

**Darstellung und Reaktionen des
3-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandials**

Bismalondialdehydverbindungen, 1. Mitt.

Von

Franz Wille und Walter Schwab

Institut für Anorganische Chemie, Universität München,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Januar 1977)

Synthesis and Reactions of 3-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandial

Preparation and physical and chemical properties of 3-ethynyl-2,4-diformyl-pentandial (**3 a**) and its salts are described. **3 a** contains 2 malonaldehyde groups. Starting from **3 a**, 4*H*-pyranes, 4*H*-dihydropyridines, dipyrazoles, diisoxazoles, bisdiazepines and vinamidine derivatives are obtained.

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Malondialdehyden aus Propinal¹. Malondialdehyde haben als wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese von Carboeyclen, Heterocyclen und Farbstoffen in den letzten Jahren Bedeutung erlangt.

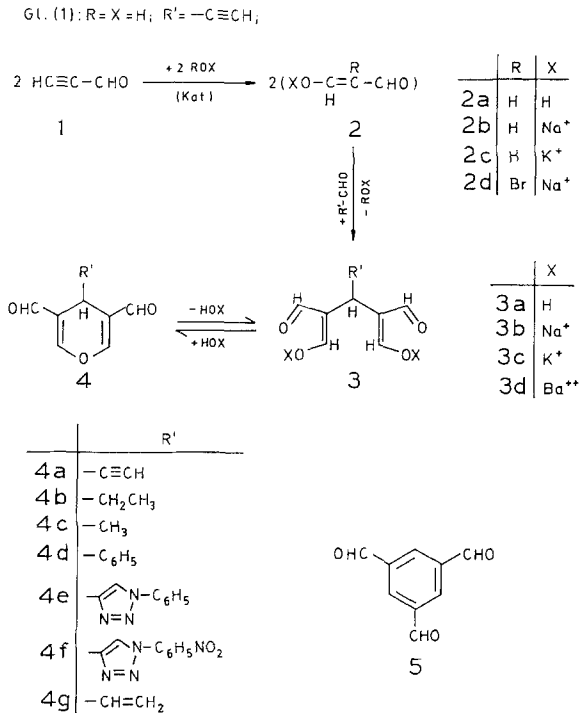
Hier soll die Darstellung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Reaktionen des 3-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandials (**3 a**) — einer Verbindung, die zwei Malondialdehydgruppen enthält —, seiner Salze **3 b**—**3 d** und seines Anhydrids, des 4-Ethynyl-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyds (**4 a**) beschrieben werden.

1941 erhielt *Hüttel*² die Salze **3 b** und **3 c** und daraus den Bismalondialdehyd **3 a** aus Propinal (**1**) und acetonscher* Natron- bzw. Kalilauge. Bei der Darstellung nach *Hüttel* auftretende Schwierigkeiten konnten wir durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur beseitigen. Bei dem Versuch, ein entsprechendes Diammoniumsalz herzustellen, erhielten wir⁴ 4-Ethynyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbaldehyd (**10 n**).

* Interessanterweise führt die Reaktion zwischen Propinal und wäbr. NaOH bzw. KOH zu Acetylen und Na- bzw. K-Formiat³.

Die 4*H*-Pyran-3,5-dicarbaldehyde **4** sind die einzigen bisher beschriebenen 3,5-substituierten-2,6-unsubstituierten 4*H*-Pyrane. **4 a** und **4 b** wurden 1950 erstmals von *Wille* und *Saffer*^{5, 6} beschrieben.

Die Konstitution der Verbindungen **3 a—c** wurde erst 1962 von



Wille und *Braun*⁷ aufgeklärt und 1964 unabhängig davon von *Winterfeldt*⁸.

4 a bildet sich in geringer Menge bei längerem Stehen von wasserhaltigem Propinal. In befriedigender Ausbeute erhält man das 4*H*-Pyran aus **1** in Gegenwart katalytischer Mengen von tert. Aminen, Triphenylphosphin oder Piperidiniumsalzen⁴. In Gegenwart von Nickel-tetracarbonyl dagegen entsteht aus Propinal (**1**) in guter Ausbeute Benzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**5**).

Den von *Winterfeldt*⁸ vorgeschlagenen Bildungsweg des **4 a** aus Propinal gemäß Gl. (1) über Malondialdehyd (**2 a**) konnten wir auch durch die Synthese anderer 4*H*-Pyranerivate **4 b—f** stützen¹. Die für 4*H*-Pyrane typische rasche Ringöffnung^{9, 10}, die im vorliegenden Fall vom Pyran **4 a** zur Bismalondialdehydverbindung **3 a** führt [vgl.

Gl. (1)], läßt sich durch UV-Spektroskopie in wäßriger Lösung¹¹, wie Abb. 1 zeigt, bzw. durch Zugabe von Eisen(III)-chloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des **4 a**, wobei nach etwa 20–30 Sek. die für Malondialdehyd charakteristische rotviolette Färbung erscheint, gut nachweisen.

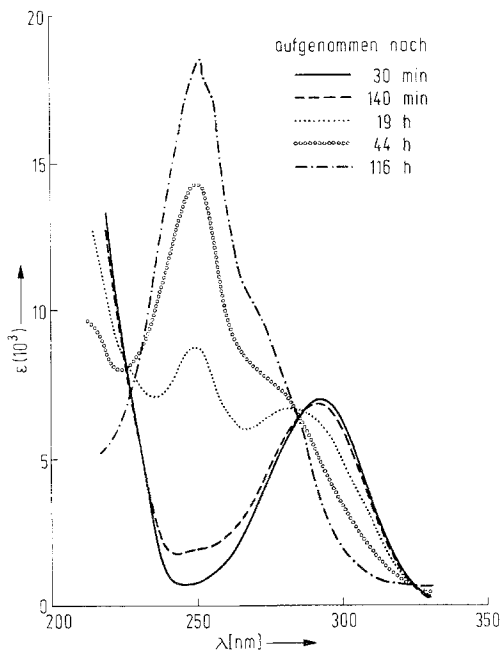


Abb. 1. Ultraviolettpektrum des 4-Ethynyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyds (**4 a**) in Wasser*

Abb. 1 zeigt die Veränderung des UV-Spektrums des Pyrans **4 a** in wäßriger Lösung. Unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität und der Wellenlänge des λ_{\max} des **4 a** bei 292 nm ($\epsilon = 7\,800$) tritt langsam das Spektrum des **3 a** mit λ_{\max} bei 245 nm ($\epsilon = 21\,100$) auf. In Heptan oder Dioxan verändert sich das Spektrum des **4 a** auch nach mehreren Tagen nicht.

Die Darstellung des **3 a** aus **4 a** gelingt durch Umsetzung einer acetonischen Lösung des Pyrans mit acetonischer Natron- oder Kalilauge bei niedrigen Temperaturen und anschließende erschöpfende

* Es wurde Wasser verwendet, das 2mal über KMnO_4 destilliert worden war.

Ätherextraktion der angesäuerten Lösung der dabei entstandenen Salze **2 b** bzw. **2 c***.

Im Einklang mit den Untersuchungen von *Reichardt*¹² über die Chemie der Malondialdehyde beweisen die rotviolette Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, der bei der Titration mit 0,01*N*-Natronlauge festgestellte saure Charakter ($pK_{s_1} = 4,25$; $pK_{s_2} = 7,25$)**; das Infrarotspektrum — im Vergleich zum Spektrum des Brommalondialdehyds¹³ — und vor allem das konzentrationsabhängige OH-Signal im ¹H-Kernresonanzspektrum, daß die Malondialdehydgruppen in **3 a** — wie in vielen Malondialdehyden^{12–16} — in der durch intermolekulare H-Brücken stabilisierten (*Z*)-Enol-Form¹⁷ vorliegen.

Die Salze **3 b—d** liegen auf Grund ihrer IR-Spektren in einer symmetrischen Konformation mit C_{2v}-Symetrie vor. Eine analoge Struktur haben die Malondialdehydsalze **2 b—d**^{13, 14}.

3 a ist in reiner kristalliner Form bei — 18 °C lange Zeit stabil. Lösungen in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln zeigen erst nach mehreren Wochen nennenswerte Veränderungen. Dagegen zerfließt rohes Produkt — besonders unter Lichteinfluß — alsbald zu einer gelben Schmelze. Ähnliche Stabilitätseigenschaften besitzen die Cycloalkylmalondialdehyde¹⁶, sowie der tert.-Butyl-¹⁵ und der Adamantylmalondialdehyd¹⁸.

Die Salze **3 b—d** und die 4*H*-Pyran-derivate **4 a—g** sind bei Raumtemperatur stabile, lagerfähige Verbindungen. **4 a** färbt sich am Licht rasch gelb. In Lösung tritt — besonders in polaren Lösungsmitteln — bei Temperaturen über 80 °C langsam Verharzung ein. In pulverisierter Form ruft **4 a** einen starken Nießreiz hervor.

Reaktionen der Bismalondialdehydverbindungen **3 a—d** und **4 a**

3 a läßt sich mit einer Reihe wasserentziehender Reagentien, wie Maleinsäureanhydrid, Acetanhydrid, Acetylchlorid, Phenylisocyanat und — allerdings in geringen Ausbeuten, neben polymeren Produkten — mit konzentrierten Säuren in das Anhydrid **4 a** überführen.

