<sub>3</sub>), 27.1 (7-CH<sub>3</sub>), 66.8 (C-7), 88.9 (C-4), 100.7 (C-1), 111.1 (CN), 127.0 (C-9), 133.0 (C-11), 133.4 (C-12), 153.5 (C-8), 169.6 (C-5), 179.6 (C-10), 186.5 (C-3).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (254.3) Ber. C 70.85 H 5.55 N 11.02  
Gef. C 70.73 H 5.56 N 10.84

*7,9,11-Trimethyl-10-oxo-2-oxa-6-azatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]dodeca-3,5,8,11-tetraen-3,4-dicarbonitril (13e)*: Eine Lösung von 0.13 g (0.50 mmol) **10i** in 20 ml siedendem Toluol wird unter Lichtausschluß 5 h und 30 min erhitzt. Man filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den festen Rückstand mehrmals mit siedendem Pentan. Die vereinigten Pentanextrakte werden filtriert und bis zur beginnenden Trübung eingengt. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank haben sich 0.06 g (46%) gelbe Kristalle vom Schmp. 112–113°C gebildet. — IR (KBr): 2245 cm<sup>-1</sup>, 2235, 1680, 1670, 1590, 1445, 1240. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 265 (3, M<sup>+</sup>), 250 (100, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.64 (d, 3H, 9-CH<sub>3</sub>), 1.926 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1.935 (d, 3H, 11-CH<sub>3</sub>), 6.20 (q, 1H, 12-H), 6.80 (q, 1H, 8-H).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 N 15.84  
Gef. C 67.91 H 4.19 N 15.96

*7,9,11-Trimethyl-3-phenyl-2-oxa-4,6-diazatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]dodeca-3,5,8,11-tetraen-10-on (14)*: Eine Lösung von 1.46 g (5.0 mmol) **12b** in 100 ml Toluol wird 2 h und 40 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Cyclohexan um: 1.27 g (87%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 145°C. — IR (KBr): 1670 cm<sup>-1</sup>, 1595, 1580, 1545, 1330. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 292 (10, M<sup>+</sup>), 277 (100, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63 (d, 3H, 9-CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1.97 (d, 3H, 11-CH<sub>3</sub>), 6.18 (q, 1H, 12-H), 6.87 (q, 1H, 8-H), 7.35–7.72 (m, 3H, 3', 4', 5'-H), 8.17–8.42 (m, 2H, 2', 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.3 (11-CH<sub>3</sub>), 17.1 (9-CH<sub>3</sub>), 27.3 (7-CH<sub>3</sub>), 65.2 (C-7), 96.5 (C-1), 125.6 (C-1'), 127.1 (C-9), 128.5 (C-2', -6'), 129.4 (C-3', -5'), 133.9 und 134.0 (C-4', C-12, -11), 153.4 (C-8), 178.1 (C-5), 178.5 (C-3), 180.7 (C-10).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (292.3) Ber. C 73.96 H 5.52 N 9.58  
Gef. C 73.96 H 5.51 N 9.41

*4-(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)butannitril (16)*: Eine Lösung von 0.82 g (5.0 mmol) 3,5,7-Trimethyltropolon (**9g**), 4.88 g (25 mmol) 4-Iodbutannitril (**15**)<sup>30</sup>, 2.08 g (15 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 0.13 g (0.50 mmol) 18-Krone-6 in 25 ml Acetonitril wird 5.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, wäscht den Filterkuchen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und dampft die vereinigten Filtrate i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wird an 80 g Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (3:1) chromatographiert: 1. Fraktion überschüssiges 4-Iodbutannitril, 2. Fraktion **16** als fast farbloses Öl. Umkristallisation aus Petrolether im Kältebad bei -30°C ergibt 0.88 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 37°C. — IR (KBr): 2245 cm<sup>-1</sup>, 1575, 1230, 1180, 1035. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.15 (tt, 2H, 3-H), 2.32 und 2.34 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.70 (t, 2H, 2-H), 4.07 (t, 2H, 4-H), 6.82 (s, 1H, 3'-H), 7.24 (s, 1H, 5'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.8 (C-2), 21.3 und 23.0 (2'-CH<sub>3</sub>, 6'-CH<sub>3</sub>), 26.2 (C-3), 26.3 (4'-CH<sub>3</sub>), 67.1 (C-4), 119.3 (CN), 133.9 (C-3'), 137.0 (C-2'), 137.8 (C-5'), 139.0 (C-4'), 147.3 (C-6'), 158.4 (C-1'), 179.8 (C-7').

