

Ein neuer Weg zu isoannellierten Heteroaromaten, 2^[1]**Die Dipol-Route zu Furo-/Thieno-Pyrrolen und α -Pyridonen, sowie deren Benzo-Derivaten**

Jörg Busenius, Norbert Laber, Thomas Müller und Wolfgang Eberbach*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

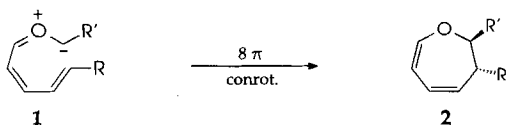
Eingegangen am 13. September 1993

Key Words: Pyrroles, heteroannulated / α -Pyridones, heteroannulated / Pentalenes, dihetero- / Nitrones / Heterocyclizations, 1,7-dipolar / Diels-Alder reactions / Singlet oxygen**A Novel Route to Isoannulated Heteroaromatic Compounds, 2^[1]. – The Dipole Route to Furo/Thieno Pyrroles and α -Pyridones, and Their Benzo Derivatives**

A new methodology involving 1,7-dipolar cyclizations of conjugated dipoles followed by a multistep rearrangement affording ring-contracted products has been employed for the synthesis of various examples of the title compounds. Under different thermolysis conditions the annulated alkynyl nitrones **15–19**, **45**, and **46** are converted into isoannulated pyrroles and α -pyridones, respectively, with yields up to 90% (general reaction $A \rightarrow B + C$). The product distribution is strongly influenced by the nature of the terminal substituent R, hence supporting a mechanism with oxo carbenes as central intermediates which undergo either 6- π cyclization to the

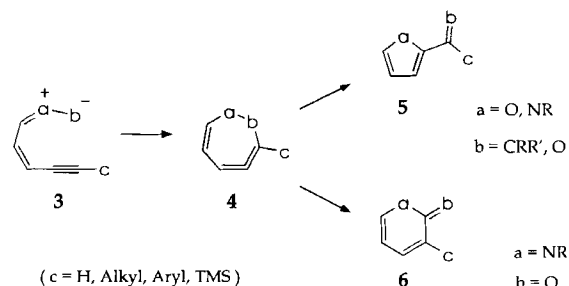
pyrrole systems or Wolff rearrangement leading to conjugated ketenes, the precursors of the observed α -pyridones (see Scheme 1). Diels-Alder reactions were performed with benzofuropyridone **40a**, naphthopyridone **62** as well as with the corresponding dihydronaphtho compounds **64a, b**. Whereas the *tert*-butyl derivatives **22b**, **23b** and **41b** are rather unreactive against dienophiles, they are easily transformed into the cyclic imides **31**, **32** and **52**, respectively, under the influence of oxygen and light suggesting the formation and subsequent [4 + 2] cycloaddition of ¹O₂ as important steps.

Der präparative Nutzen von 1,3-Dipolen beruht auf zwei grundlegenden Reaktionsarten: der inter- oder intramolekularen Cycloaddition^[2] und der Elektrocyclisierung^[3]. Für beide Fälle sind die weitaus meisten Beispiele zur Herstellung von fünfgliedrigen Heterocyclen beschrieben (6- π -Reaktionen). Für dipolare Ringschlußreaktionen spielen jedoch neben der reversiblen Bildung von Heterodreiringen (wie z.B. bei der Nitron-Oxaziridin-^[4], Carbonylylid-Oxiran-^[5,6a] oder Azomethinylid-Aziridin-Isomerisierung^[5,6b]) auch Cyclisierungsreaktionen unter Beteiligung von 8 π -Elektronen eine Rolle^[7]. Als Butadienyl-Derivate wurden Dipol-Komponenten sowohl des Allyl-Typs (Carbonylylide^[8], Azomethinylide^[9]^[10] als auch des Allenyl-Propargyl-Typs (Nitrilylide^[12], Nitrilimine^[13] und Diazoalkane^[14]) erfolgreich eingesetzt. Daß derartige Cyclisierungen entsprechend der theoretischen Vorhersage konrotatorisch ablaufen, konnte für einige konjugierte Carbonylylide experimentell belegt werden (Typ **1** \rightarrow **2**)^[15].



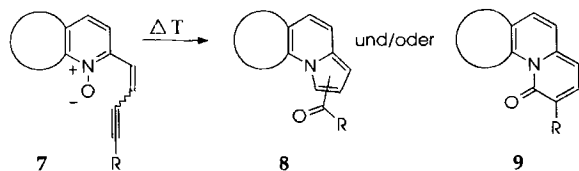
Als präparativ außerordentlich nützlich erwies sich eine Variante der 1,7-dipolaren Cyclisierung, bei der das π -Sy-

stem eine endständige Alkin-Gruppe enthält und als Primärprodukt ein siebengliedriges Cycloallen entsteht. Entsprechend strukturierte Carbonylylid-^[16] und Nitron-Verbindungen^[17] reagieren anschließend in einer Mehrstufensequenz wieder unter Ringverengung zu fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen (Reaktionstyp **3** \rightarrow **4** \rightarrow **5** und/oder **6**).

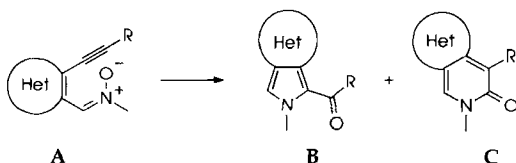


Für Carbonylylide als Dipol-Vorstufen (**3**, a = O, b = CRR') hat sich diese Umwandlung als ein alternativer, ergebiger Zugang für 2-Vinylfurane erwiesen (**5**, a = O, b = CRR'); dabei wurden nicht nur hochsubstituierte und verbürkte Vertreter hergestellt^[16,18], sondern es konnten auch spezielle, z.T. noch unbekannte Systeme wie Dioxa-, Oxa- und Oxathiapentalene^[1] sowie 2,5-Furanophane zugänglich gemacht werden^[19].

Im Fall der konjugierten Nitron-Derivate **3** ($a = \text{NR}$, $b = \text{O}$) führt die Desaktivierung der Oxazepin-Zwischenstufe **4** je nach Art der Gruppe c zu 2-Acylpyrrolen **5** und/oder α -Pyridonen **6**^[17]. Die Anwendungsbreite dieser ungewöhnlichen, in der Regel mit hohen Ausbeuten ablaufenden Umwandlung wird dadurch erheblich erweitert, daß auch unterschiedlich anellierte Ausgangsverbindungen eingesetzt werden können^[20]. Die Reaktion von entsprechend substituierten Pyridin-*N*-oxiden z. B. hat sich als besonders effiziente Methode für die Herstellung von einfachen und komplexen Indolizinen und Chinolizinen erwiesen (vgl. **7** → **8/9**)^[21].



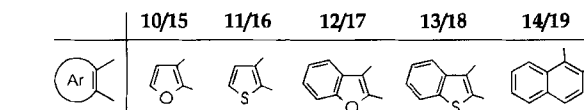
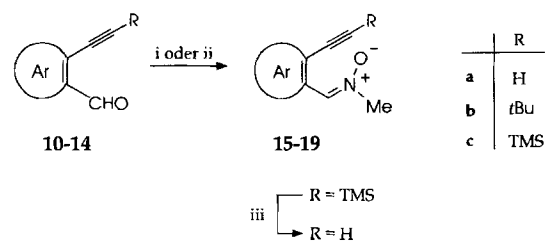
Wir berichten in dieser Arbeit über die Anwendung des Reaktionsprinzips auf die Herstellung von isoanellierten Pyrrolen und α -Pyridonen aus Eninylnitronen, deren zentrale Doppelbindung Teil eines Heteroaromaten ist (allgemeiner Reaktionstyp **A** → **B/C**).



Synthesen

Als direkte Vorstufen der angestrebten Nitrone dienen die aromatischen Alkynylcarbaldehyde **10–14**, die mit wenigen Ausnahmen bereits für die Synthese der entsprechenden Oxirane Verwendung gefunden hatten^[1]. Bisher nicht beschrieben wurden **11a** (Desilylierung des TMS-Derivats **11c**) und **11b** [Pd(0)-katalysierte Umsetzung von 3-Brom-2-thiophencarbaldehyd mit *tert*-Butylacetylen]. Die anschließende Einführung der Nitron-Gruppe gelang problemlos durch Trimethylsilyltriflat-katalysierte Umsetzung mit *N*-Methyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin (Weg i)^[22] oder – in der Regel einfacher – mit *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid/Natriumacetat (Weg ii)^[23], die Ausbeuten an den kristallinen, bei Raumtemperatur relativ stabilen Nitron-Derivaten **15–19** liegen zumeist zwischen 80 und 90% (Tab. 1).

Im Einklang mit Literaturdaten^[24] entstehen die hier beschriebenen Aldonitronen bevorzugt in der für die spätere Cyclisierung günstigen (*Z*)-Konfiguration. Nur für **15b**, **17a** und **17c** konnten ¹H-NMR-spektrometrisch 3–10% der (*E*)-Isomeren identifiziert werden; in diesem Fall sind die Signale des Azomethin-Protons um 0.3–0.5 ppm tieffeldverschoben. Ein zusätzliches Indiz für die *syn*-Geometrie des konjugierten Dipols ist auch daraus abzuleiten, daß die-



i: TMSN(CH₃) (OTMS), CF₃SO₂TMS; ii: CH₃NHOH · HCl, NaOAc; iii: K₂CO₃, CH₃OH

Tab. 1. Synthese und Ausbeuten der Verbindungen **15–19**

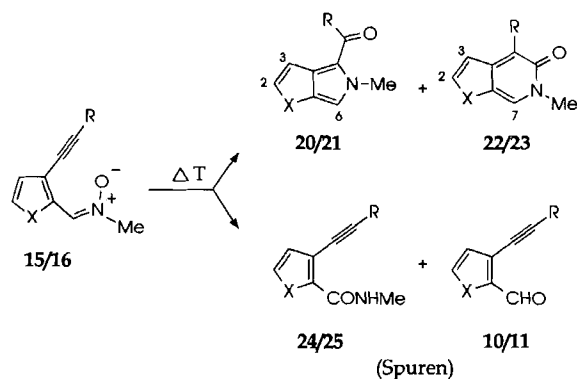
Edukt	Produkt	Weg	Ausb. (%)	Edukt	Produkt	Weg	Ausb. (%)
10a	15a	i	72	12b	17b	ii	56
10b	15b	ii	86	13c	18c	ii	90
11a	16a	i	90	18c	18a	iii	91
11b	16b	ii	90	13b	18b	ii	96
12c	17c	ii	76	14a	19a	ii	82
17c	17a	iii	83				

ses olefinische Wasserstoff-Atom bei den Thieno-Derivaten **16/18** bei um ca. 0.6 ppm niedrigerem Feld absorbiert als im Falle der Furo-Analoga **15/17** (Daten im Exp. Teil).

Thermolyse der Furo- und Thienonitronen **15a, b/16a, b**^[25]

Wie im Falle anderer konjugierter Dipolssysteme^[17,21] gehen die Nitrone **15/16** beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln nur unspezifische Zersetzungsreaktionen ein. Unter den Bedingungen der Kurzzeitthermolyse (350°C/10 s)^[1] hingegen finden definierte Umwandlungen statt. Ausgehend von den terminal unsubstituierten Derivaten der **a**-Reihe wird jeweils eine Hauptkomponente isoliert, die an Hand der spektroskopischen Eigenschaften, aber auch auf Grund des typisch kleinen R_f -Werts und der intensiven Fluoreszenz als die Furo- bzw. Thieno-anellierte α -Pyridone **22a/23a** identifiziert wurden. Nur in sehr geringen, je nach Ansatz wechselnden Ausbeuten (<3%) erhielt man hier (ebenso wie bei den **b**-Edukten, s.u.) noch zusätzlich die Amide **24/25** sowie die Ausgangs-Aldehyde **10/11**^[26]. Auffallend ist, daß zum vollständigen Umsatz des Thieno-Derivats die Reaktionstemperatur um ca. 70°C höher liegt als beim Furo-Analogen. Das gilt in gleicher Weise für die *tert*-Butylbutenynitronen **15b/16b**, die bei 350 bzw. 420°C vollständig reagieren und neben den Pyridonen **22b/23b** als weitere Produkte die Heteropentalene **20b/21b** liefern; in allen Fällen ist jedoch die Bildung der Pyridone begünstigt (Ausbeuten in Tab. 2).