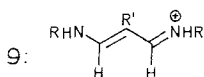
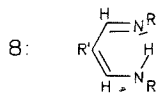
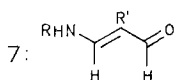
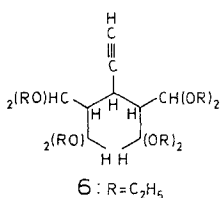
Dagegen mißlingen andere für das Reaktionsverhalten der Malondialdehyde typische Reaktionen¹² zu vinylogenen Carbonsäurederivaten, wie z. B. mit Dimethylsulfat bzw. Diazomethan, organischen Säurechloriden, Phosphoroxotrichlorid und aliphatischen Nitrilen.

* Auffallend ist, daß die aus **4 d—f** und acetonischer NaOH auf gleichem Wege erhaltenen Salze beim Ansäuern nicht die erwarteten Bismalondialdehyde ergeben, sondern wieder die Pyrane **4 d—f**.

** Vgl.: HCOOH, $pK_s = 3,75$; Malondialdehyd, $pK_s = 4,66$.

Mit Orthoameisensäureethylester erhält man aus **4 a** in geringen Ausbeuten das Octaacetal **6**.

Malondialdehyd (**2 a**) und seine Derivate bilden mit primären und sekundären aromatischen Aminen je nach Reaktionsbedingungen die — meist farblosen — 3-Aminopropenale **7**^{19–21}, die — meist gelben — N-(3-Phenylimino-1-propenyl)aniline^{19–21} **8** („Vinamidine“)²³ und in Gegenwart von Säuren die intensiv gelb oder rot gefärbten Trimethincyananinfarbstoffe **9**^{19–21, 24–26} („Vinamidiniumsalze“)²³.



Die hier vorgestellten Bismalondialdehydverbindungen zeigen gegenüber aromatischen Aminen ein sehr komplexes Reaktionsverhalten, dessen Aufklärung erhebliche präparative Schwierigkeiten bereitete.

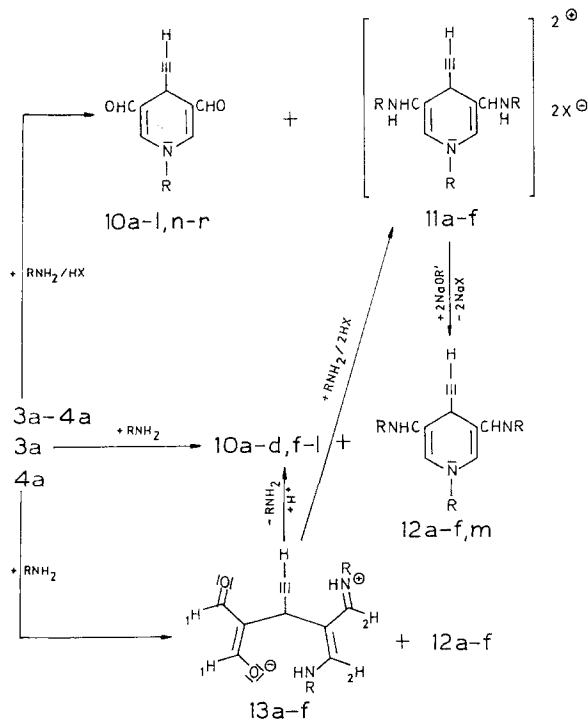
Führt man die Umsetzung von **3 a—4 a** mit den aromatischen Aminen in ethanolischer Salzsäure oder Ethanol/Eisessig durch, so isoliert man nicht die erwarteten Bis-vinamidinderivate, sondern weitere Vertreter der bis vor kurzem unbekannt^{4, 27} 4-Ethynyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbaldehyde **10 a—l**. Daneben entstehen in einigen Fällen in geringer Ausbeute intensiv rote zersetzliche Salze **11 a—f**, aus denen mit Natriummethylat die freien Basen **12 a—f** erhalten werden.

3 a reagiert mit einem Überschuß an Anilin, 2-, 3- und 4-Nitroanilin, 2- und 4-Aminobenzoesäuremethylester, 2-, 3- und 4-Anisidin und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin zu den Dihydropyridindicarbaldehyden **10 a—d** und **10 f—l** sowie den Basen **12 a—d** und **12 f**. Überraschenderweise werden mit **3 a** und 3-Aminobenzoesäureethylester und N,N-Dimethyl-m-phenylendiamin nur die Basen **12 e** und **12 m** gebildet.

Die Salze **3 b—d** reagieren dagegen ohne Säurezusatz nicht mit den aromatischen Aminen.

Das 4*H*-Pyran **4 a** bildet — unter gleichen Bedingungen wie **3 a** umgesetzt — mit 2- und 4-Aminobenzoesäureester nur die Dihydropyridincarbaldehyde **10 k** und **10 l** und mit 3-Aminobenzoesäure-

ethylester nur **12 m**. Keine Produkte wurden mit den schwach basischen Nitroanilinen erhalten. Mit Anilin, 2-, 3- und 4-Anisidin und 3- und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin entstehen neben **12 a–f** intensiv



10–13	R	R	R
a	C_6H_5	g	$2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
b	$2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	h	$3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
c	$3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	i	$4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
d	$4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	k	$2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$
e	$3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$	l	$4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$
f	$4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$	m	$3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOC}_2\text{H}_5$
		n	H
		o	CH_3
		p	C_2H_5
		q	$\text{C(CH}_3)_3$
		r	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cycl.}$
		s	CONH_2
		t	CSNH_2

gelbe oder rote Reaktionsprodukte **13 a–f**, die nicht — wie früher angenommen^{5, 6} — als *Schiffbasen* **14** zu formulieren sind.

Die Derivate **13** enthalten nebeneinander die Struktureinheit der Vinamidiniumsalze **9** und der Malondialdehydsalze. In Übereinstimmung mit dieser Struktur zeigt sich bei Zugabe von Eisen(III)-chlorid sofort die für Malondialdehyde charakteristische Farbreaktion^{21, 28–30}, während mit **4 a** die Färbung — wie oben erwähnt — erst nach etwa

20—30 Sek. auftritt. Sie sind bei Raumtemperatur einige Zeit stabil gegenüber schwachen Basen und Säuren. Läßt man sie in alkoholisch-salzsaurer Lösung einige Stunden stehen oder erhitzt in *DMSO* kurze Zeit auf etwa 100 °C, so entstehen unter Abspaltung von 1 Mol Amin die entsprechenden Dihydropyridincarbaldehydderivate **10**. Mit einem Überschuß an tert.-Butylamin bildet sich aus allen Verbindungen **13** das schwierig zu reinigende, schlecht kristallisierte Derivat **13 q**. Gibt man zu den Vinamidiniumsalzen **13** in salzsaurer ethanolischer Lösung äquivalente Mengen der entsprechenden Aminiumchloride, so erhält man in guten Ausbeuten die Salze **11** neben geringen Mengen der Carbaldehyde **10***. Mit Hydrazinhydrat bildet sich 3,3-Di-(4-pyrazolyl)-1-propin³¹ (**15 a**); mit Hydroxylammoniumchlorid entstehen die Oxime der Dihydropyridincarbaldehyde **16**.

Die ¹H-Kernresonanzspektren der Verbindungen **13** stehen in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur. Ein 4*H*-Pyran-derivat — wie **14** — läßt Signale im Bereich $\tau = 2,3$ — $2,6$ ppm für die HC=C und $\tau = 2,8$ — $3,1$ ppm für die HC=N-Protonen erwarten**. Wir aber finden in den in *DMSO-d*₆ bzw. Pyridin-*d*₅ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren Signale, die denen in den Vergleichsspektren des **3 a**, **b**, **2 a**, **b**, **8** und **9** entsprechen. Die in *DMSO-d*₆ aufgenommenen Spektren der Verbindungen **13 a—f** (Tab. 1) zeigen bei etwa 1,60 ppm das Signal der Malondialdehydprotonen und bei etwa 1,40 ppm das Singulett der Protonen des Vinamidiniumsalzes. Die NH-Protonensignale konnten nicht beobachtet werden^{32, 33}. Die Methylsubstituenten erscheinen in allen Fällen als scharfe Singuletts.

Die UV-Spektren der Verbindungen **13** zeigen — im Vergleich zu den Spektren des Malondianils **8** (R = Phenyl) und des Malondialdehyds **2 a** bzw. ihrer Salze **2 b** und **9** (R = Phenyl) — die zu erwartenden Absorptionen (Tab. 2). Bei 274—276 nm findet sich in den UV-Spektren der Verbindungen **13 a—e** eine starke Absorption (λ^2), die unabhängig vom Substituenten am Phenylring des aromatischenamins ist. Wir ordnen diese Bande dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Malondialdehydgruppe zu^{***, 38}. Im Spektrum des **13 f** wird diese Absorption von der besonders breiten (λ^1) überdeckt.

Lage und Extinktion der übrigen 3 Extinktionen in den Spektren der **13 a—f** sind hingegen von Substituenten am Phenylring desamins abhängig. Die N-(3-Phenylimino-1-propenyl)-aniline **8** bzw. die daraus

* Mit **13 q** und *t*-Butylammoniumchlorid bildet sich nur das Dihydropyridin-derivat **10 q**.

** Siehe Lit.³¹, Verbindungen **7**, **32**, **33**.

*** Vgl. UV-Spektren in Ethanol von: **2 a**: $\lambda_{\max} = 245$ ($\epsilon = 13\,000$); **3 a**: $\lambda_{\max} = 245$ ($\epsilon = 21\,200$); **2 b**: $\lambda_{\max} = 268$ ($\epsilon = 19\,500$); **3 b**: $\lambda_{\max} = 268$ ($\epsilon = 33\,900$).