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06  
Gef. C 72.45 H 7.20 N 5.94  
Molmasse 231 (MS)

*[α-(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-ylthio)benzyliden]propandinitril (18)*: 0.35 g (2.5 mmol) 2-Mercapto-2,4,6-cycloheptatrien-1-on



(17)<sup>21</sup>, 0.47 g (2.5 mmol) **5a**<sup>9</sup>, 0.25 g Triethylamin (2.5 mmol) und 30 mg DMAP werden analog **10a**, Methode 3, umgesetzt: 0.54 g (74%) gelbe Kristalle vom Schmp. 127–128°C (aus Toluol/Cyclohexan). — IR (KBr): 2220 cm<sup>-1</sup>, 1620, 1575, 1520. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.7–7.2 (m, 4H, 3'', 4'', 5'', 6''-H), 7.2–7.7 (m, 6H, 2''-H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 81.5 (C-2), 112.1 und 112.6 (CN), 128.5 und 129.5 (C-2'', -6'', C-3'', -5''), 131.7 (C-4''), 132.4 (C-1''), 132.4, 135.9, 136.0, 138.6 und 140.2 (C-2'', -3'', -4'', -5'', -6''), 146.2 (C-1'), 177.1 (C-1'), 181.4 (C-7'').

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (290.3) Ber. C 70.33 H 3.47 N 9.65 S 11.04  
Gef. C 70.34 H 3.56 N 9.65 S 10.82  
Molmasse 290 (MS)

[1-(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-ylthio)ethyliden]propandinitril (**21**): Eine Lösung von 0.42 g (3.0 mmol) 2-Chlor-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**19**)<sup>31</sup> und 0.49 g (3.0 mmol) des Kaliumsalzes **20** von (1-Mercaptoethyliden)propandinitril<sup>22</sup> in 5 ml DMF läßt man über Nacht rühren. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser suspendiert und die Suspension mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die mit CaSO<sub>4</sub> getrocknete organische Phase wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert: 0.28 g (40%) gelbe Kristalle vom Schmp. 113°C. — IR (KBr): 2225 cm<sup>-1</sup>, 2215, 1630, 1580, 1525, 1455, 1245. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.9–7.4 (m, 4H, 3'', 4'', 5'', 6''-H), 7.80–8.07 (m, 1H, 2''-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.8 (CH<sub>3</sub>), 80.6 (C-2), 111.3 und 111.9 (CN), 132.1, 136.3, 139.9 und 143.1 (C-2'', -3'', -5'', -6'' und C-1''), 137.6 (C-4''), 179.6 (C-1'), 182.1 (C-7'').

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS (228.3) Ber. C 63.14 H 3.53 N 12.27 S 14.05  
Gef. C 62.94 H 3.53 N 11.60 S 14.14  
Molmasse 228 (MS)

2-Chlor-3,5,7-trimethyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**22**): Zu einer Lösung von 4.11 g (25 mmol) 3,5,7-Trimethyltropolon (**9g**) in 20 ml Pyridin gibt man in kleinen Portionen innerhalb von 5 min 7.63 g (40 mmol) Tosylchlorid und läßt 24 h bei Raumtemp. rühren. Überschüssiges Pyridin wird abdestilliert, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung zweimal mit 2 N HCl sowie einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit CaSO<sub>4</sub> wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert: 5.55 g (70%) cremefarbene Kristalle des 3,5,7-Trimethyltropolontosylats vom Schmp. 123°C. — In eine siedende Lösung von 3.82 g (12 mmol) des Tosylats in 60 ml Dioxan wird 1 h trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in Ether gelöst und an 30 g neutralem Aluminiumoxid mit Ether chromatographiert: 2.01 g (92%) fast farblosener Feststoff vom Schmp. 122°C (Cyclohexan). — IR (KBr): 1570 cm<sup>-1</sup>, 1490, 1365, 1310, 1115. — MS (70 eV): m/z (%) = 184 (13, M<sup>+</sup>), 182 (40, M<sup>+</sup>), 119 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.33 und 2.52 (2 s, 9H, CH<sub>3</sub>), 6.80 (s, 1H, 4-H), 7.20 (s, 1H, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.8 (<sup>3</sup>J = 6.8 Hz), 27.9 (<sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 7-CH<sub>3</sub>), 26.6 (5-CH<sub>3</sub>), 132.9 (C-4), 137.4 (C-6), 141.2, 144.2 und 146.6 (C-3, -5, -7), 142.7 (C-2), 179.0 (C-1).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO (182.6) Ber. C 65.78 H 6.07 Cl 19.42  
Gef. C 65.85 H 5.98 Cl 19.62