Während für das Thieno[2,3-*c*]pyrrol-System **21** zahlreiche Beispiele bekannt sind^[27] und ein Thienopyridon des Typs **23** wenigstens in einem Fall beschrieben wurde^[28], stellen die Furo[2,3-*c*]pyrrole **20** und die Furopyridone **22**

Tab. 2. Thermolyseergebnisse mit **15a, b** und **16a, b**

	Pyrrrol-Derivate ^[a]	α-Pyridon-Derivate ^[a]
15a ^[b]	—	22a : 21 (31)
15b ^[b]	20b : 24 (27)	22b : 36 (57)
16a ^[c]	—	23a : 22 (25)
16b ^[c]	21b : 10 (10)	23b : 21 (22)

^[a] In % nach chromatographischer Reinigung; Werte in Klammern nach ¹H-NMR-Analyse. — ^[b] 350°C/10 s. — ^[c] 420°C/10 s.

unseres Wissens die ersten Vertreter dieser Heterobicyclen dar.

Bei der Aufarbeitung der Thermolyserohgemische zeigte sich, daß die *tert*-Butylpyridone **22b** und **23b** unter den Bedingungen der Chromatographie nicht stabil sind, sondern leicht in Folgeprodukte übergehen, denen die Strukturen der anellierten Cycloimide **31/32** zukommen (s.u.). Eine Reindarstellung war deshalb sehr verlustreich und wurde nur für **22b** vorgenommen; die Identifizierung des S-Analogen **23b** erfolgte an Hand einer mit **32** schwach verunreinigten Fraktion. Dennoch sind Zusammensetzung (Elementaranalyse, Massenspektrum) und Struktur [spektroskopische Daten, Cycloadditionsreaktionen (s.u.)] der Pyridon-Derivate gesichert.

Die ¹H-NMR-Spektren der Thermolyseprodukte weisen neben den AB-Quartetts der vicinalen Furan- oder Thiofuran-Protonen ($J_{2,3} = 2.2/2.5$ bzw. 6.0 Hz) und den Absorptionen für R (*t*Bu-Gruppe in **22b/23b** und olefinisches Proton in **22a/23a**) bei typisch tiefem Feld die Signale der Enamin-Wasserstoff-Atome an C-6 bzw. C-7 auf (vgl. Tab. 3). Für **22b** wurde die Strukturzuordnung durch Ermittlung der ¹³C/¹H- und ¹³C/¹³C-Kopplungskonstanten ergänzt (vgl. Tab. 5, Exp. Teil). Die anellierten α-Pyridone fallen als schwach gelbliche [λ_{max} (**22a**) = 347 nm (ϵ 5600)], kristalline (**22a**: Schmp. 135°C; **23a**: Schmp. 175°C) oder ölig-viskose Substanzen an (**22b/23b**), die in Lösung intensiv fluoreszieren.

Bildungsmechanismus der Diheteropentalene **20/21** und der α-Pyridone **22/23**

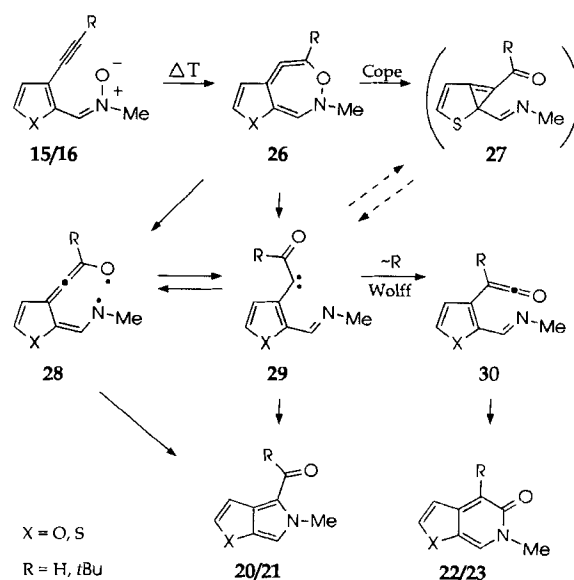
Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Furo- und Thienoanellierten Eninylcarbonylyliden, die bei thermischer Akti-

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Diheteropentalene **20/21** und der α-Pyridone **22/23** (250 MHz, CDCl₃, δ-Werte, *J* in Hz)

	2-H	3-H	6-H	7-H	NCH ₃	R	$J_{2,3}$
20b	7.46	6.60	6.73	—	4.05	1.40	2.2
21b	7.27	7.22	7.00	—	4.06	1.42	6.0
22a	7.57	6.50	—	7.67	3.69	6.60	2.5
22b	7.45	6.96	—	7.62	3.65	1.55	2.5
23a	7.53	6.91	—	7.91	3.73	6.82	6.0
23b	7.63	7.44	—	7.84	3.68	1.62	6.0

vierung im wesentlichen Diheteropentalene ergeben^[1,29], werden aus den strukturanalogen Nitronen **15/16** die entsprechenden Furo- oder Thienopyrrole nur im Fall der **b**-Derivate (R = *t*Bu) erhalten. Zusätzlich dazu treten hier die α-Pyridone **22/23** auf, die ausgehend von den H-terminalen Edukten **15a/16a** die einzigen definierten Produkte sind; d.h. offensichtlich übt der Rest R bei diesen Dipolsystemen einen dirigierenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus. Zur Erklärung dieses Befundes schlagen wir einen Mechanismus vor, der wie im Falle der Carbonylylid-Dipole^[1,16] über eine 1,7-dipolare Cyclisierung eingeleitet wird (Schema 1). Das entstehende Oxazepin-Isomer **26** mit einer kumulierten Dien-Einheit im Ring dürfte äußerst instabil sein und unter N–O-Bindungsspaltung rasch geöffnet werden^[30]. Während sich die abschließende Desaktivierung zu den Diheteropentalenen **20/21** zwanglos über ein Diradikal des Typs **28** deuten läßt (die Bildung aus **26** also formal einer [1,3]-N-Verschiebung entspricht), ist ein plausibler Weg zu den Pyridon-Derivaten nicht ersichtlich.

Schema 1



Als alternative Zwischenstufe bietet sich das aus **26** gebildete – oder mit **28** im Gleichgewicht stehende – Oxo(vinyl)carben **29** an, dem zwei konkurrierende Prozesse offenstehen^[31]: (i) direkte 6-π-Cyclisierung zu den Pyrrolen **20/21** oder (ii) Wolff-Umlagerung zum Dienylketen **30** mit

nachfolgendem Ringschluß zu den α -Pyridonen **22/23**. Entsprechend der bekannten Wanderungstendenz ($H > tBu$ ^[33]) und in Übereinstimmung mit der Reaktivität einfacher Enylnitronen^[17] dominiert bei $R = H$ der Weg über das Keten **30**, bei $R = tBu$ hingegen gewinnt der direkte Ringschluß zum Pyrrol-System an Bedeutung. Anders als im Fall der Umwandlung einfacher Enylnitronen^[21] dürfte das – aus **26** durch Cope-Umlagerung gebildete oder mit **29** im Gleichgewicht stehende – hochgespannte Cyclopropen **27** hier ohne Bedeutung sein.

Zur Reaktion der Furo- und Thienopyridone **22b/23b** mit Sauerstoff

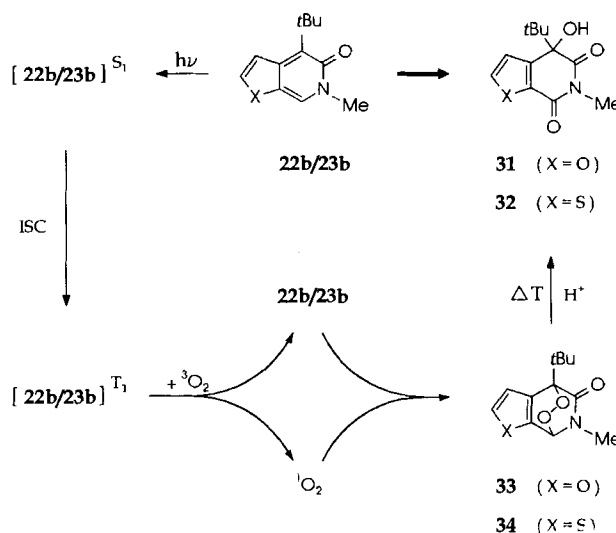
Die chromatographische Reinigung von **22b** und **23b** wurde erheblich dadurch kompliziert, daß beide *tert*-Butylpyridone unter diesen Bedingungen eine definierte Folgereaktion zu Produkten eingehen, die sich auf Grund der Elementaranalyse und des Massenspektrums jeweils durch die Aufnahme eines Sauerstoff-Moleküls von den Edukten unterscheiden. Die übersichtlichen ¹H-NMR-Spektren zeigen ein AB-Quartett für den Furan- ($\delta = 7.69/6.69$, $J_{2,3} = 2.2$ Hz) bzw. den Thiophen-Teil ($\delta = 7.63/7.20$, $J_{2,3} = 5.2$ Hz) und jeweils ein Singulett für die Methyl- und *tert*-Butyl-Protonen. Daß es sich bei den Signalen bei $\delta \approx 3.3$ nicht um Ring-Wasserstoff-Atome handelt sondern um acide Hydroxy-Protonen, wird durch H/D-Austauschexperimente belegt; im IR-Spektrum finden sich die charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} \approx 3540$ cm⁻¹. Auf Grund aller spektroskopischen Informationen (¹³C-NMR-Daten im Exp. Teil) kommen den Produkten die Strukturen der anellierten sechsgliedrigen Imide **31** und **32** zu.

Kontrollversuche mit reinem Furo-pyridon **22b** bestätigen, daß für die Bildung der Endprodukte sowohl Sauerstoff als auch Licht essentiell sind: Während eine Probe unter Lichtausschluß über längere Zeit stabil ist und auch Sauerstoff allein keine Folgereaktion bewirkt, ergibt **22b** in Gegenwart von Sauerstoff bereits mit Tageslicht innerhalb weniger Stunden das Hydroxypyridindion **31**, das in Form stabiler, farbloser Kristalle isoliert werden kann (Schmp. 72°C). Unter analogen Bedingungen wandelt sich das Thienopyridon **23b** in **32** um (Schmp. 65°C).

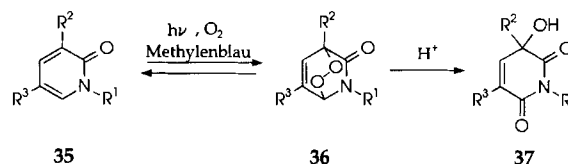
Die experimentellen Befunde bei der Bildung der Imide **31/32** stützen einen Mechanismus, bei dem im einleitenden Schritt Sauerstoff aus dem elektronisch angeregten Singulettzustand in einer Diels-Alder-Addition zu den *endo*-Peroxiden **33/34** reagiert, die anschließend durch Wasser- oder Säurespuren geöffnet werden (Schema 2). Offensichtlich wirken die Pyridone **22b/23b** hierbei nicht nur als Dien-Komponenten sondern auch als Photosensibilisatoren. Für diesen Mechanismus sprechen Untersuchungen von Kanaoka et al., bei denen einfache Pyridone **35** mit unabhängig hergestelltem Singulett-Sauerstoff ($h\nu$, Methyleneblau) umgesetzt wurden^[34]. Obwohl auch in diesem Fall die eigentlichen Diels-Alder-Addukte **36** nicht isoliert werden konnten, erhielt man in Gegenwart von Säurespuren ebenfalls die entsprechenden Imide **37**.

Interessanterweise wird in Abwesenheit von Säure ein Großteil des Edukts zurückisoliert, ein Indiz für die Rever-

Schema 2



sibilität der ¹O₂-Cycloaddition. Ähnlich wie bei unseren Experimenten konnten einige α -Pyrazinone auch ohne externe Triplettensensibilisatoren mit Sauerstoff zu – in diesem Fall sogar isolierbaren – *endo*-Peroxiden umgesetzt werden^[35]. Für α -Pyridone ebenfalls bekannte [4 + 4]-Dimerisierungen werden durch die Anwesenheit von Sauerstoff hingegen nicht beeinträchtigt^[36].



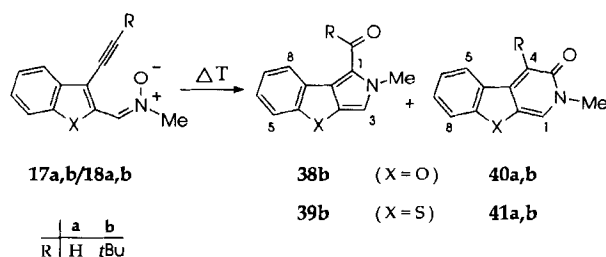
Zugunsten des Mechanismus in Schema 2 spricht weiterhin die Beobachtung, daß bei den in 4-Position unsubstituierten Pyridonen der **a**-Reihe auch bei längeren Reaktionszeiten keine analoge Oxidation stattfindet. Offensichtlich wird das Dien-System erst durch die *tert*-Butyl-Gruppe für den elektrophilen Angriff von Singulett-Sauerstoff hinreichend aktiviert. Es ist bekannt, daß elektronenliefernde Substituenten die Diels-Alder-Reaktivität von Dienen mit ¹O₂ signifikant beeinflussen^[37]. Damit steht im Einklang, daß die Photo-Oxygenierung der Pyridone **35** nur mit Alkyl-substituierten Derivaten erfolgreich war^[34].

