

## Synthese von gestapelten ‘Push-Pull’-Acetylenen<sup>1)</sup>

von Daniel Berger<sup>2)</sup>, Patrick Wilhelm<sup>3)</sup> und Markus Neuenschwander\*

Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

---

### Synthesis of Stacked ‘Push-Pull’ Acetylenes

In view of possible solid-state polymerizations of crystalline stacked ‘push-pull’-acetylenes **1**, a series of compounds **1** has been synthesized (*Scheme 3*), and the results of X-ray analyses of ‘push-pull’-acetylenes **1d,e,f** are discussed. Of these three compounds, methyl 2-morpholinoacetylene carboxylate (**1d**) is by far the best candidate giving crystals with nicely stacked molecules (*Fig. 3*). Even in this case, however, stacking parameters  $d = 4,12 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 31,6^\circ$  are too large for allowing solid-state polymerizations.

---

**1. Einleitung.** – Polymere gehören zu den meistverwendeten und vielseitigsten Werkstoffen. Sie sind kostengünstig herstellbar und lassen sich für verschiedenste Verwendungszwecke einsetzen. Würde es gelingen, ihnen die Fähigkeit zu verleihen, den elektrischen Strom zu leiten, so könnten sie mit Metallen und andern anorganischen Leitern und Halbleitern in der Elektronik und in zahlreichen weiteren industriellen Anwendungsgebieten konkurrieren [4]<sup>4)</sup>. Leider sind organische Polymere meist Isolatoren. Dies gilt auch für Polyacetylen, obwohl die Hauptkette dieser Makromoleküle ein konjugiertes  $\pi$ -System besitzt. Ursache dafür ist die Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und die damit verbundene Bindungslängenalternanz der Polyacetylen-Moleküle, welche zu einer Bandlücke im Bereich der *Fermi*-Kante führt [5]. Sobald es gelingt, diese Bandlücke durch ‘Dotieren’ (z.B. durch Oxidation mittels  $I_2$ ) mit weiteren Energieniveaus aufzufüllen (wobei gleichzeitig ladungsdelokalisierte Carbokationen entstehen), erreicht man einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um bis zu sieben Zehnerpotenzen [13] [14], welche allerdings nicht sehr lange anhält.

Um konstante Materialeigenschaften zu erzielen, könnte man versuchen, das ‘Dotierungsmittel’ (welches zu einer möglichst vollständigen  $\pi$ -Delokalisierung führen sollte) kovalent an die Polyacetylen-Kette zu fixieren. Dies könnte z.B. durch Substitution der H-Atome durch Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Gruppen geschehen. Als Monomere bieten sich ‘Push-Pull’-Acetylene **1** an, welche sich (bei geeigneter Stapelung im Kristall) durch topochemische Polymerisation in hochgeordnete Polymere des Typs **2** überführen lassen könnten (*Schema 1*). Ähnliche topochemische Polymerisationen von geeignet gestapelten Dibenzyl-diacetylenen sind erstmals 1969 von *Wegner* durchgeführt [15] und seitdem systematisch untersucht worden [7] [8] [16]. In analoger Weise ist es gelungen, ein ‘Push-Pull’-Diacetylen **3** [17] durch

---

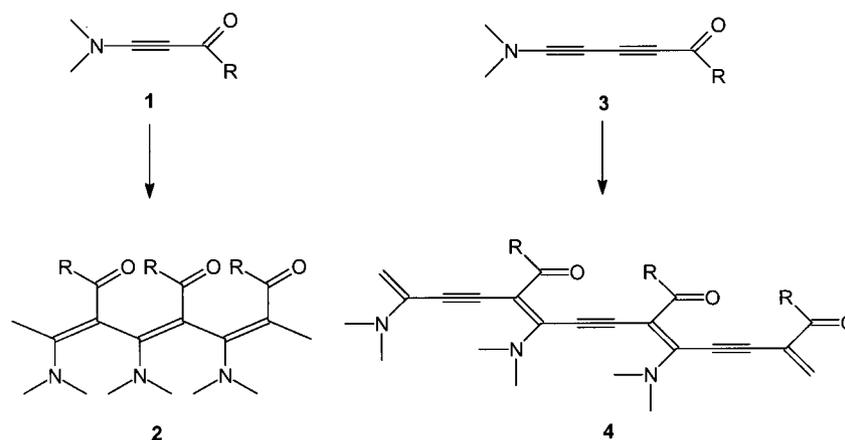
1) 34. Mitteilung über Aminoacrylderivate. 33. Mitteilung: [1].

2) Teil der Diplomarbeit [2].

3) Teil der Dissertation [3].

4) Übersichtsartikel über organische Leiter: [5–12].

Schema 1



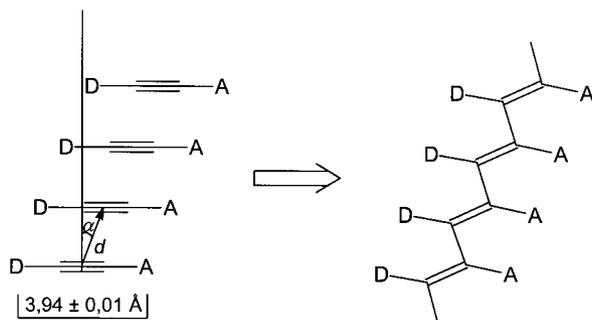
Tempern des Kristalls ins entsprechende Polymere **4** überzuführen [18]. In allen Fällen weisen die resultierenden Polymerisate (vgl. **4**) aufgrund der ausgeprägten Bindungslängenalternanz (und der damit verbundenen Lokalisierung der  $\pi$ -Systeme) keine signifikante elektrische Leitfähigkeit auf.

**2. Geometrische Bedingungen für die Festkörper-Polymerisation  $1 \rightarrow 2$ .** – In einer durch topochemische Polymerisation  $1 \rightarrow 2$  entstandenen Polyenkette liegen alle C-Atome der Kette in einer Ebene. Dies bedingt, dass alle Acetylen-C-Atome bereits im Monomer-Kristall in einer Ebene liegen müssen. Je nach Anordnung der Monomer-Moleküle in diesen Stapeln gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Anordnungen der Polyenkette: Bei einer ‘Kopf über Kopf’-Stapelung der ‘Push-Pull’-Acetylene entsteht bei geeigneten Schwerpunktsabständen  $d$  und Versetzungswinkeln  $\alpha$  eine ‘trans-transoid’ konfigurierte Polyen-Kette (vgl. *Schema 2*)<sup>5</sup>). Bei der Polymerisation bleiben die Donor(D)- und Akzeptor-Gruppen (A) im wesentlichen an Ort<sup>6</sup>), während die Acetylen-Einheit eine partielle Drehung um ihren Schwerpunkt ausführt.

Zur Ermittlung der Stapel-Parameter zeichnet man zunächst eine Polyen-Kette mit geeigneten Bindungslängen (z. B.  $1,5 \pm 0,05 \text{ \AA}$  und  $1,33 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ) und Bindungswinkeln ( $120 \pm 5^\circ$ ). Der Abstand der Donor- und Akzeptor-Gruppen ergibt sich aus den durch Röntgenstruktur-Analyse ermittelten Bindungslängen des (N–C $\equiv$ C–C)-Strukturelements von ‘Push-Pull’-Acetylenen. Durch formale Depolymerisation dieser Polyen-Kette gewinnt man schliesslich den in *Schema 2* wiedergegebenen ‘Push-Pull’-Acetylen-Stapel mit einem theoretischen Schwerpunktsabstand  $d$  der ‘Push-Pull’-Acetylen-Moleküle von  $2,45 \pm 0,15 \text{ \AA}$  sowie einem Versetzungswinkel  $\alpha$  von  $17 \pm 2^\circ$ .