Tabelle 1. ^1H -Kernresonanzspektren der Derivate **13** in $\text{DMSO}-d_6$. τ -Werte (TMS als interner Standard)

Substanz	HCO ^a	HCN	HC	HC \equiv	Sonstige
a ^b	1,60	1,40 ^c	4,86 d $J = 2,4 \text{ Hz}$	7,15 d $J = 2,4 \text{ Hz}$	2,60 m, C_6H_5
b	1,63	1,36 ^d	4,93 d $J = 1,8 \text{ Hz}$	7,00 d $J = 1,8 \text{ Hz}$	2,80 m, C_6H_5 6,06 CH_3
c	1,53	1,40 ^e	4,86 d $J = 2,2 \text{ Hz}$	7,05 d $J = 2,2 \text{ Hz}$	2,90 m, C_6H_5 6,20 CH_3
d	1,63	1,33 ^f	4,86 d $J = 1,8 \text{ Hz}$	7,03 d $J = 1,8 \text{ Hz}$	2,73 AB ($J = 8,4$ u. $9,2 \text{ Hz}$) 6,20 CH_3
e	1,60	1,40	4,90 d $J = 1,8 \text{ Hz}$	7,13 d $J = 1,8 \text{ Hz}$	3,10 m, C_6H_5 7,05 CH_3
f	1,73	1,33	4,90 d	7,15 d	2,93 AB ($J = 10,0$ u. $13,0 \text{ Hz}$) 7,10 CH_3

^a Vgl. HCO in: **3 a**: $\tau = 1,60$; **2 a**: $\tau = 1,63$; **2 b**: $\tau = 1,53$; $\text{DMSO}-d_6$.

^b **13 a** in Pyridin- d_5 : $\tau = 1,60$ HCO, 0,83 HCN, 4,30 HC (d, $J = 2,2 \text{ Hz}$), 7,00 HC \equiv (d, $J = 2,2 \text{ Hz}$). Vgl. HCN in: **8**: (R = C_6H_5): $\tau = 0,86$; **9**: (R = C_6H_5): $\tau = 0,83$; Pyridin- d_5 .

^c Vgl. HCN in: **8**: (R = C_6H_5): $\tau = 1,20$; **9**: (R = C_6H_5): $\tau = 1,16$; $\text{DMSO}-d_6$.

^d **9**: (R = 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$): $\tau = 1,20$ HCN³³, $\text{DMSO}-d_6$.

^e **9**: (R = 3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$): $\tau = 1,10$ HCN³³, $\text{DMSO}-d_6$.

^f **9**: (R = 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$): $\tau = 1,30$ HCN³³, $\text{DMSO}-d_6$.

Tabelle 2. Ultraviolettspektren der Derivate **13** in Ethanol. λ -Werte in nm

Substanz	λ^1	ϵ^1	λ^2 *	ϵ^2	λ^3	ϵ^3	λ^4	ϵ^4
a **	246	(22 900)	276	(33 300)	338	(8 900)	400	(39 000)
b	241	(19 300)	274	(25 100)	337	(11 100)	408	(22 400)
c	268	(36 500)	275	(30 400)	—	—	411	(35 000)
d	255	(29 900)	276	(28 500)	312	(12 700)	420	(42 000)
e	258	(34 700)	276	(30 800)	319	(7 000)	412	(28 200)
f	267	(43 500)	—	—	319	(10 700)	459	(38 900)

erhältlichen Trimethincyaninsalze **9** haben fast identische Bandenlage**. Die Unterschiede hinsichtlich der Extinktionen sind wahrscheinlich durch die Geometrie unserer Verbindungen bedingt³⁵.

* S. Fußnote *** (S. 935).

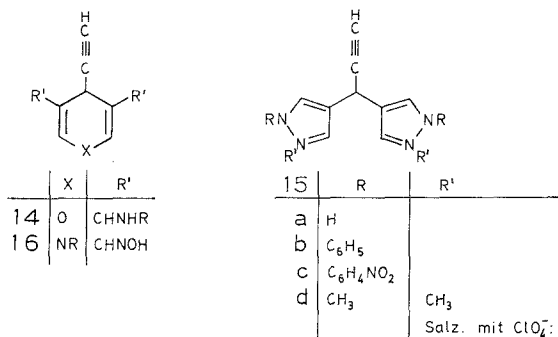
** Vgl. UV-Spektren in Ethanol von: **8** (R = Phenyl): $\lambda^1 = 243$ ($\epsilon = 9 200$), $\lambda^2 = 285$ ($\epsilon = 4 200$), $\lambda^3 = 384$ ($\epsilon = 37 900$); **9** (R = Phenyl): $\lambda^1 = 238$ ($\epsilon = 15 100$), $\lambda^2 = 293$ ($\epsilon = 7 100$), $\lambda^3 = 400$ ($\epsilon = 58 000$). Hierzu auch ³⁵⁻³⁷.

Bandenlage und Extinktion der langwelligen Maxima der Derivate **13 a** und **8** ($R = \text{Phenyl}$) sind solvensabhängig. In beiden Fällen beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel³⁸ unter gleichzeitiger Extinktionserhöhung³⁵. Auch hier dürfte — wie bei **8** — in unpolaren Lösungsmitteln die all-*cis*-Form (U-Form), in polaren Lösungsmitteln vorwiegend die all-*trans*-Form vorliegen^{35, 39–42}.

Im Unterschied zu den aromatischen Aminen erhält man mit **4 a** nur mit *tert.*-Butylamin und Cyclohexylamin Derivate **13** (**13 q** und **13 r**). Mit **3 a** in Ethanol bzw. mit **3 b—4 a** in ethanolischer Salzsäure und aliphatischen Aminen — wie Äthylamin, *tert.*-Butylamin oder Cyclohexylamin — entstehen die Dihydropyridindicarbaldehyde **10 p** bis **10 r**²⁷. Mit Methylamin bildet sich neben **10 o** vor allem **12 o**. Mit sekundären Aminen — wie Diäthylamin, Piperidin oder Pyrrolidin konnten keine kristallisierten Produkte erhalten werden.

Zum gleichen Ergebnis führten die Umsetzungen der Bismalondialdehyde **3 a—4 a** mit aromatischen Diazoniumionen (*Japp—Klingemann*-Reaktion)^{43–45}. Auch die *Hillsche* Nitrophenolsynthese^{46, 47}, die vor kurzem auch mit Fluor.^{48, 49} und Cyanmalondialdehyd¹² erfolgreich durchgeführt worden ist, gelang mit unseren Bismalondialdehyden nicht.

Über die Synthese 5gliedriger heterocyclischer Ringe — wie der 3,3-Di-(4-pyrazolyl)-1-propine **15 a—d** bzw. der Isoxazolinverbindung **17** — aus **3 a—4 a** und Hydrazinen bzw. Hydroxylammoniumchlorid

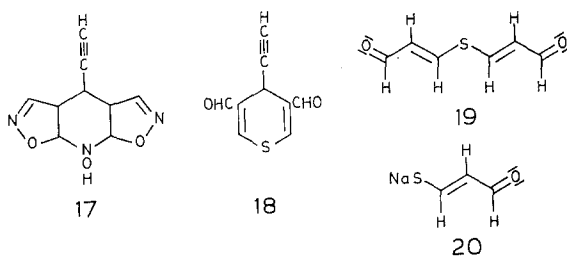


orientiert eine nachstehende Arbeit³¹. Dagegen konnte mit Sulfanen⁵⁰ bzw. Diacetyldisulfid⁵¹ keine Dithioliumverbindung erhalten werden⁵².

Die Synthese von Pyrimidinen aus Malondialdehyden und ihren Acetalen im Sauren bzw. aus Vinamidinen **8** bzw. Vinamidinium-

salzen **9*** im Basischen mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin^{47, 48, 54–57} sowie mit Amidinen^{48, 54, 55, 58, 59} sind seit langem bekannte, in hohen Ausbeuten verlaufende, großtechnisch angewendete Verfahren.

Die unter entsprechenden Bedingungen mit unseren Bismalondialdehyden durchgeführten Versuche mit Harnstoff und Thioharnstoff führten nicht zu den erwarteten 2-Oxypyrimidin- bzw. 2-Thiopyrimidinderivaten. Statt dessen erhielten wir die 1,4-Dihydropyridin-1-carboxamid- bzw. -1-carbothioamid-Verbindungen **10 s** bzw. **10 t**⁴.



Keine Umsetzungsprodukte wurden überraschenderweise mit Guanidiniumsalzen bzw. Benzamidiniumhydrochlorid erhalten. Auch die Pyrimidinsynthese nach *Bredereck* und *Gompper*^{60, 61} aus Formamid ließ sich auf unsere Verbindungen nicht anwenden. In saurer Lösung erhält man aus **3 a–4 a** und Formamid das 1-unsubstituierte Dihydropyridinderivat **10 n**.

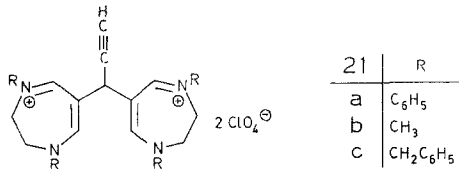
Auch der Weg zur Thiopyranverbindung **18** aus **3 a–4 a** bzw. **19**¹ und **20**⁶² [vgl. Gl. (1)] und Schwefelverbindungen, wie H₂S, P₄S₁₀, Thio-glykolsäure, Ethanthiol und N,N'-Diphenylthioharnstoff blieb uns versperrt.