2-Mercapto-3,5,7-trimethyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**23**): Eine Lösung von 0.30 g (13 mmol) Natrium in 30 ml wasserfreiem Methanol wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach Zugabe von 1.24 g (6.8 mmol) **22** erhitzt man 90 min zum Sieden. Aus der erkalteten Lösung wird das teilweise auskristallisierte Produkt abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Als erste Fraktion wird weiteres Produkt eluiert. Gesamtausbe. 0.66 g (54%) gelbe Kristalle vom Schmp. 107°C (Petrolether). — IR (KBr): 2520 cm<sup>-1</sup>, 1630, 1595,

1525, 1480, 1445, 1370, 1360, 1340. — MS (70 eV): m/z (%) = 180 (100, M<sup>+</sup>), 119 (97). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43, 2.50 und 2.75 (3 s, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.43 (s, 2H, 4-, 6-H), 11.27 (s, 1H, SH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.9 (<sup>3</sup>J = 6.1 Hz), und 31.8 (<sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 3-, 7-CH<sub>3</sub>), 26.7 (5-CH<sub>3</sub>), 132.6, 140.7 und 152.6 (C-3, -5, -7), 136.9 und 141.6 (C-4, -6), 170.2 und 175.1 (C-1, -2).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OS (180.3) Ber. C 66.63 H 6.71 S 17.79  
Gef. C 66.52 H 6.59 S 17.74

[α-(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-ylthio)benzyliden]propandinitril (**24a**): 0.90 g (5.0 mmol) **23**, 1.13 g (6.0 mmol) **5a**<sup>9</sup>, 0.61 g (6.0 mmol) Triethylamin und 60 mg DMAP werden analog **10a**, Methode 3, umgesetzt. Das Rohprodukt wird an 50 g Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion nicht umgesetztes **5a**, 2. Fraktion **24a**. Umkristallisation aus Toluol/Cyclohexan ergibt 1.10 g (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 138–139°C. — IR (KBr): 2210 cm<sup>-1</sup>, 1615, 1570, 1555, 1510, 1360. — MS (70 eV): m/z (%) = 332 (28, M<sup>+</sup>), 317 (100, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.07 und 2.23 (2 s, 6H, 4'', 6''-CH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 3H, 2''-CH<sub>3</sub>), 6.67 und 6.97 (2 s, 2H, 3'', 5''-H), 7.20–7.58 (m, 5H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.4, 26.9 und 28.6 (2'', 4'' und 6''-CH<sub>3</sub>), 78.9 (C-2), 112.2 und 113.1 (CN), 128.3 und 129.0 (C-2'', -6'' und C-3'', -5''), 132.1 (C-4''), 133.4 (C-1'' und C-3'' oder C-5''), 137.2 (C-3'' oder C-5''), 137.7 (C-1''), 144.8, 147.6 und 151.2 (C-2'', -4'' und -6''), 179.7 (C-1'), 181.2 (C-7'').

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS (332.4) Ber. C 72.27 H 4.85 N 8.43 S 9.65  
Gef. C 72.20 H 4.82 N 8.68 S 9.58

[1-(2,4,6-Trimethyl-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-ylthio)ethyliden]propandinitril (**24b**): 0.61 g (3.0 mmol) des Natriumsalzes von **23** (hergestellt durch Umsetzung von **23** mit einer äquimolaren Menge Natriumhydrid in Ether) werden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Im Eisbad tropft man eine Lösung von 0.38 g (3.0 mmol) **5b**<sup>10</sup> in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu und läßt 1 h rühren. Nach 60 min bei Raumtemp. wird filtriert, das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert: 0.43 g (53%) farblosener Feststoff vom Schmp. 171°C. — IR (KBr): 2210 cm<sup>-1</sup>, 1580, 1510, 1365, 1240. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 2.28 (s, 3H, 1'-CH<sub>3</sub>), 2.31 und 2.37 (2 s, 6H, 4'' und 6''-CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 3H, 2''-CH<sub>3</sub>), 6.88 und 7.21 (2 s, 2H, 3'' und 5''-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.5 (1'-CH<sub>3</sub>), 23.4 und 28.9 (2'' und 6''-CH<sub>3</sub>), 27.1 (4''-CH<sub>3</sub>), 78.6 (C-2), 111.8 und 112.5 (br, CN), 133.4 und 137.7 (C-3'', -5''), 134.1 (C-1''), 146.1, 148.4 und 153.9 (C-2'', -4'' und -6''), 181.6 (C-1'), 182.3 (C-7'').