<sup>5</sup>) Man beachte, dass bei einer ‘Kopf über Schwanz’-Stapelung der ‘Push-Pull’-Acetylene und einem Versetzungswinkel  $\alpha = 0^\circ$  auch eine ‘trans-cisoid’ Anordnung der Polyen-Kette denkbar ist. Da Versetzungswinkel von  $0^\circ$  kaum vorkommen dürften, ist dies der unwahrscheinlichere Fall.

<sup>6</sup>) Wie bei der Polymerisation von ‘Push-Pull’-Diacetylenen  $3 \rightarrow 4$  [18] dürften bei der Polymerisation von ‘Push-Pull’-Acetylenen  $1 \rightarrow 2$  geringfügige Positionsänderungen der Donor- (D) und Akzeptor-Gruppen (A) möglich sein, ohne dass das Gitter der Monomer-Kristalle zerstört wird.

Schema 2. Stapel-Bedingungen bei der Festkörper-Polymerisation **1** → **2**

Führt man die gleiche Rechnung<sup>7)</sup> mit den für volldelokalisierte Cyanine ermittelten Bindungslängen von 1,39 Å durch, so verändern sich die Stapelparameter erwartungsgemäss nur recht wenig ( $d = 2,41 \pm 0,06$  Å;  $\alpha = 21 \pm 3^\circ$ ).

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den für die Polymerisation von Diacetylenen ermittelten Bedingungen ( $d = 4,59 \pm 0,25$  Å;  $\alpha \approx 40^\circ$ ) wird klar, dass 'Push-Pull'-Acetylene **1** im Hinblick auf eine erfolgreiche Polymerisation im Stapel sehr viel dichter gepackt vorliegen müssen als 'Push-Pull'-Diacetylene. Deshalb stellt sich die Frage, ob sich derart dichtgepackte Acetylen-Stapel überhaupt realisieren lassen. In der Tat ergibt sich unter Berücksichtigung der *van-der-Waals*-Radien der Atome von 'Push-Pull'-Acetylenen bei einem Versetzungswinkel  $\alpha = 17^\circ$  ein minimaler Schwerpunktsabstand von  $3,2 \pm 0,2$  Å, welcher deutlich über dem Idealwert von  $d \approx 2,4$  Å liegt. Dieser Wert liesse sich möglicherweise bei gestapelten 'Push-Pull'-Diacetylenen durch dipolare Wechselwirkungen reduzieren<sup>8)</sup>. Auf jeden Fall resultiert für polymerisierbare 'Push-Pull'-Diacetylene die Forderung nach kleinen bzw. 'planarisierenden' Donor- und Akzeptor-Gruppen<sup>8)</sup>.

**3. Synthese neuer 'Push-Pull'-Acetylene (Schema 3).** – In den letzten drei Jahrzehnten sind verschiedene Methoden zur Synthese von 'Push-Pull'-Acetylenen entwickelt worden<sup>9)</sup>. Wir benutzten die drei wichtigsten Verfahren zur Synthese der 'Push-Pull'-Acetylene **1a–1g**. Die drei Pyrrolidin-Derivate **1a,b,c** liessen sich nach *Hafner, Neuenschwander* und Mitarbeitern [21–23] aus den entsprechenden 'Push-Pull'-Olefinen **5** durch Bromierung **5** → **6** und HBr-Elimination mittels *t*-BuOK **6** → **1** herstellen. Die Ausbeuten (rund 58% über alle Stufen) liegen für **1a,b** im üblichen Bereich. Kritischer Schritt ist die HBr-Elimination **6** → **1**, welche bei der Synthese des Esters **1c** zu Ausbeuteverlusten führt. Die beiden Morpholin-Derivate **1d** und **1e** waren nach den Verfahren von *Kuehne* und *Sheeran* [24] und *Himbert* und *Regitz* [25] mit

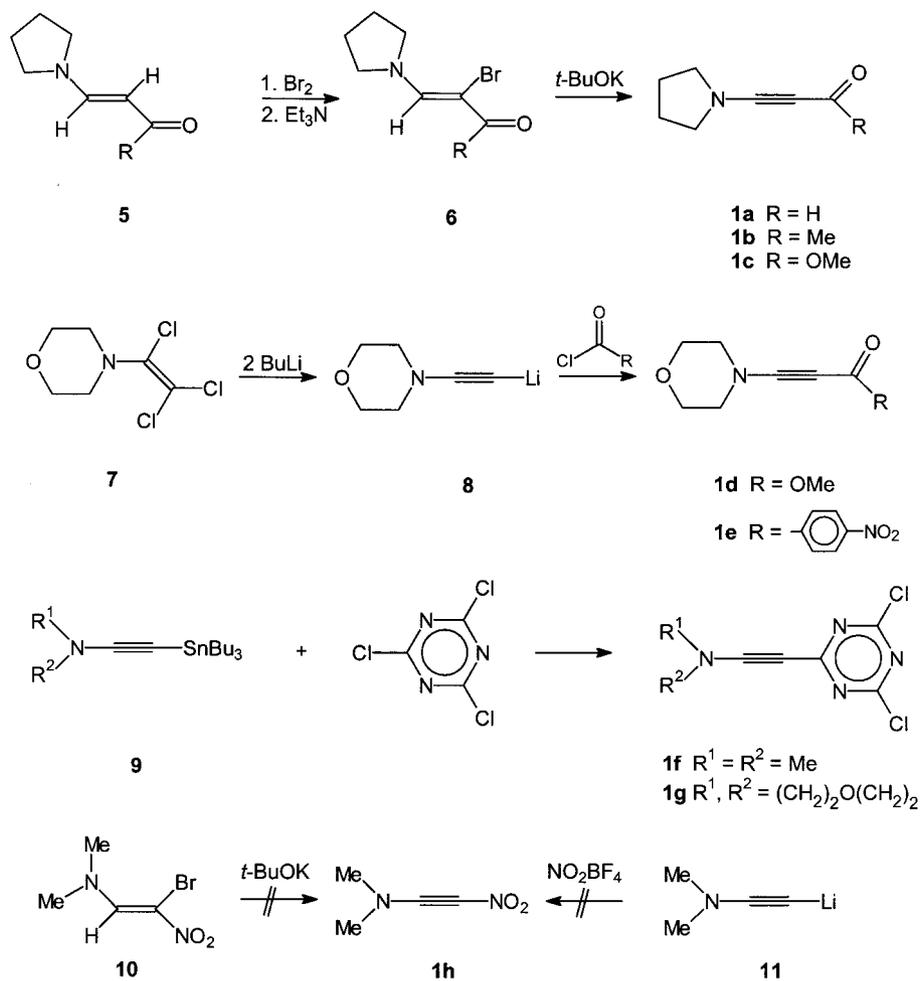
<sup>7)</sup> Molecular-Modelling Program Alchemy II, Release 2.00, *TRIPOS Associates, Inc.*

<sup>8)</sup> Ideal wären beispielsweise Me<sub>2</sub>N als Donor-Gruppen und NO<sub>2</sub> als Akzeptor-Gruppen. In Stapeln von 2-(Dimethylamino)-1-nitroethin liegen mit  $\alpha = 17^\circ$  die Me<sub>2</sub>N-Gruppen recht genau oberhalb des elektrophilen C(1) des Nachbarmoleküls, während das N-Atom der NO<sub>2</sub>-Gruppe unterhalb des nucleophilen C(2) liegt. Solche dipolare Wechselwirkungen könnten eine dichtere Stapelung von 'Push-Pull'-Acetylenen ermöglichen.