Der Dialdehyd **4 a** bildet mit 1,2-Dianilinoethan — dem *Wanzlick*-reagens zum Nachweis von Aldehyden — nicht das erwartete Imidazolinderivat^{36, 63}, sondern das schön kristallisierte 3,3-Bis-(2,3-dihydro-1,4-diphenyl-1,4-diazepin-1-ium-6-yl)-1-propin-diperchlorat (**21 a**). Zu analogen Produkten **21 b** und **21 c** führt die Umsetzung unserer Bismalondialdehyde **3 a–4 a** und N,N'-Dimethyläthylendiamin und N,N'-Dibenzyl-äthylendiamin⁶⁴.

Dagegen erhielten wir mit Äthylendiamin^{65–67}, Phenylendiamin und 2,3-Dimethylphenylendiamin^{68–70} sowie mit 2,3-Diaminopyridin nur intensiv rote, wahrscheinlich polymere Produkte.

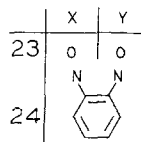
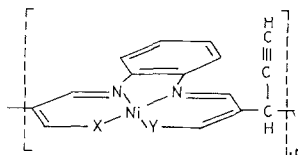
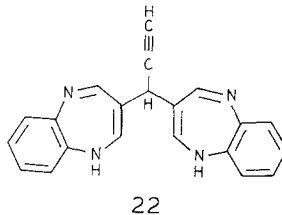
* Die Salze **19** haben ein wesentlich höheres elektrophiles Potential^{23, 53} als **18** und die Malondialdehyde.

21 a—c reagieren mit Hydrazinhydrat bzw. Phenylhydrazin zu den Pyrazolverbindungen 15 a und 15 b. Mit Anilin in wäßrig-äthanolischer Lösung entsteht nach mehrstündigem Erhitzen das 1,4-Dihydropyridincarbaldehydderivat 10 a.



Während über die Synthese von Metallkomplexen aus 1,3-Diketonen eine Vielzahl von Publikationen erschienen sind^{71, 72}, wurde über Malondialdehyd als Komplexligand nur wenig berichtet^{73–76}.

Auch wir haben eine Reihe vergeblicher Versuche unternommen, Metallkomplexe aus 3 a—4 a und CrCl₃, NiCl₂ und BeCl₂ zu erhalten. Dagegen gelang die Umsetzung von 3 a bzw. 3 b, Phenylendiamin und



NiCl₂⁷⁷ zu einer braunen, schwer löslichen metallorganischen Verbindung, bei der es sich nicht um das Diazepinderivat 22, sondern um den — in einer *Templatreaktion* entstandenen — Komplex 23 handelt. Die Konstitution der Verbindung wurde durch Elementaranalyse

und IR-Spektrum festgelegt. Unser Komplex **23** ließ sich mit Phenylendiamin nicht in einen Tetramin-komplex **24** überführen, wie dies bei den monomeren Komplexen dieser Art möglich ist⁷⁷.

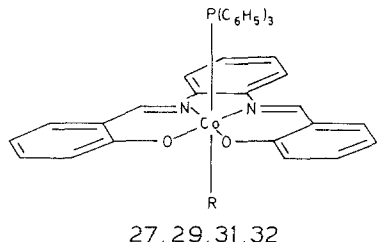
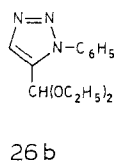
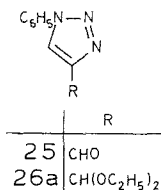
Reaktionen der Bismalondialdehydverbindungen **3 a—4 a** an der Acetylengruppe

Die Acetylengruppe der Dimalondialdehydverbindungen **3 a—4 a** besitzt nur schwach dipolaren Charakter. Sie konnte mit 4-Toluolnitriloxid⁷⁸, 4-Nitrophenylnitriloxid⁷⁸, C,N-Diphenylnitrilimin⁷⁹,⁸⁰ nach der von *Huisgen* entwickelten „Verdünnungsmethode“⁸¹,⁸² nicht zur Reaktion gebracht werden. Auch mit Diazomethan, 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Diphenylbutadien, Hexachlorbutadien und Cyclopentadien gelangen keine Umsetzungen.

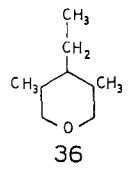
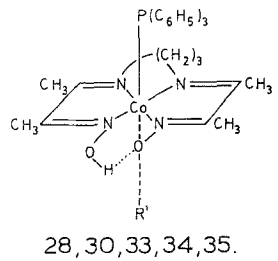
3 a und **4 a** blieben auch nach mehrmonatiger Einwirkung von Phenylazid in Chloroform bei -18°C bzw. Raumtemperatur unverändert. Dagegen bildet **4 a** mit Phenylazid nach 16stdg. Erhitzen zum Rückfluß in Pyridin oder Toluol und mit 4-Nitrophenylazid nach 70 Stdn. unter Rückfluß die 1,4-substituierten Triazolderivate **4 e** und **4 f**. Das 1,5-substituierte Triazolderivat wurde nicht beobachtet. Auch Propinal (**1**) bildet mit Phenylazid nur den 1-Phenyltriazol-4-carbaldehyd **25**⁸³,⁸⁴, während mit Propargylaldehyddiethylacetal beide Isomeren **26 a** und **26 b** entstehen⁸⁵. Während **3 a** bei der Umsetzung mit den Aziden in Wasser bzw. Pyridin unter Rückfluß zerstört wird, konnten die Salze **3 b** und **3 c** unter gleichen Bedingungen in wäßriger Lösung umgesetzt werden. Die Ausbeuten liegen hier unter 10%. Keine Produkte konnten aus **3 a—4 a** und Tosylazid, etherischer Stickstoffwasserstoffsäurelösung oder Trimethylsilylazid⁸⁶ erhalten werden. Die Malondialdehydverbindungen wurden meist nicht zurückerhalten.

Mit den in jüngster Zeit⁸⁷ zur Synthese von Triazolen verwendeten Metallkomplexen **27** und **28** entstanden aus **4 a** unter Substitution von HN_3 die Acetylenkomplexe **29** und **30**, die u. a. durch das Fehlen der charakteristischen $\nu\text{C}\equiv\text{CH}$ -Valenzschwingung bei etwa 3300 cm^{-1} (vgl. Infrarotspektrum des **4 a**) und das Auftreten einer mittelstarken $\nu\text{Co}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2109 cm^{-1} (Spektrum des **29**) bzw. 2105 cm^{-1} (Spektrum des **30**) charakterisiert wurden. Die $\nu\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}$ sind gegenüber der $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ im Infrarotspektrum des **4 a** um etwa 100 Wellenzahlen bathochrom verschoben. Ähnliche Beobachtungen machten *Beck* und *Kemmerich*⁸⁷ bei der Umsetzung von **27** und **28** mit Propinal (**1**) und Propargyldiacetat. Auch hier wurden nur die Acetylidkomplexe **31—34** isoliert, während Propargylalkohol in auffällig langsamer Reaktion zur Triazolverbindung **35** reagiert.

Der „saure Charakter“ der Acetylen-Gruppe der **3 a—4 a** zeigt sich in der Bildung eines explosiven Silbersalzes^{5, 6} und im raschen H/D-Austausch des Acetylenprotons im Kernresonanzspektrum. Eine Acetylenkupplung gelang — vermutlich wegen der Komplexbildung des Katalysators — nicht⁸¹.



	R/R'
27/28	-N ₃
29/30	
31/33	-C≡C-CHO
32/34	-C≡C-CH(OC ₂ H ₅) ₂
35	



Bei der Hydrierung des **4 a** in Gegenwart katalytischer Mengen an Pd/Tierkohle⁵ bzw. Pd/Asbest⁸⁸ in Essigester erhält man bei Reaktionstemperaturen unterhalb 30 °C die Dihydroverbindung **4 g**¹¹ und bei Reaktionstemperaturen über 40 °C die auch auf anderem Wege dargestellte Tetrahydroverbindung **4 b**.

Führt man die Hydrierung in Gegenwart der doppelten Gewichtsmenge an Pd/Tierkohle durch, so entsteht eine Reihe flüssiger Produkte mit terpenähnlichem Geruch, von denen nur das 4-Ethyl-3,5-dimethyl-tetrahydropyran (**36**) näher charakterisiert wurde.

Bei der Bromierung und Chlorierung der Bismalondialdehyde

3 a—4 a wurden keine definierten Produkte erhalten. Auch die von *Winterfeldt*⁸ berichtete Wasseranlagerung an die Acetylen­gruppe des **4 a** konnten wir nicht reproduzieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A-60; TMS interner Standard. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph, Modell 325. Massenspektren: AEI 902. UV-Spektren: Zeiss DMR 10. Schmelzpunkte: unkorrigiert.

4-EthinyI-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd (**4 a**)

5,40 g (100 mMol) destilliertes Propinal werden unter Eis/Kochsalz­kühlung bei -10°C mit 1 mMol Piperidiniumsalz (Acetat, Benzoat, Adipinat, Oxalat etc.)* oder Triphenylphosphin 10 bis 15 Stdn. sich selbst überlassen. Man löst die feste braune Masse in wenig Essigester, filtriert und zieht das Lösungsmittel im Vak. ab, bis die Kristallabscheidung beginnt. Nach Stehen im Kühlschrank erhält man 1,8—2,0 g Rohprodukt; aus der Mutterlauge lassen sich weitere 0,8—1,0 g erhalten. Nach Umkristallisieren aus CHCl_3 oder durch Vakuumsublimation erhält man farblose Nadeln, Schmp. 126°C (50—60%).

¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6$): $\tau = 0,36$ (HCO, s), 2,13 (HC=C, s), 5,70 (HC, d, $J = 2,0$ Hz), 7,50 (HC \equiv C, d, $J = 2,0$ Hz).