Thermolyse der Benzofuro- und Benzothienonitronen **17a, b/18a, b**^[38]

Die optimale Temperatur der Kurzzeitthermolyse für die Benzofuro- und Benzothieno-anellierten Enylnitronen **17/18** unterscheidet sich nur wenig; bei 370–400°C ist in allen Fällen praktisch quantitativer Umsatz erreicht.

Ganz ähnlich wie bei den nicht Benzo-anellierten Nitron-Derivaten werden hauptsächlich Pyrrol- und α -Pyridon-Verbindungen isoliert, wobei die Produktverteilung wieder von der Natur des Rests R abhängt: Während bei $R = H$ ausschließliche Bildung der Benzofuro- oder Benzothieno-

pyridone **40/41** erfolgt, ergeben die *tert*-Butyl-Verbindungen noch zusätzlich die Benzodiheteropentalene **38/39**; die Ausbeuten an isolierten Produkten betragen knapp 30 bis ca. 60% (vgl. Tab. 4); im Fall des Benzothienonitrons **18a** ließ sich die Ausbeute durch Anwendung der Spray-Thermolyse-Technik^[39] von 24 auf 46% steigern.



Tab. 4. Thermolyseprodukte der Benzofuro- und Benzothienonitronen **17a, b/18a, b** und **45/46**

	Pyrrrol-Derivate ^[a]	α -Pyridon-Derivate ^[a]
17a ^[b]	—	40a : 26
17b ^[b]	38b : 26	40b : 34
18a ^[c]	—	41a : 46
18b ^[b]	39b : 14	41b : 30
45 ^[b]	47 : 8	49 : 50
46 ^[b]	48 : 33	50 : 30

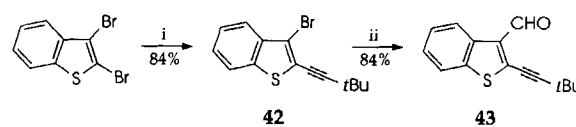
^[a] In % nach chromatographischer Reinigung. — ^[b] Kurzzeithermolyse, 400°C. — ^[c] Spray-Vakuumthermolyse, 600°C.

An Hand der analytischen Daten können die Strukturen der Thermolyseprodukte problemlos bestimmt werden. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale für die Protonen der Heteroringe wurde dabei durch Vergleich mit denen der nicht Benzo-anellierten Derivate vorgenommen (Daten im Exp. Teil). Bei Gegenüberstellung der O- und S-Derivate wird wie dort eine geringe Tieffeldverschiebung für letztere beobachtet ($\Delta\delta = 0.07\text{--}0.20$). Die Unterscheidung zwischen den Pyrrrol- und den Pyridon-Systemen^[40] basiert zudem auf den Diels-Alder-Reaktionen der Sechsring-Diene (s.u.).

Insgesamt wird das Reaktionsergebnis durch die zusätzliche Benzo-Anellierung der Furo-/Thienonitron-Systeme nur unwesentlich beeinflusst; Umwandlungstemperatur und Ausbeuten für **17/18** entsprechen recht genau den Befunden mit den Verbindungen **15/16**. Damit können auch die dort diskutierten Argumente zum mechanistischen Verlauf der Umwandlungen übernommen werden.

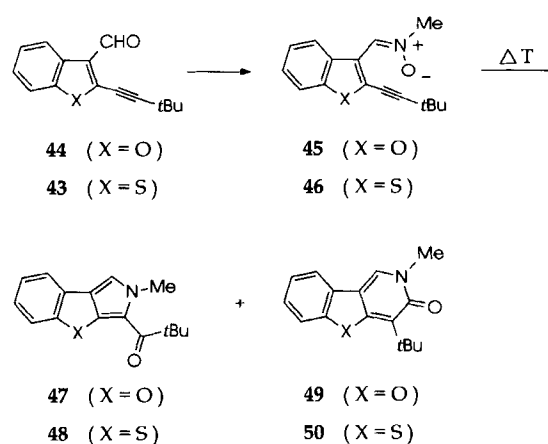
Daß die relative Anordnung der Alkynyl- und Nitron-Gruppen in β - bzw. α -Position für den Reaktionsverlauf nicht ausschlaggebend ist, wurde für jeweils ein Beispiel der O- und S-Reihe verifiziert. Als Vorstufe der Nitron dienen die beiden regioisomeren Aldehyde **43** und **44**^[11], wobei **43** durch chemoselektive 2-Alkinylierung von 2,3-Dibrombenzothiophen^[42] zu **42** und anschließende Formylierung zugänglich war.

Durch Umsetzung der Aldehyde mit MeNHOH · HCl/NaOAc in Ethanol erhielt man die benötigten Ausgangsverbindungen **45/46** mit 70–80% Ausbeute. Bei der Kurzzeit-



i: $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}$, NEt_3 ; ii: $n\text{BuLi}$, DMF

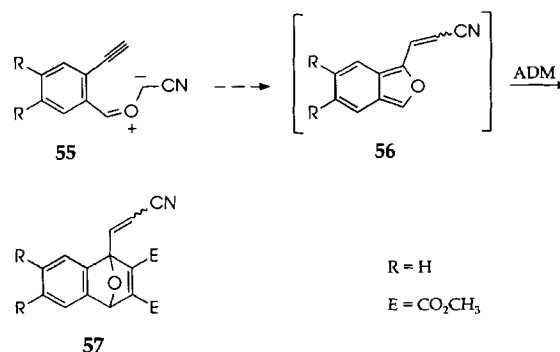
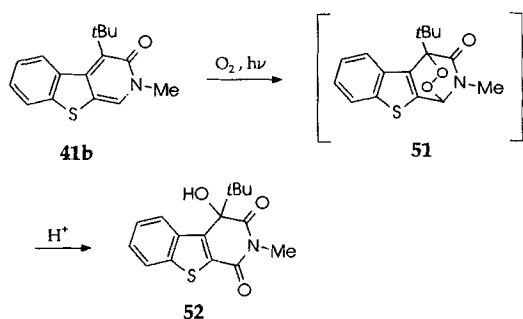
thermolyse war bei einer Säulentemperatur von 400°C auch in diesen Fällen vollständiger Umsatz gewährleistet. Man erhielt ein Rohgemisch, aus dem jeweils zwei monomere Produkte mit den Pyrrol- und α -Pyridon-Strukturen **47/48** bzw. **49/50** in reiner Form isoliert wurden. Ein wenig überraschend war, daß bei Gesamtausbeuten um 60% das Benzofuro-pyridon **49** im Verhältnis ca. 6:1 gegenüber dem Pyrrol-Isomeren **47** dominiert, während das Thiophen-Derivat die entsprechenden Umwandlungsprodukte **48/50** in gleicher Menge liefert (vgl. Tab. 4).



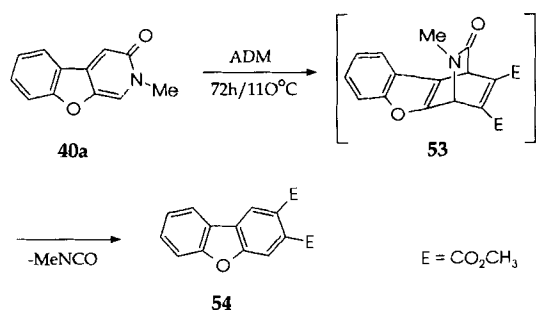
Der markanteste Unterschied bei den ¹H-NMR-Werten der Regioisomerenpaare besteht darin, daß das Signal der olefinischen Ring-Protonen in den Verbindungen **47–50** um 0.22/0.57/0.33/0.49 ppm gegenüber dem von **38b–41b** paramagnetisch verschoben ist (Werte im Exp. Teil).

Im Gegensatz zum Furo-pyridon **22b** erwies sich das Benzo-Analogon **40b** als Oxidations-stabil. Setzt man hingegen eine Lösung des entsprechenden Thieno-Derivats **41b** in Dichlormethan dem Tageslicht aus, so beginnt schon bald die Bildung einer neuen Verbindung; nach zwei Tagen ist laut DC-Kontrolle vollständiger Umsatz erreicht. Chromatographische Aufarbeitung erbringt mit 35% Ausbeute ein Produkt, dem die zu **31/32** analoge Struktur des Hydroxyimids **52** zukommt. Auch in diesem Fall wurde kein direkter Hinweis auf das primäre Diels-Alder-Produkt **51** erhalten. Wahrscheinlich ist die höhere Reaktivität des S-Derivats **41b** auf den größeren Energiegewinn bei der Bildung des Benzoheteroaromaten zurückzuführen.

Unter drastischeren Bedingungen geht auch das isoanellierte Benzofuran **40a** eine [4 + 2]-Cycloaddition ein: Erhitzt man **40a** in siedendem Toluol mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), so ist nach 72 h vollständiger Umsatz erreicht^[43]. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wird mit 51% Ausbeute ein kristallines Produkt isoliert



(Schmp. $146^\circ C$), bei dem es sich aber nicht um das direkte Cycloaddukt **53** handelt. Die auf Grund der 1H -NMR-Daten postulierte Struktur des Dibenzofurandicarbonsäureesters **54** (außer den Singulets für die Methylester-Protonen Signale nur im aromatischen Bereich, keine Absorption für die *N*-Methyl-Protonen) wird durch die Summenformel $C_{16}H_{12}O_5$ (Elementaranalyse) bestätigt. Offensichtlich geht das Primäraddukt unter den Bedingungen eine rasche Cycloreversion zu **54** und Methylisocyanat ein. Überraschenderweise ist **54** bislang noch nicht beschrieben.



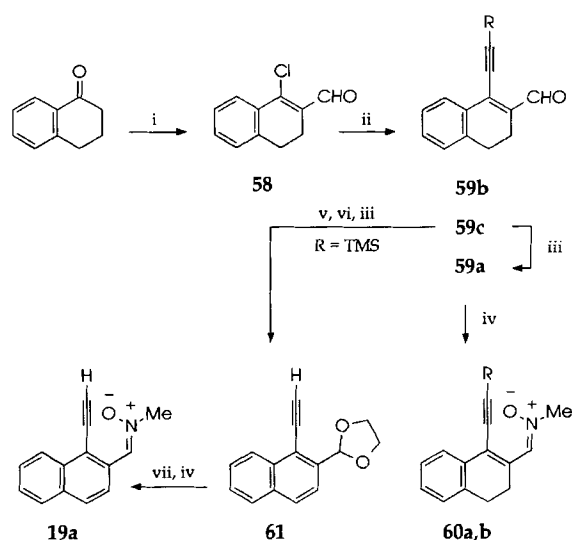
Thermolyse des Naphtho-annelierten Nitrons **19a** und dessen Dihydro-Derivaten **60a, b**^[20]

Enynyl-konjugierte 1,3-Dipole mit Benzo-Anellierung der zentralen Doppelbindung sind bislang nur in zwei Fällen untersucht worden: Während für das *o*-Alkynylphenylcarbonylylid **55** die angestrebte Umwandlung zum Isobenzofuran **56** an Hand des Abfangprodukts **57** in geringem Anteil nachgewiesen werden konnte^[1], blieben alle diesbezüglichen Versuche mit dem entsprechenden Naphtho-Derivat (**55**, $R/R = CH=CHCH=CH$) erfolglos^[45], möglicherweise wegen der bekannt hohen Instabilität des Naphtho[2,3-*c*]furan-Systems^[46]. Für unsere Arbeiten mit Nitronen als Dipol-Komponente haben wir deshalb ausgehend von **19** die angular anellierte Derivate angestrebt.

Zur Herstellung von **19a** haben wir nicht die für die Aldehyd-Vorstufe bekannte, in nur sehr mäßiger Ausbeute ablaufende Synthesesequenz gewählt^[47], sondern ausgehend von dem preiswerten α -Tetralon in einer Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion^[48] zunächst den β -Chlorvinylaldehyd **58** hergestellt (Variante nach Huet^[49]). Nach Pd-katalysierter Alkinylierung zu **59** und anschließender Dehydrierung der TMS- und Acetal-geschützten Verbindung ist das Nitron

19a über **61** bequem zugänglich (Schema 3). Gleichzeitig bestand über **59** ein einfacher Weg zu den Dihydro-Verbindungen **60a, b**.