<sup>9)</sup> Übersichtsartikel: [19] [20].

mässiger Ausbeute zugänglich. Dabei ergibt die Umsetzung von Trichloro-morpholino-ethen **7** mit 2 mol-equiv. BuLi das Lithio-morpholino-ethin **8**, welches acyliert wird. Die von *Himbert* [26] [27] entwickelte Synthese von 'Push-Pull'-Acetylenen aus  $\beta$ -Stannyl-inaminen **9** ist vielseitig nutzbar und wurde zur Synthese der (Dialkylamino)-triazinyl-ethine **1f** (54%) und **1g** (58%) herangezogen.

Schema 3. Synthese neuer 'Push-Pull'-Acetylene



Dagegen verliefen bisher alle Versuche zur Synthese des attraktiven 'Push-Pull'-Acetylen 1-(Dimethylamino)-2-nitroethin (**1h**) erfolglos. Wohl lässt sich 1-Bromo-1-nitro-2-(dimethylamino)ethen (**10**) aus 1-(Dimethylamino)-2-nitroethen durch Umsetzung mit Br<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N in hohen Ausbeuten herstellen, doch versagt die abschliessende Elimination **10** → **1h**. Ebensovienig ist es bisher gelungen, 1-(Dimethylamino)-2-lithioethin (**11**) bei tiefer Temperatur mit Nitronium-tetrafluoroborat in **1h** überzuführen.

Von den nach *Schema 3* synthetisierten ‘Push-Pull’-Acetylenen erwiesen sich die Pyrrolidin-Derivate **1a**, **1b** und **1c** als wenig geeignet für Röntgenstruktur-Untersuchungen: Einmal lagen die Schmelzpunkte mit 30° (**1a**), 25° (**1b**) und 69° (**1c**) sehr tief, zudem färbten sich die Verbindungen bei Raumtemperatur rasch dunkel<sup>10)</sup>, und schliesslich bildeten sich bei der Umkristallisation bei – 30° anstelle schöner Einkristalle Kristallkuchen. Andererseits zeichnen sich die ‘Push-Pull’-Acetylene **1e**, **1f** und **1g** durch wesentlich höhere Schmelzpunkte aus<sup>11)</sup>, was Röntgenstruktur-Untersuchungen bei Raumtemperatur möglich macht, während der Morpholino-ester **1d**<sup>11)</sup> bei 110 K untersucht wurde.

**4. Resultate der Röntgenstrukturuntersuchungen.** – In der Literatur ist bisher nur eine Röntgenstruktur-Analyse eines ‘Push-Pull’-Acetylen beschrieben worden [28], welches eine schwache Donator-Gruppe besitzt und aufgrund der relativ grossen Gitterkonstanten und ungünstigen Stapelparameter für eine Festkörper-Polymerisation nicht in Frage kommt.

4.1. *Röntgenstrukturdaten von 1e.* Von den von uns untersuchten ‘Push-Pull’-Acetylenen **1e**, **1f** und **1d** weisen **1e** und **1f** sehr ähnliche Elementarzellen auf, kristallisieren in der gleichen Raumgruppe und weisen vier Moleküle pro Elementarzelle auf.

Aufgrund der Molekül-Struktur von **1e**<sup>12)</sup> sind die von der Acetylen-Einheit wegführenden formalen Einfach-Bindungen auffallend kurz und weisen auf eine ausgeprägte  $\pi$ -Delokalisierung hin, welche allerdings nur eine mässige Aufweitung der Dreifachbindung zur Folge hat<sup>13)</sup>. Die Bindungswinkel belegen die lineare Anordnung der Acetylen-Einheit. Wie erwartet sind die Winkel am Inamin-N-Atom wesentlich grösser als bei einem Trialkylamin und zeigen die aufgrund des ‘Push-Pull’-Effekts eintretende Einebnung der Amino-Funktion an.

Die Elementarzelle von **1e** enthält zwei Molekülpaare, wobei die beiden Moleküle jedes Paares zueinander punktsymmetrisch angeordnet sind und einen Schwerpunktsabstand von rund 3,6 Å aufweisen (*Fig. 1*, unten rechts). Verknüpft man die Schwerpunkte der (C≡C)-Bindungen der Molekülpaare miteinander, so lassen sich ‘zickzack’ angeordnete Doppelstapel mit alternierenden Schwerpunktsabständen von 3,6 und 5,8 Å erkennen (*Fig. 1*, Mitte), welche aus mehreren Gründen keine topochemische Polymerisation zulassen: Einmal liegen die (C≡C)-Bindungen der Doppelstapel nicht in einer Ebene. Zudem führt die Bildung von engbenachbarten ‘Kopf-über-Schwanz’-angeordneten Molekülpaaren zu alternierenden Schwerpunktsabständen und Versetzungswinkeln und schliesslich sind die beobachteten Schwerpunktsabstände ohnehin zu gross.

Durch Translation der Elementarzelle von **1e** in den drei Raumrichtungen wird der Kristall von **1e** aufgebaut. Deshalb lassen sich in allen drei Raumrichtungen auch Stapel von ‘Kopf-über-Kopf’ angeordneten ‘Push-Pull’-Acetylen-Molekülen ausma-

<sup>10)</sup> Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** sind im Kühlschrank bei – 30° monatelang haltbar.

<sup>11)</sup> Schmelzpunkte: **1e**: 165°; **1f**: 138°; **1g**: 154°; **1d**: 83°.

<sup>12)</sup> Der Röntgenstruktur-Teil wurde im Hinblick auf eine spätere ausführliche Publikation der Röntgenstruktur-Daten von **1d** und **1e** kurz gehalten. Details zur Röntgenstruktur-Analyse von **1e** vgl. [2].

<sup>13)</sup> Das gleiche Phänomen wird bei ‘Push-Pull’-Diacetylenen beobachtet: [17].

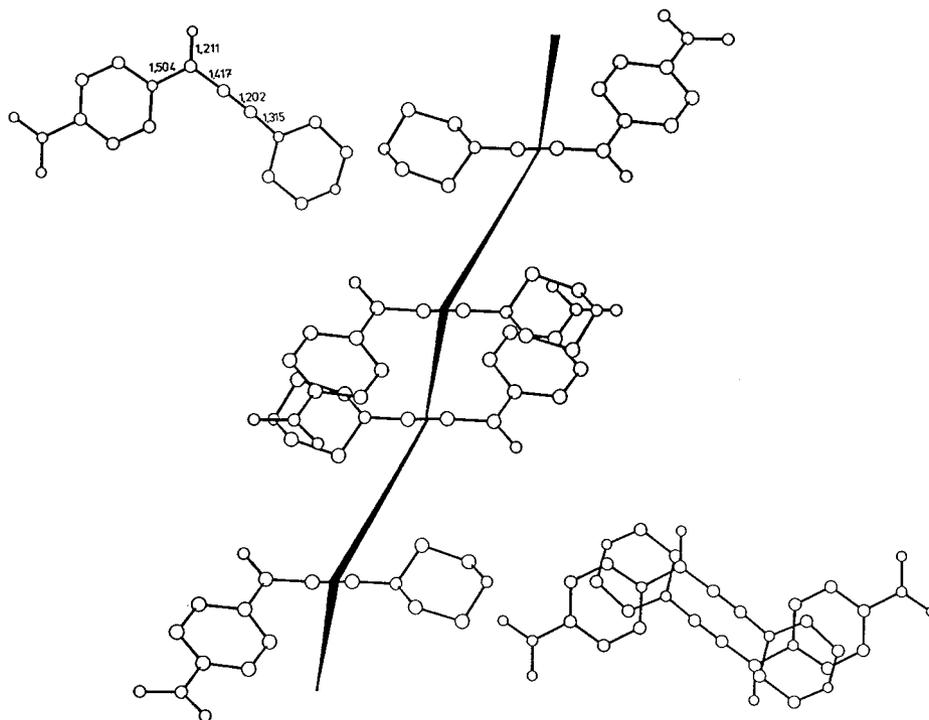
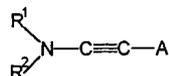