IR (KBr): $\nu \text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 3260 cm^{-1} (s), νCHO 2860 und 2840 (m), $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ 2210 (m), $\nu \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ 1685 (s), 1668 (s) und 1602 (s).

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 211$ nm ($\epsilon = 12\,651$), 286 nm (5 752).

Massenspektrum (70 eV): $m/e = 162$ (M^+ , $I = 100\%$), 134 ($M^+ - \text{CO}$), 133 ($M^+ - \text{HCO}$), 106 ($M^+ - \text{CO} - \text{CO}$), 105 ($M^+ - \text{HCO} - \text{CO}$).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ (162,1). Ber. C 66,67, H 3,73. Gef. C 66,73, H 3,75.

Salze **3 b—d**

A. Aus Propinal

4-EthinyI-2,4-diiformyl-pentandial-dinatriumsalz (**3 b**)

Zu einer Lösung von 8 g Propinal in 150 ml Aceton wird bei -30°C eine Lösung von 2 g NaOH in 50 ml Wasser und 50 ml Aceton innerhalb 20 Min. zugetropft. Nach 6stdg. Stehen bei Raumtemp. wird filtriert und mit viel Aceton gewaschen, bis das Kristallinat farblos ist. Die Mutterlauge werden im Vak. zur Trockene gebracht, in wenig Aceton aufgeschlemmt, das ungelöste Natriumsalz abfiltriert und wie oben gereinigt;

* Größere Katalysatormengen führen meist zu heftigen, explosionsartigen Zersetzungen. Dies beobachtet man auch bei Verwendung von Pyridin, Dimethylanilin oder Triethylamin als Katalysator.

5,60 g (56%) rautenförmige Blättchen. Aus den tiefroten Mutterlaugen scheidet sich nach längerem Stehen etwas 4*H*-Pyran **4 a** ab (5–10%)*.

¹H-NMR (D₂O): τ = 1,53 HCO, 4,86 (HC, d, *J* = 2,5 Hz), 7,63 (HC≡C, d, *J* = 2,5 Hz).

IR (KBr): ν C≡C—H 3282 cm⁻¹ (s), ν C≡C 2105 (w), ν O=C—C=C—O 1631 (m), 1604 (s) und 1556 (s).

C₉H₆Na₂O₄. Ber. C 48,23, H 2,70. Gef. C 48,20, H 2,69.

4-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandial-dikaliumsalz (**3 c**)

Das in gleicher Weise aus 8,0 g Propinal und 2,80 g KOH erhaltene Kaliumsalz **3 c** kristallisiert in farblosen sechseckigen Kristallen (52%).

C₉H₆K₂O₄. Ber. C 41,17, H 2,36. Gef. C 40,78, H 2,23.

4-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandial-bariumsalz (**3 d**)

Eine Lösung von 8,0 g Propinal in 150 ml Aceton wird langsam zu einer Suspension von 15,58 g Ba(OH)₂ unter Rühren getropft. Nach 12 Stdn. Stehen erhält man 7,13 g **3 d**. Farbloses Pulver.

B. **3 b** und **3 c** aus **4 a**

3 b: 1,62 g (10 mMol) **4 a** in 100 ml Aceton werden innerhalb 90 Min. bei — 30 °C mit 0,76 g (19 mMol) NaOH in 20 ml Aceton und 20 ml Wasser versetzt. Man arbeitet wie unter A) auf und erhält 2,05 g (91,5%) **3 b**.

3 c: Wie **3 b** aus 1,62 g **4 a** und 1,08 g KOH (88%).

4-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandial (**4 a**)

1,57 g Natriumsalz **3 b** (7 mMol)** in 20 ml Wasser wird mit verd. Schwefelsäure tropfenweise bis pH = 3 angesäuert***, und mit etwa 500 ml Ether etwa 3 Stdn. bei möglichst niedriger Badtemp. extrahiert. Nach dem Eindampfen im Vak. wird der Rückstand vorsichtig aus Dioxan/Wasser oder Aceton kristallisiert und anschließend im Hochvak. sublimiert. 0,86 g (47,5%) farblose Nadeln, Schmp. 141 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): τ = 1,60 HCO, 5,05 (HC, d, *J* = 3 Hz), 7,50 (HC≡, d, *J* = 3 Hz), 0,60† (OH, sb)††.

IR (KBr): ν C≡C—H 3305 cm⁻¹ (s), ν OH etwa 2500 (sb), ν O=C—C=C—OH 1678 (s) und 1600 (s).

* Der rote — nicht näher charakterisierte Farbstoff — ist ein Aceton-kondensationsprodukt; er hat pH-Indikatoreigenschaften.

** Nach der Extraktion mit Ether sollte das gesamte Extraktionsgut im Ether gelöst sein. Kristallabscheidung an der Kolbenwand ist zu vermeiden. Um nicht zu große Ethermengen verwenden zu müssen, wurden nur jeweils etwa 1,5 g **3 b** eingesetzt.

*** Fügt man zuviel Säure hinzu, so scheiden sich gelbe Flocken ab, aus welchen sich nur **4 a** (etwa 10%) isolieren läßt.

† 15proz. Lösung; Signallage ist konzentrationsabhängig.

†† Das von Winterfeldt⁸ beschriebene ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ konnte nicht reproduziert werden.

Massenspektrum (70 eV): $m/e = 180$ (M^+ , $I = 50\%$), 162 ($M^+ - H_2O$, $I = 100\%$), 134 ($M^+ - H_2O - CO$), 133 ($M^+ - H_2O - HCO$).

$C_9H_8O_4$ (180,2). Ber. C 60,00, H 4,48. Gef. C 59,79, H 4,44.

4-Ethynyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbaldehyd **10 n** aus **3 b—d**

5 mMol der Salze **3 b—d** werden in 20 ml 2*N*-Ammoniumsulfatlösung suspendiert und 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wird filtriert und das Filtrat 12 Stdn. mit Ether extrahiert. Nach Abdunsten des Ethers und Kristallisation aus viel Ethanol erhält man 0,31 g (38%)⁴.

1,3,5-Benzol-tricarbaldehyd (**5**)

Eine Lösung von 5,4 g Propinal in 50 ml absol. Ether wird in einem 3-Halskolben mit Rückflußkühler und Rührer langsam mit N_2 gesättigt und nach etwa 10 Min. mit 0,1 ml $Ni(CO)_4$ in 1 ml Ether unter kräftigem Rühren versetzt. Nach wenigen Sek. beginnt eine heftige Reaktion, bei der sich die Lösung — unter Sieden des Ethers — rasch dunkelbraun verfärbt. Man kühlt mit Eiswasser, wartet, bis die Reaktion nach etwa 10 bis 15 Min. abgeklungen ist und gibt dann nochmals 0,1 ml $Ni(CO)_4$ zu. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 1 Stde. gerührt. Man läßt 4 Stdn. bei $-18^\circ C$ stehen, nutschts die abgeschiedenen amorphen Flocken ab und extrahiert — nach Trocknung an der Luft — 8 Stdn. im Soxhlet mit Benzol oder Toluol. Nach dem Eindampfen wird aus Wasser mehrfach umkristallisiert. 1,2 g (22,2%), Schmp. $164-165^\circ C$ (Lit.⁸⁹ $164-165^\circ C$).

4*H*-Pyran **4 a** aus 4-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandial (**3 a**)

A. Mit Maleinsäureanhydrid:

0,54 g (3 mMol) **3 a** und 0,5 g Maleinsäureanhydrid werden fein verrieben, im Sublimationsfinger 1 Stde. auf $110^\circ C$ erhitzt und anschließend im Vak. sublimiert; 0,41 g (84,4%).

B. Mit Acetanhydrid:

0,54 g (3 mMol) **3 a** werden mit 10 ml Ac_2O 1 Stde. gerührt. Danach wird mit Wasser hydrolysiert, im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand wie oben aufgearbeitet; 0,45 g (92,5%).

2,4-Bis-(diethoxymethyl)-3-ethynyl-1,1,5,5-tetraethoxypentan (**6**)

1,62 g **4 a** (10 mMol) werden bei Raumtemp. in 23,72 g (160 mMol) $HC(OC_2H_5)_3$ und 16 ml absol. Ethanol aufgenommen und unter Rühren mit 0,04 ml konz. HCl versetzt. Die Lösung erwärmt sich innerhalb 10 Min. — unter Rotfärbung — auf etwa $40^\circ C$. Nach 20 Min. wurde mit 2*N*-NaOH alkalisch gemacht und mit Ether 2 Stdn. extrahiert; blaßgelbes Öl, Sdp._{0,07} $62^\circ C$. 0,45 g (9,5%).

¹H-NMR ($CDCl_3$): $\tau = 4,60$ ($HC-C\equiv C$, m), $5,70$ (HCO_2 , m), $6,40$ (CH_2 , q, $J = 6,4$ Hz), $7,93$ ($OC-CH-CO$, m), $8,80$ (CH_3 , t, $J = 6,4$ Hz).

$C_{25}H_{48}O_8$. Ber. C 62,99, H 10,15. Gef. C 62,32, H 10,09.

1-substituierte 4-Ethynyl-dihydropyridin-3,5-dicarbaldehyde **10**²⁷

A. Aus **3 a**—**4 a** in saurer Lösung:

10 mMol der Bismalondialdehyde **3 a**—**4 a** und 11 mMol des Amins* werden in etwa 100 ml Ethanol/Eisessig (1 : 1) oder 100 ml Ethanol und 3 ml konz. HCl etwa 30 Min. auf 60 °C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Kristallabscheidung. Nach 3 Stdn. Stehen im Kühlschrank wird filtriert und aus Ethanol oder Ethanol/Pyridin kristallisiert (40 bis 70%).