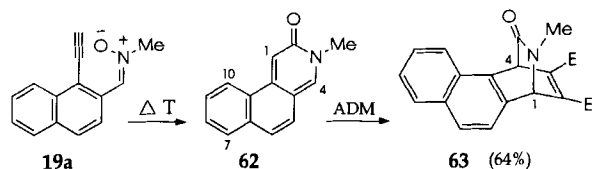
Schema 3



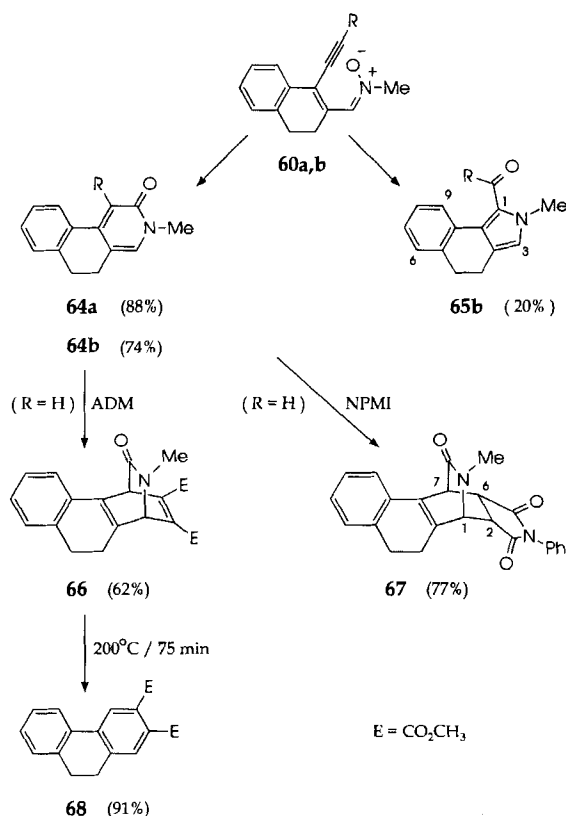
i: $POCl_3, DMF$; ii: $RC\equiv CH, PdCl_2(PPh_3)_2/CuI, NEt_3$; iii: CH_3OH, K_2CO_3 ; iv: $CH_3NHOH \cdot HCl, NaOAc$; v: Glycol, Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS); vi: DDQ, Benzol; vii: Aceton, H_2O , PPTS

Unter den Bedingungen der Kurzzeitthermolyse ($350^\circ C/10$ s) geht das Naphthalin-Derivat **19a** ebenfalls die angestrebte Umwandlung ein. Die chromatographische Auftrennung des Rohgemischs ergab ein einziges definiertes Produkt, das als das Benzo[*f*]isochinolon **62** identifiziert wurde. Unerwarteterweise ließ sich die Ausbeute von 22% nicht nur durch Anwendung der Spray-Vakuum-Technik ($580^\circ C$) auf 30% erhöhen, sondern in etwa gleichem Maße auch bei Durchführung der Reaktion in einem Autoklaven mit Benzol als Solvens ($200^\circ C, 3.5$ h, 31%); für aromatisch anellierte Enynlnitronen ist dies das erste Beispiel einer derartigen Umwandlung in Lösung.

Daß die Naphtho-Anellierung in **19** den Umwandlungsprozeß in der Tat weniger stark beeinträchtigt als erwartet, geht aus den Thermolyseexperimenten mit den Dihydro-Analoga **60a, b** hervor: Obwohl die Ausbeuten mit 88% (zu **64a**) bzw. 94% (zu **64b** + **65b**) deutlich größer sind, unter-



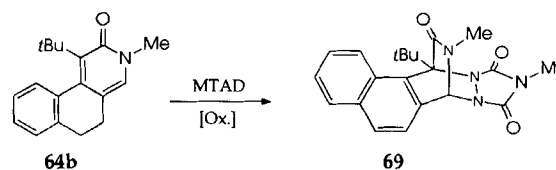
scheidet sich die Geschwindigkeit der Umsetzung bei 200°C praktisch nicht (jeweils 3.5 h). Während bei der Reaktion der terminal unsubstituierten Alkine **19a/60a** wieder ausschließlich der Weg zu den Pyridon-Systemen **62/64a** nachweisbar ist, wird im Fall der *tert*-Butyl-Verbindung **60b** neben **64b** auch das isoanellierte Pyrrol **65b** gebildet (ca. 7:2).



Überraschenderweise unterscheidet sich die Diels-Alder-Reaktivität des – auch durch DDQ-Dehydrierung von **64a** zugänglichen – Benzofuranoisochinolons **62** nicht gravierend von der des Dihydro-Derivats. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ist **62** nach 20 h, **64a** nach 70 h vollständig umgesetzt; nach der Aufarbeitung erhält man die entsprechenden Cycloaddukte **63** und **66** mit jeweils knapp 70% Ausbeute. Im Gegensatz zum Benzofurano-Cycloaddukt **53** sind die Naphthalin-Derivate **63** und **66** unter den Bildungsbedingungen stabil; für **66** findet z.B. die Cycloreversion zu Methylisocyanat und dem Dihydrophenanthrendicarbonsäuredimethylester **68** erst beim Erhitzen auf 200°C (75 min) statt. Am Beispiel von **64a** wurde gezeigt, daß auch *N*-Phenylmaleimid (NPMI) genügend reaktiv ist und mit ca. 80% Ausbeute *endo*-selektiv zu **67** führt.

Eine erhebliche Verringerung der Reaktivität verursacht hingegen die *tert*-Butyl-Gruppe im Pyridon **64b**: Nachdem mit ADM, MSA oder NPMI auch nach mehrtätigem Erhitzen in rückfließendem Toluol keine Produktbildung beobachtet worden war, gelang schließlich eine Addition mit dem besonders reaktiven *N*-Methyltriazolidion (MTAD, 3 d, 25°C). Bei dem mit 30% Ausbeute isolierten Produkt handelte es sich jedoch nicht um das direkte Cycloaddukt sondern um das Naphthalin-Derivat **69**. Dabei muß offen bleiben, ob die Dehydrierung vor der Addition oder erst danach erfolgt ist.

Die Struktur von **69** ist vor allem durch die ¹H-NMR-Daten belegt. Es fehlen Signale für aliphatische Methylen-Protonen, entsprechend ist die Zahl der aromatischen Wasserstoff-Atome um zwei erhöht. Der besondere Raumanpruch des *tert*-Butyl-Substituenten dokumentiert sich in der Nichtäquivalenz der Methyl-Protonen, für die unter normalen Meßbedingungen drei Signale registriert werden. Von den Singulettensignalen bei $\delta = 1.80, 2.11$ und 2.20 zeigen die beiden letzteren einen eindeutigen NO-Effekt mit dem *peri*-ständigen Naphthalin-Proton.



Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Reaktionsprinzip der 1,7-dipolaren Cyclisierung von Enynylnitronen mit nachfolgender Ringverengung der primär entstandenen Oxazepin-Isomeren einen neuartigen Zugang zu isoanellierten Pyrrolen und α -Pyridonen eröffnet. Durch die Entwicklung relativ einfacher Syntheseverfahren für die Ausgangssysteme liegt damit eine alternative, breit variiere Methode zur Gewinnung derartiger Heterobicyclen vor, die auch als Synthesezwischenprodukte von aktuellem Interesse sind.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Fritz danken wir für einige NMR-Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmp. (nicht korrigiert): Bock-Monoscop und Apparat Tottoli (Fa. Büchi). – IR: Perkin-Elmer 297 Infrarot Spectrophotometer. – ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker WM 250 (250 MHz), Bruker WM 400 (400 MHz); TMS als interner Standard (wenn nicht anders spezifiziert, handelt es sich bei ¹H-NMR um 250 MHz-Daten, bei ¹³C-NMR um 100 MHz-Daten, in CDCl₃). – MS: Finnigan MAT 44S (70 eV) mit Datensystem MAT SS 200. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. – Blitzz chromatographie: Aluminiumoxid Woelm B Super 1 neutral, Aktivitätsstufe 3; ICN Silica 32–36, Fa. ICN Biomedicals. – MPLC: Lichroprep Si 60, Fa. Merck. – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F-254, neutral, Typ E, 0.2 mm (Merck 5550). – Kurzzeithermolyse (KZT) wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Lit.^[1] durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N*-Methylnitronen: a) Zu einer gerührten Lösung von 10.0 mmol des jeweiligen Aldehyds in 25 ml Ben-

zol tropft man bei Raumtemp. unter N₂ 10.0 mmol *N*-Methyl-*N*,*O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin. Bleibt die Reaktion auf der Halbamin-Stufe stehen (DC-Kontrolle) wird mit einigen Tropfen Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat versetzt und bis zur vollständigen Freisetzung des Nitrons weitergerührt. Dann werden Lösungsmittel und Hexamethyldisiloxan i.Vak. entfernt, der Rückstand wird durch Al₂O₃ (CH₂Cl₂) filtriert und anschließend kristallisiert.

b) Zu einer gut gerührten Suspension von 10.0 mmol des entsprechenden Aldehyds und 1.00 g (12.0 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid in 25 ml Ethanol gibt man 1.97 g (24.0 mmol) Natriumacetat. Nach Rühren unter N₂ bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) hydrolysiert man mit 100 ml Wasser/Ether (1:1), extrahiert anschließend fünfmal mit je 30 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Extrakte mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Die weitere Reinigung erfolgt auf die jeweils angegebene Weise.

3-Ethynyl-2-thiophencarbaldehyd (11a): Eine Lösung von 1.82 g (8.80 mmol) **11e**^[11] in 50 ml trockenem Methanol wird mit einer Spatelspitze K₂CO₃ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Man engt auf ca. 10 ml ein, fügt 100 ml Wasser/Ether (1:1) hinzu, extrahiert mit Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen zunächst mit ges. NH₄Cl- und dann mit ges. NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit MgSO₄, Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. und Filtration durch SiO₂ (CH₂Cl₂) isoliert man 1.18 g (98%) **11a** als gelbes Öl. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3310 cm⁻¹ (C≡C–H), 3110, 2840, 2820, 1680 (C=O), 1420, 1380, 1240, 1190. – ¹H-NMR: δ = 10.14 (d, CHO; *J* = 1.3 Hz), 7.69 (dd, 5-H; *J* = 4.8/1.3 Hz), 7.22 (d, 4-H; *J* = 4.8 Hz), 3.50 (s, C≡CH).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 11a, hergestellt zur vollständigen Charakterisierung von **11a**. Rote Kristalle, Schmp. 228°C (Ethylacetat/Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (N–H), 3100, 1620, 1520, 1500, 1330, 1310. – ¹H-NMR: δ = 11.30 (br. s, NH), 9.16 (d, 6'-H; *J*_{6',8'} = 3.0 Hz), 8.47 (s, 1'-H), 8.38 (dd, 8'-H), 8.03 (d, 9'-H; *J*_{8',9'} = 6.8 Hz), 7.40 (d, 5-H; *J*_{4,5} = 4.9 Hz), 7.15 (d, 4-H), 3.48 (s, C≡CH). – C₁₃H₈N₄O₄S (316.3): ber. C 49.37, H 2.55, N 17.71; gef. C 49.06, H 2.55, N 17.41.

3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-2-thiophencarbaldehyd (11b): Eine Suspension von 5.00 g (26.2 mmol) 3-Brom-2-thiophencarbaldehyd^[50], 355 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 10 mg CuI in 100 ml Triethylamin wird mit 2.56 g (31.2 mmol) *tert*-Butylacetylen versetzt und bei Raumtemp. bis zu vollständigem Umsatz gerührt (ca. 12 h). Anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Nach Blitzchromatographie [SiO₂, CH₂Cl₂/Petrolether (1:1)] isoliert man 4.80 g (96%) **11b** als gelbbraunes Öl. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2220 (C≡C), 1675 (C=O), 1420, 1390, 1230. – ¹H-NMR: δ = 10.10 (d, CHO; *J* = 1.2 Hz), 7.64 (dd, 5-H; *J* = 4.8/1.2 Hz), 7.12 (d, 4-H; *J* = 4.8 Hz), 1.36 (s, *t*Bu).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 11b, hergestellt zur vollständigen Charakterisierung von **11b**. Orangerote Kristalle, Schmp. 236°C (Ethylacetat/Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹ (N–H), 3100, 2970, 2220 (C≡C), 1620, 1600, 1510, 1330, 1315. – ¹H-NMR: δ = 11.30 (s, NH), 9.14 (d, 6'-H; *J*_{6',8'} = 3.0 Hz), 8.36 (dd, 8'-H), 8.35 (d, 1'-H; *J*_{1',5} = 0.3 Hz), 8.00 (d, 9'-H; *J*_{8',9'} = 9.8 Hz), 7.34 (dd, 5-H), 7.02 (d, 4-H; *J*_{4,5} = 5.3 Hz), 1.34 (s, *t*Bu). – C₁₇H₁₄N₄O₄S (372.4): ber. C 54.83, H 4.33, N 15.04; gef. C 54.53, H 4.33, N 14.83.