Fig. 1. Molekülstruktur von **1e** (oben links), zentrosymmetrisches Molekülpaar von **1e** (unten rechts) sowie 'Doppelstapel' der Molekülpaare in b-Richtung

chen, deren (C≡C)-Bindungen parallel zueinander liegen und in einer Ebene angeordnet sind. Allerdings schliessen die grossen Kantenlängen der Elementarzelle von **1e** (Tab.) topochemische Polymerisationen in den Richtungen *a*, *b*, *c* aus.

Tab. Gitterkonstanten der Elementarzellen sowie wichtigste Bindungslängen der Molekülstrukturen der 'Push-Pull'-Acetylene **1e**, **1f** und **1d**



	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>1d</b>
<i>a</i> [Å]	9,458	8,481	4,119
<i>b</i> [Å]	8,696	7,584	14,368
<i>c</i> [Å]	15,086	14,917	7,001
<i>αβγ</i>	90°/102,07°/90°	90°/100,57°/90°	90°/94,11°/90°
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P1n1</i>
<i>Z</i>	4	4	2
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1,4	1,53	1,29
N–C [Å]	1,315	1,305	1,315
C≡C [Å]	1,202	1,205	1,213
C–A [Å]	1,417	1,395	1,418

Die gleichen Schlussfolgerungen ergeben sich aus den Röntgenstruktur-Daten des Triazin-Derivats **1f** [29], dessen Molekül-Anordnung und Stapelparameter keine Festkörper-Polymerisation zulassen.

4.2. *Röntgenstrukturdaten von 1d*<sup>14</sup>). Die Kristall-Daten des ‘Push-Pull’-Acetylen **1d** unterscheiden sich von denjenigen von **1e** oder **1f** sehr wesentlich (*Tab.*). **1d** kristallisiert in der Raumgruppe *P1n1* und weist nur zwei Moleküle pro Elementarzelle auf, welche durch die Gleitspiegelebene  $\varphi(\frac{1}{2} + x; -y; \frac{1}{2} + z)$  auseinander hervorgehen. Bereits die Darstellung der Elementarzelle (*Fig. 2*) zeigt, dass die in *a*-Richtung plättchenförmige Schichtung der Moleküle von **1d** wesentlich kleinere Abstände der Acetylen-Achsen zulässt als bei **1e** und **1f**. Diese Acetylen-Stapel, welche durch Translation der Elementarzelle in *a*-Richtung zustandekommen (*Fig. 3*)<sup>15</sup>), zeichnen sich durch eine ‘Kopf-über-Kopf’-Stapelung der Moleküle aus. Dabei fällt auf, dass bei **1d** (im Gegensatz zu den Stapeln von **1e**) die durch den Morpholin-Ring und die (C = O)-Gruppe aufgespannte Ebene senkrecht zur Bildebene (*Fig. 3*) steht und damit einen deutlich kleineren Schwerpunktsabstand zulässt. Im Vergleich zu **1e** ( $a = 9,458 \text{ \AA}$ ) ist der Schwerpunktsabstand der Moleküle im Stapel von *Fig. 3* ( $a = 4,119 \text{ \AA}$ ) mehr als halbiert worden, liegt jedoch im Vergleich zum Idealwert (*Schema 2*) immer noch zu hoch. Auch der Versetzungswinkel der Acetylen-Schwerpunkte ist mit  $31,6^\circ$  noch wesentlich zu gross.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die räumlichen Verhältnisse in Kristallen von ‘Push-Pull’-Acetylenen sehr unterschiedlich sein können. Während sich die Kristalle des 4-Nitrobenzoyl-Derivats **1e** sowie des Triazin-Derivats **1f** durch vergleichsweise grosse Elementarzellen auszeichnen (vgl. *Tab.*)<sup>16</sup>), besitzt der Morpholino-propionsäure-methyl-ester **1d** eine sehr viel kleinere Elementarzelle, wobei die auf weniger als die Hälfte reduzierte Achse *a* bereits eine gute ‘Kopf-über-Kopf’-Stapelung der ‘Push-Pull’-Acetylen-Moleküle in der *a*-Richtung erlaubt. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Stapelparameter durch Einführung noch kleinerer bzw. planarisierenderer Substituenten soweit optimiert werden können, dass eine Festkörper-Polymerisation von ‘Push-Pull’-Acetylenen möglich wird.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit, Herrn PD. Dr. *P. Engel* für die Durchführung der Röntgenstruktur-Analyse von **1e** und Herrn Prof. Dr. *H.-B. Bürgi*<sup>14</sup>) für anregende Diskussionen.

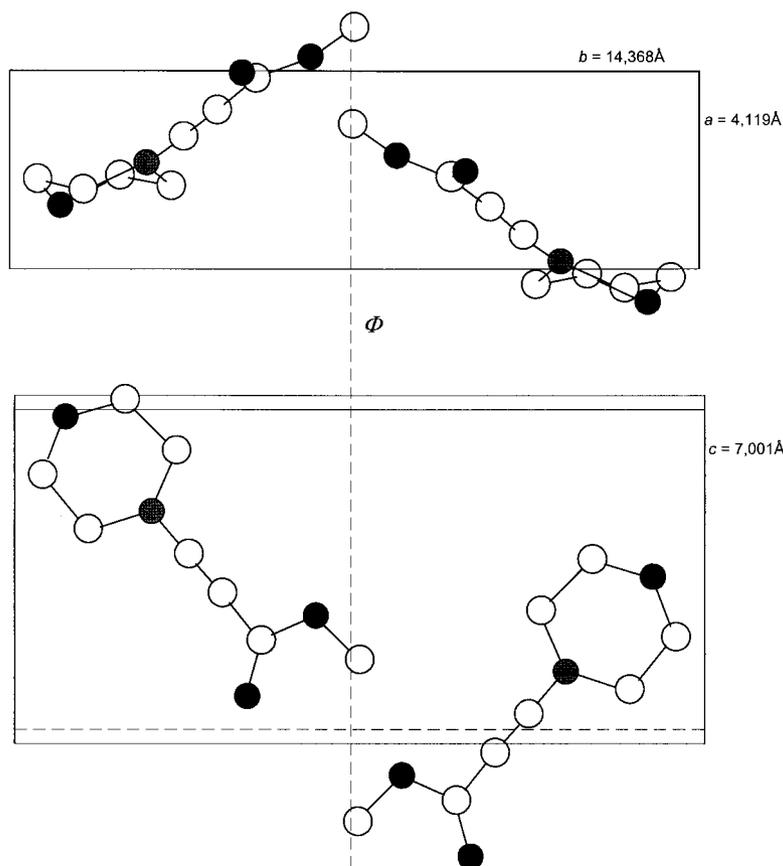
#### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Allgemeine Angaben bzgl. Tieftemp.-Reaktionen zur Synthese und Aufarbeitung von ‘Push-Pull’-Acetylenen **1** vgl. [2] [3] [30]. Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lsgm. und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Dreihals-Kolben mit Inertgas-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Septum (oder Feststoff-Zugabeeinheit) und Magnet-Rührer unter  $N_2$  oder Ar durchgeführt. Schmp.: Schmelzpunktsapparatur *Büchi 51*; nicht korrigiert. UV-Spektren: *Perkin-Elmer 554* und *Hewlett-Packard 8452A*;  $\lambda_{\max}(\epsilon)$  in nm. IR-Spektren: *Perkin-Elmer 399B* und *Perkin-Elmer 1600*;  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ . NMR-Spektren: *Bruker AC 300, AM-400* und *AM-500*;  $\delta$  in ppm bzgl.  $Me_4Si$ , *J* in Hz. MS: *Varian-MAT CH-5, CH-7A* oder *212*; *m/z* (rel. %). Abkürzung: TT-RV. = Tieftemperatur-Rotationsverdampfer.