Aus den eingeeengten Mutterlaugen konnten in einigen Fällen die Salze **11** isoliert werden. Analysen und Spektren²⁷.

B. Aus **3 a**:

1,80 g (10 mMol) **3 a** und 11 mMol des Amins* läßt man in 100 ml absol. Methanol** bei Raumtemp. 3 Stdn. unter Rühren reagieren. In einigen Fällen kommt es zur Abscheidung von Kristallen, die abfiltriert werden. Die intensiv roten Mutterlaugen bzw. Reaktionslösungen werden chromatographisch (Al₂O₃-neutral, Aktivität III, 25 cm Säule mit \varnothing 1,5 cm) getrennt, eingedampft, und die kristallinen Rückstände aus Ethanol oder Ethanol/Pyridin (1 : 1) umkristallisiert (60—80%).

In einigen Fällen konnten daneben noch die in intensiv gelben Blättchen kristallisierenden Azomethine **12** (5—15%) erhalten werden²⁷.

12 a :	Schmp. 177 °C; C ₂₇ H ₂₁ N ₃ .	Ber. C 83,69, H 5,46, N 10,84. Gef. C 83,35, H 5,68, N 10,65.
12 b :	Schmp. 193 °C; C ₃₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ .	Ber. C 75,45, H 5,70, N 8,80. Gef. C 75,16, H 5,62, N 8,71.
12 c :	Schmp. 180 °C; C ₃₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ .	Gef. C 75,28, H 5,33, N 8,97.
12 d :	Schmp. 174 °C; C ₃₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ .	Gef. C 75,30, H 5,71, N 8,79.
12 e :	Schmp. 193 °C; C ₃₃ H ₃₆ N ₆ .	Ber. C 76,71, H 7,02, N 16,27. Gef. C 76,65, H 7,20, N 15,78.
12 f :	Schmp. 165 °C; C ₃₃ H ₃₆ N ₆ .	Gef. C 76,42, H 7,16, N 15,93.
12 m :	Schmp. 184 °C; C ₃₆ H ₃₃ N ₃ O ₆ .	Ber. C 71,63, H 5,51, N 6,96. Gef. C 71,70, H 5,82, N 7,02.

Diaminderivate **13** aus **4 a**

Wie unter B) für die Darstellung von **10/12** beschrieben, werden **4 a** und die Amine bei Raumtemp. umgesetzt und die Produkte durch Chromatographie getrennt.

Umsetzung von 13 a mit Hydrazinhydrat (zu **15 a**)

1 g **13 a** und 1 ml N₂H₄ · H₂O werden in 30 ml Methanol bei Raumtemp. 1 Stde. unter Rühren umgesetzt, anschließend filtriert und bei 1 Torr zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Nach mehrtäg. Stehen scheiden sich die blaßgelben Kristalle des 3,3-Di-(4-pyrazolyl)-1-propins (**15 a**) ab; Schmp. 187 °C.

* Andere Molverhältnisse erbrachten keine Veränderung der Ergebnisse.

** In Essigester und Methanol/H₂O (1 : 1) wurden die gleichen Ergebnisse erzielt.

Umsetzung von **13 a** und Hydroxylammoniumchlorid: **16** (R = Phenyl)

0,87 g (2,5 mMol) **13 a** in 10 ml Ethanol werden mit einer Lösung von 0,35 g (5 mMol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 2 ml Wasser versetzt. Nach 12stdg. Stehen im Kühlschrank wird filtriert. 0,34 g (51%) gelbe Nadeln (aus Ethanol/ H_2O), Schmp. 185 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (Pyridin- d_5): $\tau = 0,30$ (OH, m), 1,70 (HCN, s), 2,80 (H-Phenyl, m), 2,90 (HC=C, s), 4,53 (HC, d, $J = 2,0$ Hz), 7,20 ($\text{HC}\equiv\text{C}$, d, $J = 2,0$ Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 66,41, H 4,83, N 15,48.
Gef. C 66,85, H 4,75, N 15,74.

Tabelle 3. *Physikalische Daten der Diaminderivate 13 a—r*

Nr.	Ausb.	Schmp., °C	Kristalle	Summen- formel	Analyse
13 a	78%	172	gelbes	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. C 72,40, H 5,79, N 8,04.
		aus <i>EE</i>	Pulver	$\cdot \text{H}_2\text{O}$	Gef. C 72,63, H 5,60, N 8,36.
13 b	64%	168	gelbes	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. C 70,75, H 5,68, N 7,17.
		aus <i>E</i>	Pulver		Gef. C 70,74, H 5,77, N 7,08.
13 c	90%	156	gelbe	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. C 70,75, H 5,68, N 7,17.
		aus <i>EE</i>	Blättchen		Gef. C 69,94, H 5,85, N 6,94.
13 d	68%	169	orange	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. C 70,75, H 5,68, N 7,17.
		aus <i>EE</i>	Blättchen		Gef. C 71,30, H 5,89, N 6,96.
13 e	85%	133	orange	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$	Ber. C 72,09, H 6,78, N 13,45.
		aus <i>E</i>	Blättchen		Gef. C 72,28, H 6,80, N 13,33.
13 f	81%	187	rote	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$	Ber. C 72,09, H 6,78, N 13,45.
		aus <i>E/P</i>	Blättchen		Gef. C 71,89, H 6,58, N 13,28.
13 q	86%	123	farblose	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. C 66,20, H 9,15, N 9,08.
		aus <i>E</i>	Blättchen	$\cdot \text{H}_2\text{O}$	Gef. C 66,09, H 9,21, N 9,01.
13 r	52%	136	farblose	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. C 69,97, H 8,95, N 7,77.
		aus <i>EE</i>	Blättchen	$\cdot \text{H}_2\text{O}$	Gef. C 69,48, H 8,92, N 7,99.

E: Ethanol; *EE*: Essigester; *E/P*: Ethanol/Pyridin (1:1).

Umsetzung von **13 a** mit Anilinchlorhydrat (**11 a**)

0,87 g (2,5 mMol) **13 a** und 0,65 g (5 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ werden bei 40 °C in 20 ml Essigester und 10 ml Alkohol gelöst und 1 Stde. unter Rühren umgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei — 18 °C fallen dunkelrote derbe Blättchen aus. 0,83 g (72,1%) nach Umlösen aus viel Ethanol oder Pyridin/Ethanol. Ohne Schmp.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_3$. Ber. C 70,43, H 5,03, N 9,12.
Gef. C 70,07, H 5,08, N 8,91.

Umsetzung von **13 a** mit *tert.*-Butylamin (**13 q**)

0,70 g (2 mMol) **13 a** werden in 10 ml *tert.*-Butylamin 5 Stdn. bei Raumtemp. unter Rühren umgesetzt. Nach Abziehen des überschüss. Amins im Vak. wird der Rückstand mit Ether gewaschen und aus Methanol kristallisiert. 0,38 g (61,7%) farblose Blättchen, Schmp. 122—123 °C.

Umsetzung von 13 q mit tert.-Butylammoniumchlorid (10 q)

0,61 g (2 mMol) **13 q** und 0,44 g (4 mMol) *tert.*-Butylammoniumchlorid werden 2 Stdn. bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Einengen im Vak. und Kristallisation aus Ethanol 0,39 g (89%) gelbe Blättchen, Schmp. 235 °C²⁷.

Umsetzung von 4 a mit tert.-Butyl- bzw. Cyclohexylamin (13 q und 13 r)

Die Darstellung der **13 q** und **13 r** erfolgt analog den Umsetzungen der aromatischen Amine und **4 a**. Aufarbeitung durch Chromatographie. Daten siehe Tab. 3.

3,3'-Bis-(2,3-dihydro-1,4-diphenyl-1,4-diazepin-1-ium-6-yl)-propin-diperchlorat (21 a)

Eine Lösung von 1,12 g **3 b** (5 mMol) in 10 ml Wasser wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 2,34 g (11 mMol) Dianilinoethan und 3 g 60proz. HClO₄ in 30 ml Methanol versetzt, 5 Min. gerührt und 1 Min. zum Sieden erhitzt. Man läßt bei -10 °C kristallisieren. 2,00 g (54,5%) gelbe Blättchen (aus Ethanol), ohne Schmp.

¹H-NMR (DMSO-d₆): τ = 1,53 (HCN, s), 2,40 (Phenyl, s), 4,80 (HC, d, J = 2,0 Hz), 5,50 (CH₂, s), 6,20 (HC≡C, d, J = 2,0 Hz).

IR (KBr): ν NH 3 470 cm⁻¹ (s, b), ν HC≡C 3 264 (m), ν Diaz. 1 622 (s), 1 591 (s), 1 539 (s), 1 325 (s), ν Phenyl 1 492 (s), ν HC—C=CH 1 266 (s).

UV (Ethanol): λ_{max} = 235 nm (ε = 17 900), λ_{max} = 383 nm (ε = 43 300).

C₃₇H₃₄Cl₂N₄O₈. Ber. C 60,57, H 4,67, N 7,64.
Gef. C 60,04, H 4,53, N 7,68.

3,3-Bis-(1,4-dimethyl-1,4-diazepin-1-ium-6-yl)-1-propin-diperchlorat (21 b)

1,12 g (5 mMol) **3 b** und 0,88 g N,N'-Dimethylethylendiamin werden in 10 ml Eisessig gelöst, 15 Min. auf 120 °C erwärmt und dann mit 1,9 ml 60proz. HClO₄ versetzt. Nach Stehen bei -18 °C scheidet sich **21 b** in farblosen Nadeln ab. 2,04 g (84,1%), Schmp. 245 °C [aus Ethanol/H₂O (1 : 1)].