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS (270.4) Ber. C 66.63 H 5.22 N 10.36 S 11.86  
Gef. C 66.54 H 5.22 N 9.93 S 11.80  
Molmasse 270 (MS)

7,9,11-Trimethyl-10-oxo-3-phenyl-2-thia-6-azatricyclo[5.3.2.0<sup>1,5</sup>]-dodeca-3,5,8,11-tetraen-4-carbonitril (**25**): Unter Ausschluß von Licht wird die Lösung von 0.36 g (1.1 mmol) **24a** in 40 ml siedendem Toluol 40 min erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wird aus wenig Toluol umkristallisiert: 0.27 g (75%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 173°C. Beim Liegenlassen am Licht verfärben sich die Kristalle unter Bildung von **26** orangerot. — IR (KBr): 2220 cm<sup>-1</sup>, 1665, 1650, 1615, 1535, 1445, 1330, 1250. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.67 (d, 3H, 9-CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1.97 (d, 3H, 11-CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 6.27 (q, 1H, 12-H), 6.81 (q, 1H, 8-H, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz), 7.49–7.60 (m, 3H, 3'', 4'', 5''-H), 7.92–7.95 (m, 2H, 2'', 6''-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.0 (<sup>3</sup>J = 6.3 Hz) und 18.4 (<sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 9-CH<sub>3</sub> und 11-CH<sub>3</sub>), 27.1 (7-CH<sub>3</sub>), 65.7 (C-7), 82.6 (C-4), 99.4 (C-1), 113.9 (CN), 127.2 (C-9), 127.5 und 129.0 (C-2'', -6'' und C-3'', -5''), 130.7 (C-1'), 132.7 (C-4'), 133.7 (C-11), 134.8 (C-12), 152.3 (C-8), 172.3 (C-5), 173.9 (C-3), 180.8 (C-10).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS (332.4) Ber. C 72.27 H 4.85 N 8.43 S 9.63  
Gef. C 72.28 H 4.85 N 8.24 S 9.58  
Molmasse 332 (MS)

4a,7-Dihydro-4a,6,8-trimethyl-7-oxo-2-phenyl-4H-cyclopenta[b]-thieno[2,3-e]pyridin-3-carbonitril (**26**): Eine Lösung von 90 mg (0.27 mmol) **25** in 1.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wird in einem rotierenden NMR-Röhrchen 2 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Nach Eindampfen i. Vak. wird aus Cyclohexan umkristallisiert: 50 mg (56%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 182–183°C. — IR (KBr): 3315  $\text{cm}^{-1}$ , 2220, 1650, 1600, 1515, 1480, 1420, 1370, 1315. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 332 (5,  $\text{M}^+$ ), 317 (100,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.45 (s, 3H, 4a- $\text{CH}_3$ ), 1.88 (d, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ,  $^4J$  = 1–2 Hz), 2.48 (s, 3H, 8- $\text{CH}_3$ ), 5.0 (s, 1H, 4-H, H/D-Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  möglich), 6.97 (q, 1H, 5-H), 7.37–8.00 (m, 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.8 ( $^3J$  = 3.2 Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 15.2 (8- $\text{CH}_3$ ), 25.2 (4a- $\text{CH}_3$ ), 59.7 (C-4a), 96.5 (C-3), 114.2 (CN), 117 (C-6), 122.8 (C-7a), 127.1 und 129.3 (C-2', -6' und C-3', -5'), 130.3 (C-4'), 131.3 (C-8a), 133.3 (C-1'), 145.6 (C-8), 149.2 (C-3a), 149.5 (C-5), 154.1 (C-2), 192.3 (C-7).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$  (332.4) Ber. C 72.27 H 4.85 N 8.43  
Gef. C 72.06 H 4.91 N 8.29

Röntgenstrukturanalyse von **13c**<sup>21</sup>: Ein gelblicher Kristall von **13c** wurde bei Raumtemperatur auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen.