<sup>14</sup>) Die Röntgenstrukturanalyse von **1d** wurde von einem von uns (*D.B.*) im Rahmen eines von Prof. *H. B. Bürgi* geleiteten Röntgenkurses durchgeführt.

<sup>15</sup>) *Fig. 3* zeigt die Stapel eines Moleküls der Elementarzelle.

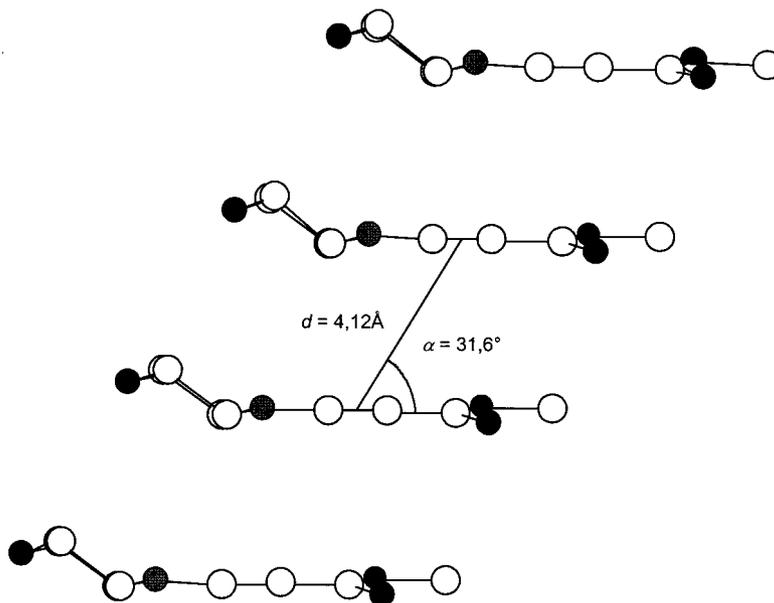
<sup>16</sup>) Volumina der entsprechenden Elementarzellen: **1e**:  $1241 \text{ \AA}^3$ ; **1f**:  $960 \text{ \AA}^3$ ; **1d**:  $414,3 \text{ \AA}^3$ .

Fig. 2. Elementarzelle von **1d**

**1. Synthese von 1a.** – 1.1. 3-(Pyrrolidin-1-yl)prop-2-enal (**5a**). Zu 5,4 g (100 mmol) Propinal [31] in 75 ml THF werden bei 0° während 10 min unter Rühren 10,7 g (150 mmol) Pyrrolidin getropft. Die gelbe Lsg. wird 1 h bei RT. gerührt, dann i. RV. eingengt. Das kristalline Rohprodukt wird aus THF/Et<sub>2</sub>O/Hexan bei –70° umkristallisiert. Die gelben Kristalle werden abgenutzt, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und i. HV. (10<sup>–3</sup> Torr) getrocknet: 10,4 g (83%) blassgelbe Kristalle **5a**. Schmp. 57°. UV/VIS (MeCN): 286 (31890). IR (CCl<sub>4</sub>): 2977w, 2867w, 2724w, 1659m, 1618s, 1570m, 1412m, 1168m, 1124m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,02 (d, 1 H); 7,23 (d, 1 H); 5,05 (dd, 1 H); 3,49 (m, 2 H); 3,16 (m, 2 H); 1,96 (m, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 188,8(d); 155,8(d); 102,2(d); 52,2(t); 47,0(t); 25,1(q); 25,0(t). MS: 126 (20), 125(100, M<sup>+</sup>), 124(38), 108(52), 106(20), 97(10), 96(30), 82(11), 79(12), 70(13), 69(42), 68(26). HR-MS: 125,0841 (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO; ber. 125,0841)<sup>17</sup>.

1.2. 2-Bromo-3-(pyrrolidin-1-yl)prop-2-enal (**6a**). Zu 3,0 g (24 mmol) **5a** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 0° mittels Spritze langsam 4,0 g (25 mmol, 1,05 mol-equiv.) Br<sub>2</sub> bis zur bleibenden Gelbfärbung getropft. Dabei fällt das 'Hydrobromid' aus. Man verdünnt mit 15 ml Et<sub>2</sub>O und tropft bei 0° 2,5 g (25 mmol) Et<sub>3</sub>N zu. Nach 30 min Rühren bei 0° wird das ausgefallene HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> abfiltriert und mit kaltem Et<sub>2</sub>O weissgewaschen. Das Filtrat wird i. RV. eingengt und getrocknet: 2,70 g (55%) braune Kristalle **6a**. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>17</sup>) Abbildungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-, IR-, UV- und Massenspektren sowie ausführliche spektroskopische Angaben vgl. [2] (d, e) und [3] (a, b, c, f, g).

Fig. 3. Molekülstapel von **1d** in a-Richtung

8,68 (s, 1 H); 7,34 (s, 1 H); 3,52 (br. m, 2 H); 1,87 (br. m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 181,7 (d); 152,2 (d); 91,8 (s); 54,5 (t); 48,2 (t); 25,0 (t); 23,1 (t).

1.3. 3-(Pyrrolidin-1-yl)prop-2-inal (**1a**). Zu 0,51 g (2,5 mmol) **6a** in 10 ml THF werden bei  $0^\circ$  mit der Feststoffzugabeinheit langsam 0,27 g (0,95 mol-equiv.) festes *t*-BuOK gegeben. Dabei fällt KBr aus. Nach 1 h Rühren bei  $0^\circ$  wird bei  $0^\circ$  zentrifugiert, abdekantiert und die Lsg. i. TT-RV. eingengt. Das Rohprodukt wird im Kugelrohr bei  $95^\circ/10^{-3}$  Torr destilliert: 0,047 g (15%) farblose Kristalle **1a**. Schmp.  $69^\circ$ . UV/VIS (MeCN): 222(20200), 286(77600). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2977w, 2880w, 2822w, 2165s, 1639s, 1431m, 1337m, 947m.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9,08 (s, 1 H); 3,44 (m, 4 H), 1,93 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 173,6 (d); 110,8 (s); 78,9 (s); 52,2 (t); 25,7 (t). MS: 124 (14), 123 (100,  $M^+$ ), 122 (32), 95 (29), 94 (19), 80 (40), 68 (9), 67 (21), 57 (9), 55 (16), 52 (11), 43 (16), 42 (9), 41 (17), 39 (11). HR-MS: 123,0684 ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ ; ber. 123,0684)<sup>17</sup>.