¹H-NMR (DMSO-d₆): τ = 2,13 (HCN, s), 5,50 (HC, d, J = 2,2 Hz), 6,18 (HC≡C, d, J = 2,2 Hz), 6,26 (CH₂, s), 6,56 (CH₃, s).

IR (KBr): ν NH 3 430 cm⁻¹ (s, b), ν HC≡C 3 265 (s), ν Diaz. 1 650 (s), 1 645 (s), 1 582 (s), 1 490 und 1 480 (s), 1 333 (s), ν HC—C=CH 1 248 (s).

UV (Ethanol): λ_{max} = 199 (ε = 28 500), 349 (ε = 26 800).

C₁₇H₂₆Cl₂N₄O₈. Ber. C 42,07, H 5,40, N 11,54.
Gef. C 41,64, H 5,42, N 11,39.

3,3-Bis-(2,3-dihydro-1,4-dibenzyl-1,4-diazepin-1-ium-6-yl)-1-propin-diperchlorat (21 c)

Die Darstellung erfolgt analog wie für **21 b** beschrieben aus 1,12 g (5 mMol) **3 b** und 2,66 g (11 Mol) N,N'-Dibenzylethylendiamin. Nach dem Abkühlen wird das Salz durch Zugabe von Ether ausgefällt. 2,30 g (58,2%) goldgelbe Blättchen (aus Ethanol/H₂O), Schmp. 114 °C.

¹H-NMR (DMSO-d₆): τ = 1,70 (HCN, s), 2,56 (Phenyl, s), 5,10 (CH₂-Phenyl, s), 5,20 (HC, d, J = 2,0 Hz), 6,40 (CH₂, s), 6,53 (HC≡C, d, J = 2,0 Hz).

IR (KBr): ν NH 3 420 (m, b) cm^{-1} , ν HC C 3 270 (m), ν Diaz. 1 642 (s), 1 587 (s), 1 565 (s), 1 453 (s), 1 335 (s), ν Phenyl 1 495 (s), ν HC—C=CH 1 218 (s).

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ($\epsilon = 28\,300$).

$\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$. Ber. C 62,36, H 5,36, N 7,09.

Gef. C 62,00, H 5,31, N 7,54.

Umsetzung von **21 a—c** und Anilin

1 mMol der Diazepiniumperchlorate **21 a—c** werden mit 3 mMol Anilin (0,28 g) in etwa 10 ml Ethanol/Wasser (1 : 1) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, heiß filtriert und bei -18°C kristallisiert. **10 a**, goldgelbe Kristalle (80%)²⁷.

Umsetzung von **21 a—b** und Hydrazinhydrat bzw. Phenylhydrazin (**15 a** bzw. **15 b**)

1 mMol der Diazepiniumperchlorate **21 a—c** werden in etwa 20 ml Ethanol/Wasser (4 : 1) mit 5 mMol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,25 g) bzw. 5 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ (0,54 g) versetzt und 24 Stdn. bei 20°C stehengelassen. Man dampft im Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Wasser (**15 a**) bzw. Ethanol (**15 b**); (40—60%)³¹.

Nickelkomplex (**23**)

2,20 g 1,2-Phenylendiamin (20 mMol) und 4,98 g Nickel(II)-acetat werden in 50 ml absol. Glykolmonomethylether unter N_2 30 Min. auf 60°C erhitzt. Man tropft dann bei gleicher Temp. eine heiße Lösung von 1,80 g (10 mMol) **3 a** in 30 ml absol. Ethanol innerhalb 15 Min. zu, erwärmt 3 Stdn. auf 70°C , kühlt ab und filtriert den hellbraunen Niederschlag nach 3stdg. Stehen im Kühlschrank ab. Nach Waschen mit Wasser, Ether, Petrolether und Ethanol trocknet man bei 60°C im Hochvak. 2,82 g (91,3%) hellbraunes paramagnetisches Pulver. Ohne Schmp.

IR (KBr): ν C \equiv H 3 280 (s) cm^{-1} , ν 1 622 (s), 1 555 (s), 1 500 (s), 1 462 (s), 1 325 (s) und 845 (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NiN}_2\text{O}_2$. Ber. C 58,31, H 3,26, N 9,07.

Gef. C 58,92, H 3,19, N 9,10.

Umsetzung von **4 a** mit Phenylazid (zu **4 e**)

0,81 g (5 mMol) **4 a** und 0,65 g (5,5 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ werden in 15 ml Pyridin zum Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird im Infrarotspektrum verfolgt. Man beobachtet das Verschwinden der ν N_3 . Nach etwa 16 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man dampft ein und kristallisiert aus Methanol. Nach Sublimation im Hochvak. bei 170°C erhält man 0,87 g (61,9%) feine farblose Nadeln, Schmp. $174\text{—}175^\circ\text{C}$. Gut löslich in CHCl_3 , Aceton und Alkohol.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): $\tau = 0,43$ (HCO, s), 1,30 (H-Triazol, s), 1,86 (HC=C, s), 2,23 (H-Phenyl, m), 5,16 (HC, s).

IR (KBr): ν H-Aromat 3 140 (m) und 3 095 (m) cm^{-1} , ν HCO 2 830 (m) und 2 730 (m), ν O=C—C=C—O 1 668 (s) und 1 602 (s), ν Triazophenyl 1 498 (s), 1 465 (s), 1 345 (m) und 1 230 (m)³⁰.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} = 227$ ($\epsilon = 13\,200$), 249 ($\epsilon = 11\,100$), 298 ($\epsilon = 4\,700$)⁹¹.

$C_{15}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 64,05, H 3,94, N 14,94.
Gef. C 63,67, H 3,92, N 15,04.

Umsetzung von 4 a mit 4-Nitrophenylazid (4 f)

Wie **4 e** aus 0,81 g (5 mMol) **4 a** und 0,82 g (5 mMol) 4-Nitrophenylazid. Reaktionsdauer 70 Std. 0,95 g (58,3%) farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 212 °C (Zers.).

¹H-NMR (*DMSO-d*₆): $\tau = 0,40$ (HCO, s), 1,05 (H-Triazol, s), 1,80 (HC=C, s), 1,70 (H-Phenyl, m), 5,30 (HC, s).

IR (KBr): ν H-Aromat 3 150 (m) und 3 095 (m) cm^{-1} , ν HCO 2853 (m) und 2741 (w), ν O=C—C=C—O 1 676 (s) und 1 606 (s), ν Triaz-phenyl 1 504 (s), 1 440 (m), 1 340 (m) und 1 228 (m), ν NO₂ 1 522 (s) und 1 345 (s)⁹⁰.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} = 213$ ($\epsilon = 25\,700$), $290,5$ ($\epsilon = 22\,700$)⁹¹.

$C_{15}H_{10}N_4O_5$. Ber. C 55,22, H 3,09, N 17,17.
Gef. C 55,23, H 3,30, N 16,91.

Triphenylphosphin[N,N'-bis-(2-oxidobenzyliden-o-phenylendiamin-N,N',O,O')] (4-ethinyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd)-kobalt (29)

1,36 g (2 mMol) des Azidokomplexes **27** und 0,49 g (3 mMol) **4 a** werden etwa 20 Min. in 40 ml CHCl₃ unter Rückfluß gekocht; man filtriert und tropft das Filtrat langsam in etwa 1000 ml niedrigsied. Petrolether ein, wobei sich hellbraune Kristalle (**29**) abcheiden. Man filtriert durch einen G 3-Filter, wäscht mit viel Ether und erhält nach Trocknen im Hochvak. 0,92 g (57,8%) rotbraunes Pulver, ohne Schmp.

$C_{47}H_{34}CoN_2O_5P$. Ber. C 70,85, H 4,30, N 3,52.
Gef. C 69,95, H 4,13, N 2,98.

[1,3-Bis-(1-methylacetonylidenamino)propandioximato-N,N',N'',N''']-triphenylphosphin-(4-ethinyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd)-kobalt (30)

0,60 g (1 mMol) des Azidokomplexes **28** und 0,19 g (1,5 mMol) des 4H-Pyrans **4 a** werden in 100 ml Ethanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht; aufgearbeitet wird wie oben. 0,39 g hellbraunes Pulver (53,4%) nach einmaligem Umfällen aus Ethanol mit Ether. Ohne Schmp.

$C_{38}H_{39}CoN_4O_5P$. Ber. C 63,25, H 5,45, N 7,76.
Gef. C 63,00, H 5,24, N 7,70.

Literatur

- ¹ F. Wille und W. Schwab, Z. Naturforsch. **32 b**, 733 (1977).
- ² R. Hüttel, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1825 (1941).
- ³ L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1021 (1898); **36**, 3664 (1903).
- ⁴ F. Wille und W. Schwab, Chem. Ber. **110**, 985 (1977).
- ⁵ L. Saffer, Dissertation, Univ. München 1944.
- ⁶ F. Wille und L. Saffer, Ann. Chem. **34**, 568 (1950).