1-Ethynyl-2-naphthalincarbaldehyd (14a): Eine Lösung von 990 mg (4.42 mmol) **61** (Herstellung s.u.) und 200 mg Pyridinium-*p*-toluolsulfonat in 44 ml Aceton/Wasser (10:1) wird 14 h bei 55°C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Anschließende Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)] ergibt 675 mg (85%) **14a**, dessen physikalische Daten mit den Literaturwerten^[47] übereinstimmen.

(Z)-N-[(3-Ethynyl-2-furyl)methylen]methanamin-N-oxid (15a): Gemäß der allg. Vorschrift a) werden 1.00 g (8.30 mmol) **10a**^[11] mit 1.58 g (8.30 mmol) *N*-Methyl-*N*,*O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin in 20 ml Benzol umgesetzt. Kristallisation aus Ether/Petrolether ergibt 0.90 g (72%) **15a** als bräunliche Nadeln, Schmp. 92°C. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3320 cm⁻¹ (C≡C–H), 2960, 2120 (C≡C), 1600, 1430, 1190, 950. – ¹H-NMR: δ = 7.48 (d, 5'-H; *J*_{4',5'} = 1.8 Hz), 7.42 (s, 1-H), 6.49 (d, 4'-H), 3.83 (s, NCH₃), 3.38 (s, C≡CH). – C₈H₇NO₂ (149.1): ber. C 64.42, H 4.73, N 9.39; gef. C 64.67, H 4.78, N 9.42.

(E)/(Z)-N-[(3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-2-furyl)methylen]methanamin-N-oxid (15b): Nach der allg. Vorschrift b) werden 1.50 g (8.50 mmol) **10b**^[11] in 20 ml Ethanol mit 0.92 g (11.0 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid und 1.80 g (22.0 mmol) Natriumacetat umgesetzt (ca. 3 h). Nach Chromatographie (Al₂O₃, CH₂Cl₂) erhält man 1.50 g (86%) eines (Z)/(E)-Isomerenmischs (97:3) von **15b**. Kristallisation aus Ether/Hexan ergibt (Z)-**15b** als bräunliche Nadeln, Schmp. 134°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm⁻¹, 3040, 2980, 2230 (C≡C), 1600, 1380, 1300, 1180, 1130. – ¹H-NMR [Werte in

Klammern für (E)-Isomer]: δ = 7.45 [7.41] (s, 5'-H; *J*_{4',5'} = 1.8 [1.8] Hz), 7.25 [7.72] (s, 1-H), 6.41 [6.43] (d, 4'-H), 3.81 [3.99] (s, NCH₃), 1.27 [1.24] (s, *t*Bu). – C₁₂H₉NO₂ (205.3): ber. C 70.22, H 7.37, N 6.82; gef. C 70.18, H 7.30, N 6.78.

(Z)-N-[(3-Ethynyl-2-thienyl)methylen]methanamin-N-oxid (16a): Gemäß der allg. Vorschrift a) werden 0.80 g (5.90 mmol) **11a** in 15 ml Benzol mit 1.13 g (5.90 mmol) *N*-Methyl-*N*,*O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin umgesetzt (ca. 3 h). Kristallisation aus Ether/Hexan ergibt 0.87 g (90%) **16a** als gelbbraune Nadeln, Schmp. 122°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3320 cm⁻¹ (C≡C–H), 3090, 2940, 2100 (C≡C), 1420, 1380, 1180. – ¹H-NMR: δ = 8.10 (s, 1-H), 7.37 (d, 5'-H; *J*_{4',5'} = 5.0 Hz), 7.19 (d, 4'-H), 3.93 (s, NCH₃), 3.48 (s, C≡CH). – C₈H₇NOS (165.2): ber. C 58.16, H 4.27, N 8.48; gef. C 58.12, H 4.27, N 8.48.

(Z)-N-[(3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-2-thienyl)methylen]methanamin-N-oxid (16b): Gemäß der allg. Vorschrift b) werden 1.92 g (10 mmol) **11b** mit 0.98 g (11.7 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid und 1.92 g (23.4 mmol) Natriumacetat in 20 ml Ethanol umgesetzt (ca. 3 h). Kristallisation aus Ether/Hexan ergibt 2.00 g (90%) **16b** als farblose Nadeln, Schmp. 121°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 2970, 2200 (C≡C), 1580, 1365, 1250, 1175. – ¹H-NMR: δ = 7.98 (s, 1-H), 7.34 (d, 5'-H; *J*_{4',5'} = 5.0 Hz), 7.10 (d, 4'-H), 3.93 (s, NCH₃), 1.37 (s, *t*Bu). – C₁₂H₁₅NOS (221.3): ber. C 65.12, H 6.83, N 6.33; gef. C 65.04, H 6.78, N 6.34.

(E)/(Z)-N-[(3-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl]-2-benzofuranyl)methylen]methanamin-N-oxid (17c): Eine Suspension von 500 mg (2.06 mmol) **12c**^[11], 207 mg (2.47 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid und 405 mg (4.94 mmol) Natriumacetat in 35 ml trockenem Ethanol wird bei Raumtemp. 2 h gerührt. Danach gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. und Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:2)] erhält man 423 mg (76%) **17c** als (E)/(Z)-Isomerenmisch (1:10) in Form gelber Kristalle. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 2940, 2150 (C≡C), 1600, 970. – ¹H-NMR [Werte in Klammern für (E)-Isomer]: δ = 7.68–7.58 [7.68–7.58] (m, Ar-H), 7.62 [7.98] (s, 1-H), 7.48–7.27 [7.48–7.27] (m, Ar-H), 3.96 [4.22] (s, NCH₃), 0.32 [0.30] (s, TMS). – C₁₅H₁₇NO₂Si (271.4): ber. C 66.39, H 6.31, N 5.16; gef. C 66.27, H 6.27, N 5.06.

(E)/(Z)-N-[(3-Ethynyl-2-benzofuranyl)methylen]methanamin-N-oxid (17a): Zu 250 mg (0.92 mmol) **17c** in 35 ml trockenem Methanol wird eine Spatelspitze K₂CO₃ gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung in ges. NH₄Cl-Lösung gegeben, mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Anschließende Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:2)] ergibt 152 mg (83%) **17a** als (E)/(Z)-Isomerenmisch (1:11) in Form eines gelben Feststoffs. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹ (C≡C–H), 3090, 2090 (C≡C), 1595, 1405, 1180, 970. – ¹H-NMR [Werte in Klammern für (E)-Isomer]: δ = 7.68–7.59 [7.68–7.59] (m, Ar-H), 7.65 [7.98] (s, 1-H), 7.50–7.28 [7.50–7.28] (m, Ar-H), 3.95 [4.22] (s, NCH₃), 3.70 [3.64] (s, C≡CH). – C₁₂H₉NO₂ (199.2): ber. C 72.35, H 4.55, N 7.03; gef. C 71.55, H 4.58, N 6.91.

(Z)-N-[(3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-2-benzofuranyl)methylen]methanamin-N-oxid (17b): Eine Suspension aus 0.85 g (3.76 mmol) **12b**^[11], 0.38 g (4.51 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid und 0.74 g (9.02 mmol) Natriumacetat in 30 ml trockenem Ethanol wird bei Raumtemp. 6 h gerührt. Danach gibt man die Reaktionsmischung in ges. NaHCO₃-Lösung, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Anschließende Blitzchromatographie (Al₂O₃, CH₂Cl₂) ergibt 0.53 g (56%) **17b** als farblose Kristalle, Schmp. 117–118°C (CH₂Cl₂). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2960, 2220 (C≡C), 1595, 1415, 925. – ¹H-NMR: δ = 7.60 (m, Ar-H), 7.52 (s, 1-H), 7.38, 7.29 (m, Ar-H), 3.95 (s, NCH₃), 1.41 (s, *t*Bu). – C₁₆H₁₇NO₂ (255.3): ber. C 75.27, H 6.71, N 5.49; gef. C 75.24, H 6.67, N 5.45.

(Z)-N-[(3-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl]-2-benzothieryl)methylen]methanamin-N-oxid (18c): Eine Suspension von 379 mg (1.47 mmol) **13c**^[11], 147 mg (1.76 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid und 289 mg (3.52 mmol) Natriumacetat in 40 ml trockenem Ethanol wird 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Anschließende Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] ergibt 380 mg (90%) **18c** als farblosen Feststoff, Schmp. 138°C (Ethanol/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2950, 2140 (C≡C), 1560, 1180. – ¹H-NMR: δ = 8.20 (s, 1-H), 7.95–7.82, 7.50–7.38 (m, Ar-H), 3.98 (s, NCH₃), 0.35 (s, TMS). – C₁₅H₁₇NOSSi (287.5): ber. C 62.68, H 5.96, N 4.87; gef. C 62.52, H 5.87, N 4.80.

(Z)-N-[(3-Ethynyl-2-benzothieryl)methylen]methanamin-N-oxid (18a): Zu 295 mg (1.03 mmol) **18c** in 20 ml trockenem Methanol gibt man eine Spatelspitze K₂CO₃ und rührt 15 min bei Raumtemp. Danach gibt man die Reak-

(m, Ar-H), 6.86 (d, 4-H), 3.62 (s, NCH₃). – C₁₂H₉NO₂ (199.2): ber. C 72.35, H 4.55, N 7.03; gef. C 72.27, H 4.57, N 7.06.

Thermolyse von 17b: KZT einer Lösung von 180 mg (0.71 mmol) **17b** in 71 ml trockenem Benzol bei 400°C ergibt 158 mg (88%) Rohthermolysat, das 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-methylbenzofuro[2,3-c]pyrid-3-on (**40b**) und 1-(2,2-Dimethylpropanoyl)-2-methylbenzofuro[2,3-c]pyrrol (**38b**) im Verhältnis 1.4:1 enthält (¹H-NMR-Analyse). Blitzchromatographie des Rohthermolysats (Al₂O₃, CH₂Cl₂) ergibt 62.0 mg (34%) **40b** und eine verunreinigte Fraktion von **38b**. Durch eine weitere Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] isoliert man daraus 46.0 mg (26%) **38b**.

38b: Gelbe Kristalle, Schmp. 98–99°C (Ether/Pentan). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2960, 1640 (C=O), 1355. – ¹H-NMR: δ = 8.03, 7.49, 7.37, 7.29 (m, Ar-H), 6.82 (s, 3-H), 4.06 (s, NCH₃), 1.55 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NO₂ (255.3): ber. C 75.27, H 6.71, N 5.49; gef. C 75.18, H 6.72, N 5.40.

40b: Gelbe Kristalle, Schmp. 166°C (Ether/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 2950, 2920, 1680 (C=O), 1610, 1580. – ¹H-NMR: δ = 8.18 (m, Ar-H), 7.54 (s, 1-H), 7.51, 7.39, 7.29 (m, Ar-H), 3.63 (s, NCH₃), 1.72 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NO₂ (255.3): ber. C 75.27, H 6.71, N 5.49; gef. C 75.29, H 6.70, N 5.48.

Thermolyse von 18a: a) KZT einer Lösung von 280 mg (1.30 mmol) **18a** in 87 ml trockenem Benzol bei 400°C ergibt 129 mg (46%) Rohpyrolysat, aus dem durch Blitzchromatographie [SiO₂, Ethylacetat/Methanol (10:1)] 68.0 mg (24%) 2-Methylbenzothieno[2,3-c]pyrid-3-on (**41a**) isoliert werden.

b) Bei Verwendung der Spray-Thermolysetechnik^[39] erhält man für einen analogen Ansatz 128 mg (46%) **41a** als gelben Feststoff, Schmp. 201°C (Ethanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2900, 1655 (C=O), 1580. – ¹H-NMR: δ = 7.95 (m, Ar-H), 7.73 (s, 1-H), 7.65, 7.51, 7.39 (m, Ar-H), 7.19 (s, 4-H), 3.77 (s, NCH₃). – C₁₂H₉NOS (215.3): ber. C 66.95, H 4.21, N 6.51; gef. C 66.82, H 4.27, N 6.52.

Thermolyse von 18b: KZT einer Lösung von 238 mg (0.88 mmol) **18b** in 88 ml trockenem Benzol bei 400°C ergibt 228 mg (96%) Rohpyrolysat, das 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-methylbenzothieno[2,3-c]pyrid-3-on (**41b**) und 1-(2,2-Dimethylpropanoyl)-2-methylbenzothieno[2,3-c]pyrrol (**39b**) im Verhältnis 1.8:1 enthält (¹H-NMR-Analyse). Blitzchromatographie des Rohthermolysats [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] ergibt 72.0 mg (30%) **41b** und eine verunreinigte Fraktion von **39b**. Aus dieser isoliert man durch eine weitere Blitzchromatographie [SiO₂, Hexan/Ethylacetat (10:1)] 33.0 mg (14%) **39b**.