2. Synthese von **1b**. – 2.1. 4-(Pyrrolidin-1-yl)but-3-en-2-on (**5b**). Zu 5,0 g (50 mmol) 4-Methoxybut-3-en-2-on [23] in 8 ml THF werden unter Rühren mittels Spritze innerhalb von 20 min 7,1 g (100 mmol) Pyrrolidin getropft, so dass die Temp.  $30^\circ$  nicht übersteigt. Bei RT. wird 4 h gerührt, dann bei Normaldruck MeOH, THF und überschüssiges Pyrrolidin abdestilliert. Das Produkt wird bei  $119^\circ/5 \cdot 10^{-2}$  Torr destilliert: 5,9 g (85%) gelbes Öl **5b**, das bei  $-30^\circ$  im Kühlschrank kristallisiert. Schmp.  $35^\circ$ . UV/VIS (MeCN): 298 (28500); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2975w, 2863w, 1662m, 1609m, 1570s, 1359m, 1304w-m, 1281w-m, 1167w-m, 961w-m.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,58 (d,  $J=13$ , 1 H); 4,91 (d,  $J=13$ , 1 H); 3,39 (br. m, 2 H); 3,06 (br. m, 2 H); 2,01 (s, 3 H); 1,88 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 194,7 (s); 148,2 (d); 97,4 (br. d); 51,8 (t), 46,4 (t); 27,6 (br. q); 24,9 (t). MS: 140 (47), 139 (100,  $M^+$ ), 138 (25), 125 (30), 124 (97), 122 (45), 111 (15), 110 (24), 106 (65), 97 (14), 96 (86), 95 (10), 94 (13), 83 (24), 82 (31), 79 (33), 70 (21), 69 (14), 68 (23), 56 (6), 55 (17), 54 (11), 43 (36), 42 (14), 41 (26), 39 (10). HR-MS: 139,0998 ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ ; ber. 139,0997)<sup>17</sup>.

2.2. 3-Bromo-4-(pyrrolidin-1-yl)but-3-en-2-on (**6b**). Zu 4,18 g (30 mmol) **5b** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-10$  bis  $0^\circ$  innerhalb von 20 min mittels Spritze 5,27 g (33 mmol, 1,1 mol-equiv.)  $\text{Br}_2$  bis zur bleibenden Gelbfärbung getropft. Dabei fällt das 'Hydrobromid' aus. Vor dem Zutropfen von 4,55 g (45 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  bei  $0^\circ$  wird mit 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt. Nach 0,5 h Rühren bei  $0^\circ$  wird das ausgefallene  $\text{HNET}_3^+\text{Cl}^-$  abfiltriert und mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  weissgewaschen. Das Filtrat wird i. RV. eingengt und getrocknet: 6,32 g (97%) braune Kristalle **6b**. Schmp.  $85^\circ$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,86 (s, 1 H); 3,73 (m, 4 H); 2,31 (s, 3 H); 1,90 (m, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 190,2 (s); 145,4 (d); 90,5 (s); 51,6 (br. t) 26,2 (q); 24,8 (t).

2.3. 4-(Pyrrolidin-1-yl)but-3-in-2-on (**1b**). Zu 2,18 g (10 mmol) **6b** in 20 ml THF werden bei 0° mit der Feststoffzugabeeinheit langsam 1,07 g (9,5 mmol) festes *t*-BuOK gegeben. Dabei fällt KBr aus. Nach 1 h bei 0° wird bei 0° zentrifugiert, abdekantiert und die Lsg. i. TT-RV. eingengt. Das Rohprodukt wird im Kugelrohr bei 120°/10<sup>-3</sup> Torr destilliert: 0,95 g (69%) blassgelbes Öl **1b**, das bei -30° kristallisiert, Schmp. 30°. UV/VIS (MeCN): 222 (12400), 280 (48300). IR (CCl<sub>4</sub>): 2976w, 2877w, 2166s, 1644m, 1342w-m, 1143w-m, 966w-m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,31 (*m*, 4 H); 2,11 (*s*, 3 H); 1,82 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 182,4(*s*); 105,8(*s*); 76,3(*s*); 51,9(*t*); 31,0(*q*); 25,6(*t*). MS: 138(22), 137(100, M<sup>+</sup>), 124(26), 123(23), 122(99), 99(10), 96(10), 94(18), 81(10), 80(74), 70(13), 67(12), 55(21), 52(15), 43(20), 41(13), 39(11). HR-MS: 137,0839 (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO; ber. 137,0841)<sup>17</sup>).

3. Synthese von **1c**. – 3.1. 3-(Pyrrolidin-1-yl)acrylsäure-methylester (**5c**). Zu 2,44 g (29 mmol) Propiolsäure-methylester in 15 ml THF werden unter Rühren bei 0° mittels Spritze während 15 min 4,1 g (58 mmol) Pyrrolidin getropft. Die sich gelb färbende Lsg. wird 1 h bei RT. gerührt, dann i. RV. bei 12 Torr eingengt. Das kristalline Rohprodukt wird aus THF/Et<sub>2</sub>O/Hexan bei -70° umkristallisiert. Die gelben Kristalle werden abgenutscht, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und i. HV. (10<sup>-3</sup> Torr) getrocknet: 4,09 g (91%) **5c**.

3.2. 2-Bromo-3-(pyrrolidin-1-yl)acrylsäure-methylester (**6c**). Zu 4,50 g (29 mmol) **5c** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden mittels Spritze bei -10 bis 0° während 20 min 5,08 g (31,9 mmol, 1,1 mol-equiv.) Br<sub>2</sub> bis zur bleibenden Gelbfärbung getropft. Dabei fällt das 'Hydrobromid' aus. Nach 1 h Rühren bei 0° werden 3,23 g (31,9 mmol) Et<sub>3</sub>N zugegeben und mit 20 mol Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach 30 min bei 0° wird das ausgefallene HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> abfiltriert und mit kaltem Et<sub>2</sub>O weissgewaschen. Das Filtrat wird i. RV. eingengt, dann in wenig AcOEt gelöst, filtriert, eingengt und getrocknet: 6,54 g (96%) braune Kristalle **6c**. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,96 (*s*, 1 H); 3,76 (*s*, 3 H); 3,72 (*br. m*, 4 H); 1,90 (*br. m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 166,5(*s*); 145,2(*d*); 75,8(*s*); 52,2(*t*); 51,5(*q*); 25,1(*t*).