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für **13c**. Ohne H-Atome.

$$U_{\text{äq}} = \left( \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j \right) / 3$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
C1	.9028(1)	.8806(2)	.6229(1)	.050(1)
O2	.8998(1)	1.0128(1)	.5916(0)	.056(1)
C3	.8756(1)	.9834(2)	.5345(1)	.048(1)
C31	.8646(1)	1.1079(2)	.4975(1)	.048(1)
C32	.9082(1)	1.2340(2)	.5134(1)	.059(1)
C33	.8957(2)	1.3533(3)	.4793(1)	.072(1)
C34	.8387(1)	1.3482(3)	.4286(1)	.068(1)
C35	.7946(2)	1.2246(2)	.4125(1)	.067(1)
C36	.8065(1)	1.1034(2)	.4461(1)	.059(1)
C4	.8672(1)	.8423(2)	.5238(1)	.049(1)
C41	.8524(1)	.7756(2)	.4689(1)	.050(1)
N41	.8423(1)	.7194(2)	.4253(1)	.067(1)
C5	.8884(1)	.7652(2)	.5777(1)	.046(1)
N6	.9010(1)	.6344(2)	.5875(1)	.055(1)
C7	.9326(1)	.6074(2)	.6506(1)	.059(1)
C71	.9684(2)	.4560(3)	.6551(1)	.080(1)
C8	.8514(1)	.6267(2)	.6836(1)	.059(1)
C9	.8055(1)	.7464(2)	.6903(1)	.052(1)
C91	.7260(2)	.7525(3)	.7245(1)	.071(1)
C10	.8294(1)	.8821(2)	.6643(1)	.051(1)
O10	.7942(1)	.9935(1)	.6753(1)	.070(1)
C11	.9933(1)	.8520(2)	.6584(1)	.058(1)
C111	1.0543(2)	.9739(3)	.6759(1)	.080(1)
C12	1.0046(1)	.7169(3)	.6711(1)	.064(1)

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , Molmasse 316.36, monoklin, Raumgruppe  $\text{C2}/c$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1485.3(1)$ ,  $b = 938.3(1)$ ,  $c = 2339.8(2)$  pm,  $\beta = 96.39(1)^\circ$ ; Kristallformat ca.  $1.2 \times 0.7 \times 0.4$  mm; 5043 Reflexe auf Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung bei 22°C vermessen;  $\omega$ -scans, max. 20 s/Reflex, bis  $\theta = 24^\circ$ , Bereiche  $\pm h, k, \pm l$ ; 2526 unabhängige Reflexe, davon 2057 mit  $F_o > 5\sigma(F_o)$  verwendet; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Strukturlösung im System STRUX<sup>33</sup> mit direkten Methoden (MULTAN<sup>34</sup>) und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX<sup>35</sup>). Alle H-Atome konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren ( $U = 0.07\text{--}0.12 \text{ \AA}^2$ ) verfeinert werden, die schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen. Verfeinerung im Block-Diagonalmatrix-Verfahren<sup>35</sup> auf  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.036$  mit Gewichten  $w = 2.9/\sigma^2(F_o)$ . Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 3 aufgeführt.

#### CAS-Registry-Nummern

**5a**: 18270-61-6 / **5b**: 18394-32-6 / **5c**: 10472-09-0 / **5d**: 33342-62-0 / **6a**: 107129-18-0 / **7**: 21017-69-6 / **8**: 118538-80-0 / **9c**: 533-75-5 / **9c**<sup>-</sup> · **11**<sup>+</sup>: 36487-20-4 / **9e**: 52955-60-9 / **9g**: 2885-58-7 / **9g-Ts**: 118538-90-2 / **9g**<sup>-</sup> · **11**<sup>+</sup>: 103257-63-2 / **10a**: 107129-13-5 / **10b**: 107129-12-4 / **10c**: 107129-11-3 / **10d**: 107129-14-6 / **10e**: 118538-81-1 / **10f**: 107129-17-9 / **10g**: 107129-16-8 / **10h**: 107129-15-7 / **10i**: 118538-82-2 / **11**: 118538-84-4 / **12a**: 107129-19-1 / **(E)-12b**: 118538-85-5 / **(Z)-12b**: 118538-96-8 / **13a**: 107129-22-6 / **13b**: 107129-21-5 / **13c**: 107129-24-8 / **13d**: 107129-23-7 / **13e**: 118538-86-6 / **14**: 107129-25-9 / **15**: 6727-73-7 / **16**: 118538-87-7 / **17**: 1073-38-7 / **18**: 118538-88-8 / **19**: 3839-48-3 / **20**: 118575-21-6 / **21**: 118538-89-9 / **22**: 118538-91-3 / **23**: 118575-22-7 / **23** · **Na**: 118538-92-4 / **24a**: 118575-23-8 / **24b**: 118538-93-5 / **25**: 118538-94-6 / **26**: 118538-95-7