- ⁷ *F. Braun*, Zulassungsarbeit zum Lehramt an Gymnasien, München 1962.
- ⁸ *E. Winterfeldt*, Chem. Ber. **97**, 1959 (1964).
- ⁹ *S. Masamune* und *N. T. Castellucci*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2452 (1962).
- ¹⁰ *J. Strating* und *J. H. Keijer*, Angew. Chem. **74**, 465 (1962).
- ¹¹ *F. Wille* und *A. Steiner*, unveröffentlicht.
- ¹² *C. Reichardt* und *K. Halbritter*, Angew. Chem. **87**, 124 (1975).
- ¹³ *W. O. George* und *V. G. Mansell*, Spectrochim. Acta **24 A**, 145 (1968).
- ¹⁴ *W. O. George* und *V. G. Mansell*, J. Chem. Soc. **B** **1968**, 132.
- ¹⁵ *C. Reichardt* und *E. U. Würthwein*, Chem. Ber. **107**, 3454 (1974).
- ¹⁶ *A. Fernwanah*, *W. Preßler* und *C. Reichardt*, Tetrahedron Letters **40**, 3979 (1973).
- ¹⁷ *J. E. Blackwood*, *C. L. Gladys*, *K. L. Loenig*, *A. E. Petrarca* und *J. E. Rush*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 509 (1968).
- ¹⁸ *C. Reichardt* und *E. U. Würthwein*, Synthesis **1973**, 604.
- ¹⁹ *W. Dieckmann* und *L. Platz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4638 (1904).
- ²⁰ *P. Pino*, Gazz. chim. Ital. **80**, 768 (1950).
- ²¹ *B. Eistert*, *F. Arnemann* und *F. Haupter*, Chem. Ber. **88**, 939 (1955).
- ²² *W. J. Barry*, *I. L. Finar* und *E. F. Mooney*, Spectrochim. Acta **21**, 2105 (1965).
- ²³ *D. Lloyd* und *H. McNab*, Angew. Chem. **88**, 496 (1976).
- ²⁴ *L. Claisen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3667 (1903).
- ²⁵ *W. König*, J. prakt. Chem. [2] **109**, 330 (1925); [2] **112**, 1 (1926).
- ²⁶ *W. König*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1274, 2112 (1934).
- ²⁷ *F. Wille*, *W. Schwab* und *J. Kroner*, Chem. Ber., im Druck.
- ²⁸ *F. Arndt* und *C. Martius*, Ann. Chem. **499**, 232 (1932).
- ²⁹ *H. Henecka*, Chem. Ber. **81**, 179 (1948).
- ³⁰ *B. Eistert* und *H. Henecka*, in: Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl*), Band II, S. 385. Stuttgart: G. Thieme. 1953.
- ³¹ Siehe 2. Mitt., Mh. Chem. **108**, im Druck.
- ³² *E. Daltrizzo* und *K. Feldmann*, Tetrahedron Lett. **48**, 4983 (1968).
- ³³ *C. P. Richards* und *G. A. Webb*, Org. Magn. Reson. **7**, 401 (1975).
- ³⁴ *C. J. Seliskar* und *R. E. Hoffman*, Chem. Phys. Lett. **43**, 481 (1976).
- ³⁵ *K. Feldmann*, *E. Daltrizzo* und *G. Scheibe*, Z. Naturforsch. **22b**, 722 (1967).
- ³⁶ *B. Eistert* und *F. Haupter*, Chem. Ber. **93**, 264 (1960).
- ³⁷ *G. Scheibe*, *H. J. Friedrich* und *G. Hohlneicher*, Angew. Chem. **73**, 383 (1961).
- ³⁸ Vgl. **13 a**: in Dioxan: $\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$ ($\epsilon = 29\,300$); in Aceton: $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$ ($\epsilon = 34\,200$); in Ethanol: $\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$ ($\epsilon = 39\,000$).
- ³⁹ *G. Scheibe*, *J. Heiß* und *K. Feldmann*, Angew. Chem. **77**, 545 (1965).
- ⁴⁰ *G. Scheibe*, *J. Heiß* und *K. Feldmann*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 52 (1965).
- ⁴¹ *W. J. Barry*, *I. L. Finar* und *E. F. Mooney*, Spectrochim. Acta **21**, 1095 (1965).
- ⁴² *L. C. Bormann*, Tetrahedron Lett. **1966**, 489.
- ⁴³ *W. Dieckmann* und *L. Platz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2986 (1905).
- ⁴⁴ *W. Draber*, *K. H. Büchel*, *I. Hamann* und *G. Unterstenhöfer*, Südafrik. Pat. 6 903 968 (1970), Bayer AG; Chem. Abstr. **73**, 45130r (1970).
- ⁴⁵ *C. Reichardt* und *K. Halbritter*, Chem. Ber. **106**, 1661 (1973).
- ⁴⁶ *H. B. Hill* und *C. R. Sanger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1906 (1882).
- ⁴⁷ *P. E. Fanta* und *R. A. Stein*, Chem. Rev. **60**, 261 (1960).
- ⁴⁸ *C. Reichardt* und *K. Halbritter*, Ann. Chem. **1975**, 470.

- 49 K. Halbritter, W. D. Kermer und C. Reichardt, *Angew. Chem.* **84**, 68 (1972); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 62 (1972).
- 50 M. Schmidt und H. Schulz, *Z. Naturforsch.* **23 b**, 1540 (1968).
- 51 A. Kekulé und E. Linnemann, *Ann. Chem. u. Pharmac.* **123**, 18 (1862).
- 52 W. Schirmer, Zulassungsarbeit zum Lehramt an Gymnasien, Univ. München 1977.
- 53 R. M. Wagner und Chr. Jutz, *Chem. Ber.* **104**, 2975 (1971).
- 54 A. P. Skoldinov und T. V. Protopopova, UdSSR-Pat. 121 444 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 5474 (1960). *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 3982 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 1960, 20869.
- 55 C. Reichardt und K. Halbritter, DBP 2 016 990 (1971) Schering AG; *Chem. Abstr.* **76**, 46229d (1972).
- 56 M. E. Hultquist, R. O. Roblin, P. S. Winnek und J. P. English, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 570 (1942); M. E. Hultquist, US-Pat. 2 436 360 (1948) American Cyanamide Corp.; *Chem. Abstr.* **42**, 3438 (1948).
- 57 S. Yanagita, *Jap. Pat.* 6728 (1951); *Chem. Abstr.* **47**, 11262c (1953).
- 58 M. Miocque, C. Fauran und A. Y. Le Cloarec, *Ann. Chim. [Paris]* **7**, 89 (1972).
- 59 P. E. Fanta und E. A. Hedman, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1434 (1956).
- 60 H. Bredereck, R. Gompfer, H. G. v. Schuh und G. Theilig, in: W. Foerst, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band III, S. 163. Weinheim: Verlag Chemie. 1961.
- 61 H. Bredereck, R. Gompfer, H. G. v. Schuh und G. Theilig, *Angew. Chem.* **71**, 753 (1959).
- 62 F. Wille, W. Schwab, J. Schmitzer und C. Jochum, *Chem. Ber.* **110**, 264 (1977).
- 63 H. W. Wanzlick und W. Löchel, *Chem. Ber.* **86**, 1463 (1953).
- 64 D. Lloyd, H. P. Cleghorn, D. R. Marshall, *Adv. Heterocycl. Chem.* **17**, 1 (1974).
- 65 C. Barnett, D. R. Marshall und D. Lloyd, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1576.
- 66 D. Lloyd und H. McNab, *Synthesis* **1973**, 791.
- 67 D. Lloyd und H. McNab, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1973**, 1260.
- 68 D. Lloyd, H. P. Cleghorn, D. R. Marshall, *Adv. Heterocycl. Chem.* **17**, 26 (1974).
- 69 G. A. Archer und L. H. Sternbach, *Chem. Rev.* **68**, 747 (1968).
- 70 D. Lloyd, R. H. McDougall und D. R. Marshall, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3785.
- 71 F. Bonati, *Organometal. Chem. Rev.* **1**, 379 (1966).
- 72 R. M. Pike, *Coordin. Chem. Rev.* **2**, 163 (1967).
- 73 J. P. Collman und E. T. Kittleman, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3529 (1961).
- 74 W. O. George, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 265 (1971).
- 75 P. Schuster, *Chem. Phys. Letters* **3**, 433 (1969).
- 76 M. M. Osman, *Helv. Chim. Acta* **55**, 239 (1972).
- 77 F. A. L'Eplattenieur und A. Pugin, *Helv. Chim. Acta* **58**, 917 (1975).
- 78 A. Quilico, in: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger, Hrsg.)*, Vol. **17**, S. 21. New York-London: Interscience. 1962.
- 79 R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, *Tetrahedron* **17**, 3 (1962)
- 80 R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland und G. Wallbillich, *J. Org. Chem.* **24**, 892 (1959).
- 81 R. Huisgen und W. Mack, *Tetrahedron Lett.* **17**, 583 (1961).
- 82 R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser, *Tetrahedron Lett.* **17**, 587 (1961).

- ⁸³ *R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies*, Chem. Ber. **98**, 4014 (1965).
- ⁸⁴ *R. Hüttel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1680 (1941).
- ⁸⁵ *J. C. Sheehan und C. A. Robinson*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1207 (1951).
- ⁸⁶ *L. Birkhofer und P. Wegner*, Chem. Ber. **99**, 2512 (1966).
- ⁸⁷ *T. Kemmerich*, Dissertation, Univ. München 1975. *W. Beck und T. Kemmerich*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- ⁸⁸ *U. v. Thiel*, Diplomarbeit, Univ. München 1966.
- ⁸⁹ *W. Ried und F. J. Königstein*, Chem. Ber. **92**, 2532 (1959).
- ⁹⁰ *C. N. R. Rao und R. Venkataraghavan*, Canad. J. Chem. **42**, 43 (1964).
- ⁹¹ *C. S. Rodestvedt und P. K. Chang*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6532 (1955).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. F. Wille
Institut für Anorganische Chemie
Universität München
Meiserstraße 1
D-8000 München
Bundesrepublik Deutschland