3.3. 3-(Pyrrolidin-1-yl)propionsäure-methylester (**1c**)<sup>18</sup>. Zu 6,00 g (25,6 mmol) **6c** in 30 ml THF werden bei -10-0° langsam 2,73 g (24,3 mmol = 0,95 mol-equiv.) festes *t*-BuOK mit der Feststoffzugabeeinheit zugegeben, wobei KBr ausfällt. Nach 1 h Rühren bei 0° wird bei 0° zentrifugiert, abdekantiert und die Lsg. i. TT-RV. eingengt. Das Rohprodukt wird im Kugelrohr bei 90°/10<sup>-5</sup> Torr destilliert: 2,60 g (66%) blassgelbes Öl **1c**, das bei -30° kristallisiert. Schmp. 25°. UV/VIS (MeCN): 260(6870), 292(4080). IR (CCl<sub>4</sub>): 2978w, 2878w, 2195s, 1696s, 1606m, 1237m, 1194s, 1140s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,72 (*s*, 3 H); 3,41 (*m*, 4 H); 1,90 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 145,2(*s*); 99,6(*s*); 75,9(*s*); 51,8(*t*), 51,4(*q*); 28,8(*t*). MS: 154(48), 153(100, M<sup>+</sup>), 152(23), 139(47), 124(17), 123(35), 122(93), 105(10), 96(21), 95(83), 94(35), 80(68), 70(31), 68(17), 67(25), 55(25), 52(14), 42(10), 41(17), 39(13). HR-MS: 153,0790 (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>; ber. 153,0790)<sup>17</sup>).

4. Synthese von **1d**. – 4.1. 1,1,2-Trichloro-2-morpholinoethen (**7**). Eine Lsg. von 64 g (735 mmol) Morpholin in 180 ml Toluol wird unter Rühren im Eisbad während 1 h mit 63,6 g (350 mmol) Trichloroacetyl-chlorid versetzt, so dass die Innentemp. 10° nicht übersteigt. Die weisse, dicke Suspension wird 1 h bei RT. gerührt, dann durch eine 125 ml G3-Fritte abgenutscht und der Rückstand mit 20 ml Toluol gewaschen. Das klare Filtrat wird i. RV. auf 100 ml eingengt. Zu dieser Lsg. gibt man 91,8 g (350 mmol) PPh<sub>3</sub>, versieht den Kolben mit Rückflusskühler und N<sub>2</sub>-Überleitung und kocht 3 h unter Rückfluss (ca. 140-160°). Man kühlt die Lsg. auf ca. 80°, ersetzt den Rückflusskühler durch eine Destillationsapparatur (NS 14,5) und trennt durch allmähliches Erhöhen des Vakuums Toluol ab. Sobald 12 Torr erreicht worden sind, wird die Temperatur erhöht, bis **7** bei 108-111°/12 Torr als klare Flüssigkeit destilliert<sup>19</sup>: 38,3 g (50%) blassgelbes Öl **7**.

4.2. 3-Morpholinopropionsäure-methylester (**1d**). Eine Lsg. von 1 g (4,6 mmol) **7** in 50 ml Et<sub>2</sub>O wird unter Rühren auf -40° gekühlt und bei -40 bis -30° mittels Spritze tropfenweise mit 6,35 ml 1,6M BuLi in Hexan (10,2 mmol) versetzt. Dabei fällt farbloses 1-Lithio-2-morpholinoethin (**8**) aus. Man rührt 30 min bei -30°, kühlt auf -70° und versetzt mittels Spritze tropfenweise bei -70 bis -60° mit 430 µl (520 mg = 5,5 mmol) Methylchloro-formiat in 20 ml Et<sub>2</sub>O. Danach wird die gelbe Suspension 2 h bei RT. gerührt, abgenutscht, der Rückstand mit 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und das Filtrat i. RV. bei 20°/10 Torr eingedampft. Der Rückstand wird in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mittels Pipette durch einen Wattebausch filtriert und in einem Sublimationsgefäss<sup>20</sup>) i. RV.

<sup>18</sup>) Die Synthese von **1c** wurde bereits beschrieben [32], doch sind die exper. Angaben unvollständig.

<sup>19</sup>) Im Kolben verbleibt ein schwarzer Rückstand, der vorwiegend aus Ph<sub>3</sub>PO besteht (Schmp. 156°, Sdp. > 360°).

<sup>20</sup>) Sublimationsgefäss mit einsetzbarem langem Kühlfinger (NS 29) und seitlichem Vakuumanschluss. Abbildung vgl. [33], p. 1067. Zum Einengen wird der Kühlfinger entfernt, der seitliche Vakuumanschluss verschlossen und der NS 29 mit dem RV. verbunden.

eingengt. Nach dem Einsetzen des Kühlfingers wird vorsichtig auf *ca.* 0,3 mbar evakuiert, das Sublimationsgefäß im Luftbad (Kugelrohrföfen) auf 40° erwärmt und der Kühlfinger nach 5 min mit Eis beschickt. Verbindung **1d** sublimiert bei 40 bis 60°/0,3 mbar und setzt sich als weisser feinkristalliner Film ab, der nach Beendigung der Sublimation unter N<sub>2</sub> in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wird. Nach dem Einengen i. RV. 300 mg (38%) weisses Pulver **1d**. Schmp. 83°. UV/VIS (MeCN): 250(28200). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3007w, 2975w, 2920w, 2860w, 2195s, 1685s, 1275m-s, 1160s, 1112m-s, 1030m-s, 870w-m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,66 (*m*, 4 H); 3,65 (*s*, 3 H); 3,21 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 155,8(*s*); 97,7(*s*); 65,8(*t*); 62,3(*s*); 51,6(*q*); 50,6(*t*). MS: 170(4), 169(38, M<sup>+</sup>), 138(42), 112(11), 111(100), 94(46), 81(19), 80(33), 68(37), 54(10), 53(22), 52(20), 45(16), 43(13), 42(45), 41(11), 39(24)<sup>17)</sup>.

*Kristallisation von 1d*<sup>21)</sup>. 300 mg **1d** werden im 10-ml-Kölbchen in 2–3 ml Hexan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:4 gelöst. Das verschlossene Kölbchen wird auf einem Korkring in ein Dewar-Gefäß gestellt, mit Watte umkleidet und das Dewar-Gefäß im Kühlschrank bei –80° aufbewahrt. Manchmal dauert es Tage bis zur Kristallisation. Das Kölbchen wird im Dewar-Gefäß gestellt, mit Watte umkleidet und das Dewar-Gefäß rasch mit einem mit N<sub>2</sub> belüfteten Vakuumvorstoss versehen, wonach das Lsgm. unter N<sub>2</sub> bei –70° mittels *Pasteur*-Pipette abgesaugt wird. Die farblosen Kristalle von **1d** werden bei –70° mit wenig Hexan gewaschen und bei –70°/10<sup>-2</sup> Torr getrocknet.