- Umfassender Überblick zur Tautomerie: V. J. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, *Molecular Design of Tautomeric Compounds*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo 1988.
- <sup>2a)</sup> V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, V. V. Kiselev, M. A. Voronov, L. E. Nivorozhkin, Z. N. Budarina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **204** (1972) 1363. — <sup>2b)</sup> K. Hartke, D. Krampitz, W. Uhde, *Chimia* **27** (1973) 209. — <sup>2c)</sup> E. Wachsen, K. Hartke, *Chem. Ber.* **108** (1975) 683. — <sup>2d)</sup> E. Wachsen, K. Hartke, *Chem. Ber.* **108** (1975) 138. — <sup>2e)</sup> A. Mannschreck, H. Dvorak, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 547.
- K. Hartke, A. Kohl, Th. Kämpchen, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2653.
- K. Hartke, H.-M. Wolff, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1394.
- K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* **88** (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 261.
- <sup>6a)</sup> S. Masamune, A. V. Kemp-Jones, J. Green, D. L. Rabenstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 283. — <sup>6b)</sup> V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, Z. N. Budarina, V. P. Metlushenko, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 563. — <sup>6c)</sup> V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, Z. N. Budarina, V. P. Metlushenko, I. B. Orenshtein, *Zh. Org. Khim.* **13** (1977) 777. — <sup>6d)</sup> L. P. Olekhovich, N. I. Borisenko, Z. N. Budarina, V. P. Metlushenko, Yu. A. Zhdanov, V. I. Minkin, *Zh. Org. Khim.* **18** (1982) 1785. — <sup>6e)</sup> Kurzzmitteilung: K. Hartke, W. Richter, W. Massa, G. Baum, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2743.
- L. P. Olekhovich, S. V. Kurbatov, N. I. Borisenko, Z. N. Budarina, V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, *Zh. Org. Khim.* **23** (1987) 1813.
- K. Friedrich, *Angew. Chem.* **79** (1967) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 959; sowie K. Friedrich, H. K. Thieme, *Synthesis* **1973**, 111.
- K. Hartke, L. Peshkar, *Pharm. Zentralhalle Dtschl.* **107** (1968) 348.
- C. L. Dickinson, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6132.
- R. Sustmann und H. G. Korth in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl, Eds.), Bd. E5, S. 628, Thieme, Stuttgart 1985.
- J. von Braun, W. Rudolph, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67** (1934) 1762.
- W. H. Nelson, M. J. Aroney, *Inorg. Chem.* **1973**, 132.
- <sup>15a)</sup> J. F. Bagli, M. St.-Jacques, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 578. — <sup>15b)</sup> D. Ménard, M. St.-Jacques, J. F. Bagli, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 231.
- H. Takeshita, A. Mori, H. Watanabe, T. Kusaba, S. Sugiyama, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 4335.
- H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 76, Thieme, Stuttgart 1983.
- Sammelreferat: E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1.
- R. L. Funk, G. L. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4655.
- K. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4092.
- T. Nozoe, M. Sato, K. Matsui, *Proc. Jpn. Acad.* **29** (1953) 22.
- K. Hartke, L. Peshkar, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **301** (1968) 601.
- T. Nozoe, T. Someya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 3316.
- <sup>24a)</sup> T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 1951. — <sup>24b)</sup> T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Hayakawa, A. Kondo, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 4100. — <sup>24c)</sup> T. Sasaki, T. Manabe, E. Wakabayashi, *Tetrahedron* **36** (1980) 2119.

- <sup>25)</sup> C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- <sup>26)</sup> K. Hartke, B. Seib, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **303** (1970) 625.
- <sup>27)</sup> N. J. Leonard, J. W. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 4989.
- <sup>28)</sup> T. Nozoe, T. Mukai, T. Takase, *Science Repts. Tohoku Univ.* **36** (1952) 40 [*Chem. Abstr.* **48** (1954) 3948].
- <sup>29)</sup> Abweichend von L. P. Olekhovich, S. V. Kurbatov, Z. N. Budarina, V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, *J. Org. Chem. USSR* **21** (1985) 2333, aus 3,5,7-Trimethyltropolon und Thallium(I)-ethanolat hergestellt.
- <sup>30)</sup> N. J. Leonard, W. E. Goode, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5404.
- <sup>31)</sup> W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5683.
- <sup>32)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England hinterlegt.
- <sup>33)</sup> R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, STRUX, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Marburg 1980.
- <sup>34)</sup> P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 80, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
- <sup>35)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[282/88]