39b: Braune Kristalle, Schmp. 74°C (Ether/Pentan). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2960, 1655 (C=O), 1475, 1380. – ¹H-NMR: δ = 7.66, 7.25 (m, Ar-H), 6.75 (s, 3-H), 3.74 (s, NCH₃), 1.38 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NOS (271.4): ber. C 70.81, H 6.31, N 5.16; gef. C 70.72, H 6.34, N 5.07.

41b: Gelber, amorpher Feststoff. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2950, 1630 (C=O), 1590, 1580. – ¹H-NMR: δ = 8.29, 7.61 (m, Ar-H), 7.53 (s, 1H), 7.45–7.30 (m, Ar-H), 3.63 (s, NCH₃), 1.71 (s, tBu). – GC-MS (EI), *m/z* (%): 271 (70) [M⁺], 270 (100), 256 (85), 228 (56), 42 (27).

3-Brom-2-(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzothiophen (42): In einer verschleißbaren Glasbombe rührt man unter Ar eine Suspension von 2.00 g (6.84 mmol) 2,3-Dibrombenzothiophen^[42], 30 ml Triethylamin, 0.67 g (8.20 mmol) *tert*-Butylacetylen, 96 mg (0.14 mmol, 2 mol-%) Pd[(PPh₃)₂Cl₂] und 13 mg (0.07 mmol, 1 mol-%) CuI 19 h bei Raumtemp. Danach wird die Reaktionsmischung filtriert und i.Vak. eingengt. Anschließend Blitzchromatographie (SiO₂, Cyclohexan) ergibt 1.69 g (84%) **42** als farblose Kristalle, Schmp. 65°C. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2980, 2230 (C≡C), 1435, 1270. – ¹H-NMR: δ = 7.76–7.68, 7.46–7.34 (m, Ar-H), 1.38 (s, tBu). – C₁₄H₁₃BrS (293.2): ber. C 57.35, H 4.47; gef. C 57.14, H 4.48.

2-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-3-benzothiophencarbaldehyd (43): Zu einer Lösung von 696 mg (2.37 mmol) **42** in 50 ml trockenem Ether tropft man unter N₂ bei –78°C 2.42 mmol (1.10 ml einer 2.2 M Lösung in Hexan) *n*BuLi und rührt 1 h bei dieser Temp. Dann tropft man eine Lösung von 280 mg (3.83 mmol) DMF in 2 ml trockenem Ether zu, erwärmt auf Raumtemp. und rührt weitere 3 h. Danach gibt man die Reaktionsmischung in ges. NH₄Cl-Lösung, extrahiert mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Anschließend Blitzchromatographie des Rückstands [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] ergibt 480 mg (84%) **43** als farblose Kristalle, Schmp. 94°C. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 2980, 2830, 2220 (C≡C), 1685 (C=O), 1365. – ¹H-NMR: δ = 10.33 (s, CHO), 8.65, 7.74, 7.51–7.38 (m, Ar-H), 1.39 (s, tBu). – C₁₅H₁₄OS (242.3): ber. C 74.34, H 5.82; gef. C 74.25, H 5.83.

(*Z*)-*N*-{[2-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-3-benzofuran]methyl}-methanamin-*N*-oxid (**45**): Zu 697 mg (3.08 mmol) **44**^[1] und 309 mg (3.70 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid in 50 ml trockenem Ethanol gibt man 607 mg (7.40 mmol) Natriumacetat und rührt 7 h bei Raumtemp. Danach gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man durch Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:2)] 550 mg (70%) **45** als farblose Kristalle, Schmp. 92°C (Ether/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3030, 2970, 2210 (C≡C),

1600, 1170, 1015. – ¹H-NMR: δ = 8.61 (m, Ar-H), 7.46 (s, 1-H), 7.41–7.22 (m, Ar-H), 3.92 (s, NCH₃), 1.40 (s, tBu). – MS (EI), *m/z* (%): 255 (32) [M⁺], 198 (100), 115 (46), 42 (51), 41 (49), 39 (41). – C₁₆H₁₇NO₂: Molekülmasse ber. 255.1259, gef. 255.1266 (MS).

(*E*)/(*Z*)-*N*-{[2-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-3-benzothiophen]methyl}-methanamin-*N*-oxid (**46**): Eine Suspension von 431 mg (1.78 mmol) **43**, 178 mg (2.14 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid und 350 mg (4.27 mmol) Natriumacetat in 40 ml trockenem Ethanol wird 17 h bei Raumtemp. gerührt. Danach gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man durch Blitzchromatographie (SiO₂, Ethylacetat) 390 mg (81%) **46** als (*E*)/(*Z*)-Isomerenmisch (1:13) in Form farbloser Kristalle. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2960, 2210 (C≡C), 1575, 1180, 970. – ¹H-NMR [Werte in Klammern für (*E*)-Isomer]: δ = 8.27 [8.27], 7.67 [7.67] (m, Ar-H), 7.64 [7.97] (s, 1-H), 7.36 [7.36] (m, Ar-H), 3.94 [3.77] (s, NCH₃), 1.36 [1.36] (s, tBu). – C₁₆H₁₇NOS (271.4): ber. C 70.81, H 6.31, N 5.16; gef. C 70.75, H 6.27, N 5.02.

Thermolyse von 45: KZT einer Lösung von 210 mg (0.82 mmol) **45** in 82 ml trockenem Benzol bei 400°C ergibt 188 mg (90%) Rohpyrolysat, das 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-methylbenzofuro[3,2-c]pyrid-3-on (**49**) und 3-(2,2-Dimethylpropanoyl)-2-methylbenzofuro[2,3-c]pyrrol (**47**) im Verhältnis 5.6:1 enthält (¹H-NMR-Analyse). Blitzchromatographie des Rohthermolysats [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:2)] ergibt 106 mg (50%) **49** und eine verunreinigte Fraktion von **47**, aus der man durch eine weitere Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] 17.0 mg (8%) **47** isoliert.

47: Gelbe Kristalle, Schmp. 136°C (Ether/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2950, 1640 (C=O), 1430, 1200. – ¹H-NMR: δ = 7.64, 7.51, 7.34–7.21 (m, Ar-H), 7.04 (s, 1-H), 4.08 (s, NCH₃), 1.46 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NO₂ (255.3): ber. C 75.27, H 6.71, N 5.49; gef. C 75.46, H 6.71, N 5.41.

49: Gelbe Kristalle, Schmp. 193°C (Ethanol/Ether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3030, 2940, 1670 (C=O), 1600. – ¹H-NMR: δ = 7.87 (s, 1-H), 7.59, 7.38–7.18 (m, Ar-H), 3.67 (s, NCH₃), 1.61 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NO₂ (255.3): ber. C 75.27, H 6.71, N 5.49; gef. C 75.57, H 6.67, N 5.48.

Thermolyse von 46: KZT einer Lösung von 320 mg (1.18 mmol) **46** in 79 ml trockenem Benzol bei 400°C ergibt 279 mg (87%) Rohpyrolysat, das 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-methylbenzothieno[3,2-c]pyrid-3-on (**50**) und 3-(2,2-Dimethylpropanoyl)-2-methylbenzothieno[2,3-c]pyrrol (**48**) im Verhältnis 1:1.1 enthält (¹H-NMR-Analyse). Blitzchromatographie des Rohthermolysats [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] ergibt 95.0 mg (30%) **50** und eine verunreinigte Fraktion von **48**. Aus dieser isoliert man durch eine weitere Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] 106 mg (33%) **48**.

48: Braune Kristalle, Schmp. 116 (Ether/Pentan). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 2960, 1635 (C=O), 1400, 940. – ¹H-NMR: δ = 7.77–7.66, 7.37–7.23 (m, Ar-H), 7.32 (s, 1-H), 4.09 (s, NCH₃), 1.47 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NOS (271.4): ber. C 70.81, H 6.31, N 5.16; gef. C 70.56, H 6.30, N 5.01.

50: Farblose Kristalle, Schmp. 215°C (Ethanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3000, 2940, 1650 (C=O), 1595. – ¹H-NMR: δ = 8.02 (s, 1-H), 7.64, 7.54, 7.29 (m, Ar-H), 3.68 (s, NCH₃), 1.63 (s, tBu). – C₁₆H₁₇NOS (271.4): ber. C 70.81, H 6.31, N 5.16; gef. C 70.63, H 6.26, N 5.01.

4-(1,1-Dimethylethyl)-4-hydroxy-2-methylbenzothieno[2,3-c]pyridin-1,3-dion (52): Wird eine Lösung von 74 mg (0.27 mmol) **41b** in 20 ml CH₂Cl₂ bei Tageslicht gerührt, so ist nach 3 d kein Edukt mehr vorhanden (DC-Kontrolle). Durch Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] erhält man 29 mg (35%) **52** als farblose Kristalle, Schmp. 134°C (Ether/Pentan). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3500 cm⁻¹ (O–H), 3060, 2970, 1710 (C=O), 1670 (C=O), 1350, 1285, 1090. – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.86, 7.50–7.40 (m, Ar-H), 3.99 (s, OH), 3.35 (s, NCH₃), 0.96 (s, tBu). – ¹³C-NMR: δ = 177.8, 161.5 (C-1, -3), 141.9, 140.8, 137.8, 129.4 (C-5, -6, -7, -8), 128.4, 127.5, 125.1, 122.9 (C-4a, -4b, -8a, -9a), 82.9 (C-4), 43.0 (C-2'), 27.1 (C-1'), 25.8 (C-1'). – C₁₆H₁₇NO₃S (303.4): ber. C 63.35, H 5.65, N 4.62; gef. C 63.33, H 5.72, N 4.50.

Umsetzung von 40a mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM): Eine Lösung von 125 mg (0.63 mmol) **40a** und 895 mg (6.30 mmol) ADM in 30 ml trockenem Toluol wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Blitzchromatographie des nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstands [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)] ergibt 91.0 mg (51%) 2,3-Dibenzofurandicarbonsäure-dimethylester (**54**) als farblose Kristalle, Schmp. 146°C (Ether/Pentan). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 2950, 1730 (C=O), 1305, 1280. – ¹H-NMR: δ = 8.36, 7.99, 7.88, 7.65–7.50, 7.41 (m, Ar-H), 3.97 (s, OCH₃). – C₁₆H₁₂O₅ (284.3): ber. C 67.60, H 4.25; gef. C 67.40, H 4.19.

1-Chlor-3,4-dihydro-2-naphthalincarbaldehyd (58): Zu 8.42 ml (109 mmol) DMF werden 5.52 ml (20.0 mmol) POCl₃ getropft, wobei die Temp. unter 35°C gehalten wird. Anschließend wird 15 min gerührt, und dann werden 2.92 g (20.0 mmol) α -Tetralon zugegeben (Temp. weiterhin <35°C). Danach rührt man 100 min bei 55°C, läßt auf Raumtemp. abkühlen und gibt langsam

27 ml ges. Natriumacetat-Lösung und 5 ml Wasser zu (Temp. <45°C). Es wird mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung bis zur alkalischen Reaktion und dann mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Umkristallisation aus Ether/Pentan ergibt 3.47 g (90%) **58**, dessen physikalische Daten mit den Literaturwerten^[48] übereinstimmen^[51].

3,4-Dihydro-1-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]-2-naphthalin-carbaldehyd (59c): In einer verschlossenen Glasbombe erwärmt man unter Ar eine Suspension aus 4.66 g (24.2 mmol) **58**, 3.56 g (36.3 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen, 0.85 g (1.21 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.46 g (2.42 mmol) CuI und 12.2 g (121 mmol) Triethylamin in 40 ml trockenem Benzol 2 h auf 55°C. Anschließend wird durch eine mit SiO₂ beschichtete Fritte filtriert, das Filtrat 15 min mit Aktivkohle gerührt, nochmals filtriert und i.Vak. eingeeengt. Durch Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)] isoliert man 5.21 g (85%) **59c** als farblosen Feststoff, Subl.-P. 60°C/0.05 Torr. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2950, 2150 (C≡C), 1660 (C=O), 1250. – ¹H-NMR: δ = 10.40 (s, CHO), 7.86–7.79, 7.36–7.31, 7.23–7.16 (m, Ar-H), 2.86–2.74, 2.63–2.56 (m, CH₂), 0.32 (s, TMS). – C₁₆H₁₈O_{Si} (254.4): ber. C 75.54, H 7.13; gef. C 75.43, H 7.00.