**5. 3-Morpholino-1-(4-nitrophenyl)propionin (1e)**. Eine Lsg. von 1 g (4,6 mmol) **7** in 30 ml Et<sub>2</sub>O wird unter Rühren bei –50 bis –30° mittels Spritze tropfenweise mit 6,35 ml 1,6M BuLi in Hexan (10,2 mmol) versetzt. Die farblose Suspension von **8** wird 30 min bei –30° gerührt, sodann auf –70° gekühlt und tropfenweise bei –70 bis –60° mit einer Lsg. von 1 g (5,4 mmol) 4-Nitrobenzoyl-chlorid in 20 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Man rührt 1 h bei RT., gibt das Gemisch unter N<sub>2</sub> in die 30-ml-Hülse einer *Soxhlet*-Apparatur, spült den Kolben mit insgesamt 50 ml Et<sub>2</sub>O nach und extrahiert den Inhalt der Hülse bei einer Badtemp. von 50° während *ca.* 4 h. Danach wird Et<sub>2</sub>O bei 20°/10 Torr i. RV. abdestilliert, der Rückstand in 4 ml MeCN gelöst und zur Abtrennung anorg. Salze filtriert. Beim Abkühlen auf –40° setzt Kristallisation ein. Nach 2 h bei –40° wird in einer kleinen N<sub>2</sub>-Fritte<sup>22)</sup> abgenutscht, mit 1 ml kaltem (–40°) MeCN gewaschen und bei 20°/10<sup>-2</sup> Torr getrocknet: 320 mg (26%) orangefarbenes Pulver **1e**. Schmp. 155–158°. UV/VIS (MeCN): 262(18820), 340(11220). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2965w, 2920w, 2860w-m, 2245w-m, 2165s, 1625m, 1595m-s, 1525s, 1440w-m, 1345m, 1113m, 970m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,30 (*m*, 2 H); 8,15 (*m*, 2 H); 3,85 (*m*, 4 H); 3,50 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173,6(*s*); 149,3(*s*); 142,0(*s*); 129,2(*d*); 123,4(*d*); 108,9(*s*); 75,3(*s*); 66,0(*t*); 51,4(*t*). MS: 261(15), 260(96, M<sup>+</sup>), 259(10), 245(11), 231(12), 213(17), 204(10), 203(36), 174(16), 157(68), 150(11), 138(74), 128(17), 104(12), 101(19), 94(43), 89(15), 82(40), 80(14), 77(10), 76(10), 75(11), 68(22), 57(10), 55(23), 45(100), 42(36), 39(11).

*Kristallisation von 1e*<sup>21)</sup>: Verbindung **1e** (320 mg) wird mit 2 ml Hexan und danach mit soviel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, bis sich **1e** fast vollständig gelöst hat. Man filtriert mittels *Pasteur*-Pipette durch einen Wattebausch in ein Kölbchen, auf das ein aufsteigendes CaCl<sub>2</sub>-Rohr als Dampfsperre aufgesetzt wird. Die Lsg. wird während 7 d bei RT. im Dunkeln aufbewahrt. Je nach Verdampfungsgeschwindigkeit kristallisieren Nadeln oder quaderförmige Kristalle. Die Kristallisation wird abgebrochen, sobald *ca.* die Hälfte des Lsgm. verdampft ist. Man saugt die überstehende Lsg. mittels Kapillarpipette ab, wäscht die Kristalle mit 1–2 ml Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1 und trocknet bei RT./10<sup>-2</sup> Torr. Schmp. 165°.

**6. 2-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)-N,N-dimethylethanimine (1f)**. Zu 0,92 g (5 mmol) 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin in 10 ml THF werden bei 0° unter Rühren mittels Spritze während 5 min 1,79 g (5 mmol) 2-(Tributylstannyl)-N,N-dimethylethanimin [35] getropft. Nach 2 h Rühren bei RT. werden zur gelben Lsg. 20 ml Petrolether gegeben. Das so gefällte feinteilige, gelbbraune Produkt wird abgenutscht, aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1 umkristallisiert und i. HV. (10<sup>-3</sup> Torr) getrocknet: 0,59 g (54%) farblose Kristalle **1f**, Schmp. 138° (Schwarzfärbung). UV/VIS (MeCN): 330(8100). IR (CCl<sub>4</sub>): 3054w, 2186s, 1555m, 1519s, 1449m-s, 1428m, 1303m, 1266s, 1239m-s, 968m, 907m, 847m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,08 (*s*, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,2(*s*); 162,1(*s*); 114,8(*s*); 72,4(*s*); 43,0(*q*). MS: 220(8), 218(64), 217(15), 216(99, M<sup>+</sup>), 201(10), 189(24), 187(38), 120(65), 105(13), 94(12), 93(22), 87(17), 79(13). HR-MS: 215,9967 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>; ber. 215,9970)<sup>17)</sup>.

**7. 1-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)-2-morpholinoethin (1g)**. Analog zu *Exper.* 6. werden 0,92 g (5 mmol) 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin mit 2,00 g (5 mmol) 1-Morpholino-2-(tributylstannyl)ethin [35] in THF umgesetzt:

<sup>21)</sup> Züchtung von Kristallen für die Röntgenstruktur-Analyse.

<sup>22)</sup> Abbildung vgl. [34], p. 1113.

0,75 g (58%) farblose Kristalle **1g**. Schmp. 154° (Schwarzfärbung). UV/VIS (MeCN): 330(37000). IR (CCl<sub>4</sub>): 3054m, 2190s, 1513m, 1453m, 1274s, 1256s, 1240m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,79 (t, 4 H); 3,47 (t, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,4(s); 162,1(s); 110,4(s), 72,5(s); 66,0(t); 51,2(t). MS: 262(27), 261(21), 260(88), 259(37), 258(100, M<sup>+</sup>), 229(28), 227(36), 205(13), 204(27), 203(58), 202(66), 201(72), 200(65), 187(18), 175(14), 149(14), 122(16), 105(15), 104(37), 89(15), 87(37), 79(16), 78(31), 77(18), 62(15), 42(29). HR-MS: 258,0078 (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O; ber. 258,0075)<sup>17</sup>.

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Fischer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2282.
- [2] D. Berger, Diplomarbeit, Universität Bern, 1990.
- [3] P. Wilhelm, Dissertation, Universität Bern, 1998.
- [4] P. Yam, *Spektrum der Wissenschaft* **1995**, 98.
- [5] K. Menke, S. Roth, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*; 1; *ibid.* **1986**, *20*, 33.
- [6] G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- [7] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 35.
- [8] G. Wegner, *Chimia* **1974**, *28*, 475.
- [9] V. Enkelmann, G. Lieser, W. Müller, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *94*, 105.
- [10] W. Hayes, *Phil. Trans. R. Soc. London, A*, **1995**, *350*, 249.
- [11] Y. Yamashita, M. Tomura, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1933.
- [12] J. P. Farges (Ed.), 'Organic Conductors', Dekker, New York, 1994.
- [13] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [14] C. K. Chiang, M. A. Drug, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
- [15] G. Wegner, *Z. Naturforsch.* **1969**, *B24*, 824.
- [16] G. Wegner, *Makromol. Chem. Suppl.* **1984**, *6*, 347.
- [17] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1914.
- [18] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1324.
- [19] M. Neuenschwander, U. Stämpfli, *Chimia* **1979**, *33*, 439.
- [20] J. Collard-Motte, Z. Janousek, *Topics Curr. Chem.* **1983**, *130*, 89.
- [21] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 459.
- [22] H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641.
- [23] U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1609.
- [24] M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4406.
- [25] G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571.
- [26] G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 432; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 405.
- [27] G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1907.
- [28] A. Balsamo, B. Macchia, F. Macchia, A. Rossello, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4141.
- [29] P. Wilhelm, C. Boss, M. Pfammatter, M. Thommen, T. Ploom, S. Schauder, U. Berger, F. Vanhelmont, M. Förtsch, J. Hauser, H. B. Bürgi, *Acta Cryst., Sect. C* **1996**, *52*, 2004.
- [30] A. Bartlome, Dissertation, Universität Bern, 1991.
- [31] M. G. Veliev, M. M. Guseinov, *Synthesis* **1980**, *6*, 461.
- [32] J. Bloxham, C. P. Dell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, *24*, 3055.
- [33] M. Neuenschwander, R. Iseli, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1061.
- [34] W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1099.
- [35] D. Berger, Dissertation, Universität Bern, 1995.

Eingegangen am 8. Dezember 1998