1-Ethinyl-3,4-dihydro-2-naphthalin-carbaldehyd (59a): Zu 1.61 g (6.34 mmol) **59c** in 50 ml Methanol gibt man 0.5 g K₂CO₃ und rührt 50 min bei Raumtemp. Danach gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Anschließend Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)] ergibt 0.99 g (85%) **59a** als farblosen Feststoff, Subl.-P. 60°C/0.025 Torr. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹ (C≡C–H), 3060, 2940, 2100 (C≡C), 1670 (C=O), 1285. – ¹H-NMR: δ = 10.41 (s, CHO), 7.88–7.83, 7.38–7.17 (m, Ar-H), 3.70 (s, C≡CH), 2.86–2.78, 2.64–2.57 (m, CH₂). – MS (EI), *m/z* (%): 182 (48) [M⁺], 153 (93).

1-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-3,4-dihydro-2-naphthalin-carbaldehyd (59b): In einer verschlossenen Glasbombe erwärmt man unter Ar eine Suspension aus 3.09 g (16.1 mmol) **58**, 1.58 g (19.3 mmol) *tert*-Butylacetylen, 0.56 g (0.60 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 0.03 g (0.16 mmol) CuI in 22.3 ml Triethylamin und 40 ml trockenem Benzol 90 min auf 50°C. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird weitere 15 h gerührt. Anschließend wird durch eine mit SiO₂ beschichtete Fritte filtriert und i.Vak. eingeeengt. Durch Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)] isoliert man 3.44 g (90%) **59b** als farblosen Feststoff, Subl.-P. 70°C/0.1 Torr. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2970, 2220 (C≡C), 1655 (C=O). – ¹H-NMR: δ = 10.27 (s, CHO), 7.83–7.78, 7.35–7.30, 7.22–7.16 (m, Ar-H), 2.85–2.77, 2.61–2.56 (m, CH₂), 1.40 (s, *t*Bu). – C₁₇H₁₈O (238.3): ber. C 85.67, H 7.61; gef. C 85.53, H 7.54.

(Z)-N-[(1-Ethinyl-3,4-dihydro-2-naphthyl)methylen]methanamin-N-oxid (60a): Eine Suspension von 272 mg (3.25 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid, 533 mg (6.55 mmol) Natriumacetat und 5 g Na₂SO₄ in 50 ml Ethanol wird unter N₂ auf 0°C abgekühlt, langsam mit einer Lösung von 494 mg (2.71 mmol) **59a** in 20 ml Ethanol versetzt und 1 h gerührt. Anschließend erwärmt man auf Raumtemp. und rührt weitere 3 h. Danach verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i.Vak. eingeeengt. Durch Blitzchromatographie (SiO₂, Ethylacetat) erhält man 504 mg (88%) **60a** als farblose Kristalle, Schmp. 115°C (Zers.; CH₂Cl₂/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3220 cm⁻¹ (C≡C–H), 2920, 2080 (C≡C), 1545, 1410, 1190, 1120, 975. – ¹H-NMR: δ = 7.81 (s, 1-H), 7.70–7.63, 7.32–7.22, 7.17–7.11 (m, Ar-H), 3.83 (s, NCH₃), 3.69 (s, C≡CH), 3.24 (t, CH₂, *J* = 8.3 Hz), 2.78 (t, CH₂, *J* = 8.3 Hz). – C₁₄H₁₃NO (211.3): ber. C 79.59, H 6.20, N 6.63; gef. C 79.18, H 6.29, N 6.54.

(Z)-N-[(1-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-3,4-dihydro-2-naphthyl)methylen]methanamin-N-oxid (60b): Eine Suspension aus 577 mg (2.42 mmol) **59b**, 242 mg (2.90 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid, 476 mg (5.80 mmol) Natriumacetat und 5 g Na₂SO₄ in 15 ml trockenem Ethanol wird 3 h bei Raumtemp. heftig gerührt. Danach gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Anschließend Blitzchromatographie (SiO₂, Ethylacetat) ergibt 540 mg (84%) **60b** als farblose Kristalle, Schmp. 117–118°C (Ether/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2960, 2210 (C≡C), 1555, 1400. – ¹H-NMR: δ = 7.76 (s, 1-H), 7.64–7.59, 7.28–7.20, 7.15–7.10 (m, Ar-H), 3.81 (s, NCH₃), 3.22 (t, CH₂, *J* = 8.3 Hz), 2.77 (t, CH₂, *J* = 8.3 Hz), 1.40 (s, *t*Bu). – C₁₈H₂₁NO (267.4): ber. C 80.86, H 7.92, N 5.24; gef. C 80.54, H 7.79, N 5.19.

2-(1-Ethinyl-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (61): a) Eine Lösung von 2.59 g (10.2 mmol) **59c**, 1.90 g (30.6 mmol) Ethylenglycol und 0.26 g (1.00 mmol) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat in 100 ml Benzol wird 4 h unter Rückfluß im Wasserabscheider erhitzt. Danach wird mit Ether verdünnt, mit Wasser und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Anschließend Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1)] ergibt 3.00 g (98%) **61** als gelbes Öl. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹ (C≡C–H), 3060, 2960, 2100 (C≡C), 1400, 1100. – ¹H-NMR: δ = 8.42, 7.90–7.82, 7.68, 7.62–7.50 (m, Ar-H), 6.50 (s, 2-H), 4.26–4.06 (m, CH₂), 3.77 (s, C≡CH). – MS (EI), *m/z* (%): 224 (31) [M⁺], 179 (16), 165 (26), 164 (16), 152 (100), 151 (31), 150 (17), 73 (18).

b) Zu 3.00 g (10.1 mmol) **61** in 150 ml trockenem Benzol gibt man 3.65 g (16.1 mmol) DDQ und erwärmt 4 h unter Rückfluß. Dann wird dreimal mit *l*proz. NaOH-Lösung und anschließend mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und danach durch eine kurze SiO₂-gefüllte Säule grob gereinigt. Das Produkt wird in 40 ml Methanol gelöst, es wird eine Spatelspitze K₂CO₃ zugegeben und 90 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i.Vak. eingeeengt. Nachfolgende Blitzchromatographie [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1)] liefert 1.13 g (50%) **61** als gelbes Öl. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹ (C≡C–H), 3060, 2960, 2100 (C≡C), 1400, 1100. – ¹H-NMR: δ = 8.42, 7.90–7.82, 7.68, 7.62–7.50 (m, Ar-H), 6.50 (s, 2-H), 4.26–4.06 (m, CH₂), 3.77 (s, C≡CH). – MS (EI), *m/z* (%): 224 (31) [M⁺], 179 (16), 165 (26), 164 (16), 152 (100), 151 (31), 150 (17), 73 (18).

3-Methylbenzo[[f]isochinol-2-on (62): a) KZT einer Lösung von 103 mg (0.49 mmol) **19a** in 50 ml trockenem Benzol bei 350°C ergibt 49.0 mg (48%) Rohpyrolysat, aus dem durch Blitzchromatographie [SiO₂, Ethylacetat/Methanol (10:1)] 23.0 mg (22%) **62** als gelber Feststoff isoliert werden. b) Die Thermolyse im Autoklav (200°C, 3.5 h) ergibt für einen analogen Ansatz 32.0 mg (31%) **62**. c) Eine Lösung von 331 mg (1.57 mmol) **64a** (s.u.) und 570 mg (2.51 mmol) DDQ in 50 ml trockenem Benzol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird dreimal mit *l*proz. NaOH und dann mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Anschließend Blitzchromatographie [SiO₂, Ethylacetat/Methanol (10:1)] liefert 222 mg (68%) **62**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 1660 (C=O), 1600, 1550, 1510, 1405, 1350, 1280, 1235, 1140. – ¹H-NMR: δ = 8.26 (d, 10-H; *J* = 8.3 Hz), 7.86 (s, 1-H), 7.61–7.46 (m, Ar-H), 7.46 (s, 4-H), 7.08 (s, 5-, 6-H), 3.74 (s, NCH₃). – MS (EI), *m/z* (%): 209 (61) [M⁺], 181 (100), 139 (49), 126 (87). – C₁₄H₁₁NO: ber. 209.0841, gef. 209.0825 (MS).

Umsetzung von 62 mit ADM: Eine Lösung von 82.0 mg (0.39 mmol) **62** und 554 mg (3.90 mmol) ADM in 30 ml trockenem Toluol wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Blitzchromatographie des nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verbleibenden Rückstands [SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] ergibt 87.0 mg (64%) der *Naphthoazabicyclo-Verbindung 63* als farblose Kristalle, Schmp. 155°C (Ethylacetat/Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2940, 1715, 1680, 1430, 1290, 1070. – ¹H-NMR (*: Daten vertauschbar): δ = 8.15 (d, Ar-H; *J* = 8.3 Hz), 7.86 (d, Ar-H; *J* = 8.3 Hz), 7.74 (d, Ar-H; *J* = 8.3 Hz), 7.62–7.45 (m, Ar-H), 5.75 (s, 4-H*), 5.59 (s, 1-H*), 3.84, 3.83 (s, OCH₃), 3.00 (s, NCH₃). – ¹³C-NMR: δ = 170.8 (C-3), 164.6, 164.0 (CO₂), 145.3, 143.6, 138.2, 136.2, 132.5, 129.3 (C-5, -6, -7, -8, -4a', -8a'), 128.8, 127.3, 127.1, 126.3, 122.5, 121.0 (C-3', -4', -5', -6', -7', -8'), 64.1, 53.6 (C-1, -4), 52.8 (OCH₃), 33.1 (NCH₃). – C₁₇H₁₇NO₃ (315.4): ber. C 68.37, H 4.88, N 3.99; gef. C 68.23, H 4.98, N 3.87.

Thermolyse von Nitron 60a: a) KZT einer Lösung von 177 mg (0.84 mmol) **60a** in 50 ml trockenem Benzol bei 350°C ergibt 143 mg (81%) Rohpyrolysat. Durch Blitzchromatographie [SiO₂, Ethylacetat/Methanol (10:1)] werden 106 mg (60%) **5,6-Dihydro-3-methylbenzo[[f]isochinol-2-on (64a)** isoliert. b) Die Thermolyse einer Lösung von 324 mg (1.54 mmol) **60a** in 45 ml trockenem Benzol im Autoklav (200°C, 3.5 h) ergibt nach analoger Aufarbeitung 285 mg (88%) **64a** als farblosen Feststoff, Schmp. 147°C (CH₂Cl₂/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940 cm⁻¹, 1665 (C=O), 1590, 1525, 1465, 1410, 1245, 1100, 1055. – ¹H-NMR: δ = 7.76–7.70, 7.35–7.22 (m, Ar-H), 7.15 (s, 6-H), 6.95 (s, 3-H), 3.56 (s, NCH₃), 2.89–2.82, 2.67–2.60 (m, CH₂). – C₁₄H₁₃NO (211.3): ber. C 79.59, H 6.20, N 6.63; gef. C 79.67, H 6.20, N 6.70.

Thermolyse von Nitron 60b: Eine Lösung von 116 mg (0.43 mmol) **60b** in 40 ml trockenem Benzol wird im Autoklav 3.5 h auf 200°C erwärmt. Blitzchromatographie des nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstands [Al₂O₃, Cyclohexan/Ethylacetat (3:1)] ergibt 86.0 mg (74%) **5,6-Dihydro-1-(1,1-dimethylethyl)-3-methylbenzo[[f]isochinol-2-on (64b)** und 23.0 mg (20%) **4,5-Dihydro-1-(2,2-dimethylpropanoyl)-2-methylnaphtho[1,2-c]pyrrol (65b)**. **64b**: Farblose Kristalle, Schmp. 199–200°C (Chloroform/Petroether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2950, 1645 (C=O), 1585, 1360. – ¹H-NMR: δ = 7.36–7.17 (m, Ar-H), 7.00 (m, 4-H), 3.50 (s, NCH₃), 2.75–2.69 (m, CH₂), 2.42 (br. s, CH₂), 1.39 (s, *t*Bu). – MS (EI), *m/z* (%): 267 (39) [M⁺], 266 (100), 252 (51). – C₁₈H₂₁NO (267.4): ber. C 80.86, H 7.92, N 5.24; gef. C 81.03, H 7.85, N 5.25.

65b: Farblose Kristalle, Schmp. 82–83°C (CH₂Cl₂/Petroether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2980, 2940, 1665 (C=O), 1480, 1145, 950. – ¹H-NMR: δ = 7.23–6.97 (m, Ar-H), 6.45 (m, 3-H), 3.52 (s, NCH₃), 2.88–2.81, 2.66–2.58 (m, CH₂), 1.21 (s, *t*Bu). – MS (EI), *m/z* (%): 267 (100) [M⁺], 211

(89), 115 (93). — $C_{18}H_{21}NO$ (267.4): ber. C 80.86, H 7.92, N 5.24; gef. C 80.96, H 7.85, N 5.21.

Umsetzung von 64a mit ADM: Eine Lösung von 265 mg (1.26 mmol) **64a** und 1.78 g (12.6 mmol) ADM in 40 ml trockenem Toluol wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Blitzchromatographie des nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verbleibenden Rückstands [SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] ergibt 274 mg (62%) der *Naphthoazabicyclo-Verbindung 66* als farblose Kristalle, Schmp. 146°C (Chloroform/Pentan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$, 2950, 1740, 1720, 1675, 1435, 1315, 1235, 1145, 1030. — 1H -NMR (*; Daten vertauschbar): $\delta = 7.38\text{--}7.10$ (m, Ar-H), 5.17 (s, 4-H*), 4.99 (s, 1-H*), 3.84, 3.83 (s, OCH_3), 2.95 (s, NCH_3), 2.88–2.48 (m, CH_2). — ^{13}C -NMR: $\delta = 171.0$ (C-3), 164.5, 164.2 (CO_2), 144.3, 143.0, 140.9, 138.9, 133.8, 130.7 (C-5, -6, -7, -8, -4a', -8a'), 128.0, 127.8, 127.0, 121.6 (C-5', -6', -7', -8'), 64.9, 54.0 (C-1, -4), 52.7 (OCH_3), 33.5 (NCH_3), 28.4, 25.4 (C-3', -4'). — MS (EI), m/z (%): 353 (10) [M^+], 296 (44), 265 (100), 179 (20), 178 (50), 177 (20), 176 (22), 165 (38). — $C_{20}H_{19}NO_5$ (353.4): ber. C 67.98, H 5.42, N 3.96; gef. C 67.87, H 5.38, N 3.85.

Umsetzung von 64a mit N-Phenylmaleimid (NPMI): Eine Lösung von 193 mg (0.92 mmol) **64a** und 317 mg (1.83 mmol) NPMI in 30 ml trockenem Toluol wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert die *Naphthoazatricyclo-Verbindung 67* größtenteils aus und kann abfiltriert werden. Das restliche Produkt wird durch Einengen des Filtrats und Blitzchromatographie (SiO_2 , Ethylacetat) erhalten. Gesamtausbeute 270 mg (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 260–265°C (Zers., CH_2Cl_2 /Pentan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3020, 2920, 1750, 1710, 1670, 1490, 1390, 1190. — 1H -NMR (*, **; Daten jeweils vertauschbar): $\delta = 7.37\text{--}7.09$, 6.71–6.64 (m, Ar-H), 4.62 (d, 1-H*); $J = 3.0$ Hz), 4.56 (d, 7-H*); $J = 4.5$ Hz), 3.78 (dd, 6-H**); $J = 7.5/4.5$ Hz), 3.56 (dd, 2-H**); $J = 7.5/3$ Hz), 3.05 (s, NCH_3), 2.93–2.49, 2.34–2.18 (m, CH_2). — MS (EI), m/z (%): 384 (9) [M^+], 211 (100), 182 (20), 141 (6), 115 (6).

9,10-Dihydro-2,3-phenanthrendicarbonsäure-dimethylester (68): Eine Lösung von 82.0 mg (0.23 mmol) **63** in 40 ml trockenem Benzol wird 75 min unter Ar im Autoklaven bei 200°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. ergibt Blitzchromatographie des verbleibenden Rückstands [SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] 62.0 mg (91%) **68** als farblosen Feststoff, Schmp. 84°C (Ether/Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$, 3020, 2940, 1735, 1715, 1330, 1300, 1250, 1125, 1060. — 1H -NMR: $\delta = 8.10$ (s, 4-H), 7.80 (dd, 5-H; $J_{5,6} = 6.8$ Hz, $J_{5,7} = 1.5$ Hz), 7.61 (s, 1-H), 7.38–7.24 (m, 6-, 7-, 8-H), 3.94, 3.93 (s, OCH_3), 3.98–2.85 (m, CH_2). — $C_{18}H_{16}O_4$ (296.3): ber. C 72.96, H 5.44; gef. C 72.96, H 5.51.

Umsetzung von 64b mit 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTAD): Zu einer Lösung von 230 mg (0.86 mmol) **64b** in 10 ml trockenem CH_2Cl_2 tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 256 mg (2.25 mmol) MTAD im gleichen Solvens und rührt 3 d. Blitzchromatographie des nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verbleibenden Rückstands [SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat (1:1)] ergibt 98.0 mg (30%) der *Naphthotetraazatricyclo-Verbindung 69* als farblose Kristalle, Schmp. 180–185°C (Zers., CH_2Cl_2 /Pentan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3010\text{ cm}^{-1}$, 2940, 1770 (C=O), 1710 (C=O), 1450, 1390, 1050. — 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 8.67$ (d, 8'-H), 7.91 (d, 4'-H), 7.86 (m, 5'-H), 7.57 (m, 7'-H), 7.49 (m, 6'-H), 7.46 (d, 3'-H), 6.12 (s, 1-H), 3.11 (s, NCH_3), 2.87 (s, NCH_3), 2.20 (s, CH_3), 2.11 (s, CH_3), 1.80 (s, CH_3). — ^{13}C -NMR: $\delta = 168.2$ (C-8), 152.8 (C-3), 150.8 (C-5), 135.2 (C-10), 135.0 (C-4a'), 132.8 (C-11), 131.7 (C-4'), 129.8 (C-5'), 128.3 (C-8a'), 127.9 (C-8'), 126.4 (C-7'), 125.8 (C-6'), 120.9 (C-3'), 83.8 (C-7), 70.0 (C-1), 36.0 (C-2^{na}), 34.9 (C-1ⁿ), 34.6 (C-2^{nb}), 32.4 (NCH_3), 31.1 (C-2^{nc}), 25.8 (NCH_3). — MS (CI, Ammoniak), m/z (%): 266 (100) [$M^+ + 1$ - MTAD], 210 (7), 136 (17), 88 (19), 77 (5).

- [1] I. Mitteilung: W. Eberbach, N. Laber, J. Bussenius, H. Fritz, G. Rihs, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 975–995.
 [2] Übersicht: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Ed.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, Bd. 1 und 2.
 [3] Übersichten: E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 181–231; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979–1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 947.
 [4] G. G. Spence, E. C. Taylor, O. Burchardt, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 231–265; A. Albini, M. Alpegiani, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 43–71.
 [5] E. N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York, **1980**, S. 96–123.
 [6] [6a] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 589–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 572. — [6b] R. Huisgen, H. Mäder, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1777–1779; H. Hermann, R. Huisgen, H. Mäder, *ibid.* **1971**, *93*, 1779–1780.
 [7] G. Zecchi, *Synthesis* **1991**, 181–188.

- [8] W. Eberbach, U. Trostmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2979–3003; *ibid.* **1985**, *118*, 4035–4058.
 [9] T. Hübner, Dissertation, Universität Freiburg i.Br., **1987**.
 [10] Nach ersten Ergebnissen gehen auch Dienylnitrone einen 1,7-dipolaren Ringschluß nicht in nachweisbarem Maße ein; als Produkte werden Pyridin-Derivate isoliert, die über eine einleitende Isomerisierung zu Oximethern gebildet werden^[11].
 [11] E. Lopez-Calle, Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg i.Br.
 [12] A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4682–4891; T. Mukai, T. Kumagai, O. Seshimoto, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 287–304; F. D. Bellamy, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4577–4580; P.-L. Desbene, J.-C. Cherton, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3559–3565; K. E. Cullen, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 658–660; P. W. Groundwater, J. T. Sharp, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7951–7964.
 [13] L. Garanti, G. Zecchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2092–2095; A. Alemagna, L. Garanti, E. Licandro, G. Zecchi, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2165–2170.
 [14] T. K. Miller, J. T. Sharp, H. R. Sood, E. Stefaniuk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 823–831; D. P. Munro, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 849–858; I. R. Robertson, J. T. Sharp, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3095–3112; J. T. Sharp, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford, **1984**, Bd. 7, S. 595–596.
 [15] W. Eberbach, E. Hädicke, U. Trostmann, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4953–4956; W. Eberbach, U. Trostmann, T. Allmendinger, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [16] J. Roser, W. Eberbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2455–2458; W. Eberbach, J. Roser, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2797–2802.
 [17] W. Eberbach, J. Roser, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2689–2692; W. Eberbach, N. Laber, *ibid.* **1992**, *33*, 61–64.
 [18] W. Eberbach, J. Roser, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2221–2234.
 [19] W. Eberbach, N. Laber, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 57–60.
 [20] T. Müller, Dissertation, Universität Freiburg i.Br., **1993**.
 [21] W. Eberbach, W. Maier, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5591–5594; W. Maier, Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg i.Br.
 [22] J. A. Robl, J. R. Hwu, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5913–5916; J. R. Hwu, J. A. Robl, N. Wang, D. A. Anderson, J. Ku, E. Chen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1823–1831.
 [23] G. B. Mullen, V. S. Georgiev, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2476–2478.
 [24] J. Bjorgo, D. R. Boyd, D. C. Neill, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 254–259; Y. Inouye, K. Takata, H. Kagisawa, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 101–103; H. G. Aurich, M. Franzke, H. P. Kesselheim, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 663–668.
 [25] N. Laber, Teil der Dissertation, Universität Freiburg i.Br., **1991**.
 [26] Außer **25b** wurden die Nebenprodukte nicht rein isoliert, sondern an Hand der 1H -NMR-Spektren von Gemischfraktionen identifiziert.
 [27] D. J. Zwanenburg, J. Feijen, H. Wynberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 589; J. Feijen, H. Wynberg, *ibid.* **1970**, *89*, 639; F. Garcia, C. Galvez, *Synthesis* **1985**, 143–156; C.-K. Sha, C.-P. Tsou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 310–311.
 [28] J. B. Press, J. J. McNally, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 1571–1581.
 [29] W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 599–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 568–569.
 [30] Mit einer geschätzten Bindungsenergie von ca. 25 kcal/mol ist die N–O-Bindung in **26** zweifellos die bei weitem schwächste Bindung.
 [31] Der Carben-Weg spielt möglicherweise auch bei der Umwandlung von Eninylcarbonylyliden eine Rolle^[32]; vgl. auch Schema 3 in Lit.^[11].
 [32] W. Eberbach, J. Roser, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2685–2688.
 [33] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 32; A. Nickon, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 84–89.
 [34] E. Sato, Y. Ikeda, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 507–513; E. Sato, Y. Ikeda, Y. Kanaoka, *Heterocycles* **1987**, *25*, 65–68.
 [35] T. Nishio, N. Tokunaga, M. Kondo, Y. Omote, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 2921–2925; T. Nishio, M. Kondo, Y. Omote, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 225–231.
 [36] W. L. Dilling, N. B. Tefertiller, A. B. Mitchell, *Mol. Photochem.* **1973**, *5*, 371.

- [37] A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, *Singlet O₂* (Ed.: A. A. Frimer), CRC Press, Boca Raton, **1985**, Bd. II, S. 93–203.
- [38] J. Bussenius, Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg i.Br.
- [39] Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6943–6949.
- [40] Nur für das 2*H*-1-Benzothieno[2,3-*c*]pyrrol-System (Typ **48**) sind bislang Beispiele bekannt^[41].
- [41] H. Preut, H. Götte, R. P. Kreher, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1769–1771, 2242–2245.
- [42] W. Ried, H. Bender, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 34–38.
- [43] Obwohl α -Pyridone wegen des partiell aromatischen Charakters relativ unreaktive Diels-Alder-Komponenten darstellen, können unter geeigneten Bedingungen [4 + 2]-Cycloadditionen durchgeführt werden^[44].
- [44] Übersicht: K. Afarinkia, V. Vinader, T. D. Nelson, G. H. Posner, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9111–9171.
- [45] F. L. Komarahadi, Diplomarbeit, Universität Freiburg i.Br., **1988**.
- [46] Übersichten: W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1980**, *26*, 135–241; B. Rickborn, *Advances in Theoretically Interesting Molecules* (Ed.: R. P. Thummel), JAI Press, Greenwich, Conn., **1988**; R. Rodrigo, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2093–2135.
- [47] M. Iyoda, M. Morigaki, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 817–820.
- [48] W. Ziegenbein, W. Lang, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2743–2749.
- [49] F. Huet, *Synthesis* **1985**, 496–497.
- [50] D. J. Chadwick, J. Chambers, P. K. G. Hodgson, G. D. Meakins, R. L. Snowden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1141–1145.
- [51] Der entsprechende Bromdihydronaphthalinaldehyd ist auf analogem Wege mit 77% Ausbeute zugänglich^[52].
- [52] T. L. Gilchrist, M. A. M. Healy, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2543–2556.

[309/93]