

EIN NEUES MESOIONISCHES SYSTEM MIT SECHSGLIEDRIGEM RING

DIE REAKTIONEN DES 1,4-DIPHENYL-2,6-DIOXOPIPERAZINS MIT BENZOLSULFONYL- UND BENZOLSULFENYLCHLORID IN PYRIDIN*

J. HONZL und M. ŠORM

Institut für makromolekulare Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag

und

V. HANUŠ

Institut für physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag

(Received in Germany 15 December 1969; Received in the UK for publication 29 December 1969)

Zusammenfassung—Durch Umsetzung von 1,4-Diphenyl-2,6-dioxopiperazin mit Benzolsulfonyl- oder Benzolsulfenylchlorid in Pyridin wurde die Verbindung VI mit mesoionischer Struktur dargestellt. Diese Verbindung liefert durch dipolare Cycloaddition von Maleinanhydrid bzw. Formaldehyd die Addukte VII und VIII. Die Reaktionen der Verbindung VI führen je nach der Natur des Reagens entweder zu Produkten, in denen das Piperazinskelett erhalten bleibt (saure Hydrolyse, Oxydation, Reduktion), oder zu Derivaten von Maleiminin-Typus (Aminolyse). In einigen Fällen können Produkte von beiderlei Typus gebildet werden (Desulfurierung mit Raney-Ni).

Abstract—By transformation of 1,4-diphenyl-2,6-dioxopiperazine with benzenesulphonyl or benzenesulphenyl chloride in pyridine, compound VI with mesoionic structure was prepared. This compound yields by dipolar cycloaddition of maleic anhydride or formaldehyde adducts VII and VIII. According to the character of the reagent, the reactions of compound VI lead either to products which preserve their piperazine ring (acid hydrolysis, oxidation, reduction), or to derivatives of the maleic imide type (aminolysis). In some cases, products of both types are formed (desulphurization with Raney nickel).

Die Umsetzung von 1,4-dialkylierten 2,5-Dioxopiperazinen (I) mit Phosphorpentachlorid liefert chlorierte Derivate des 1,2-Dihydro-2-oxypyrazins II.¹ Bei der analogen Reaktion des 1,4-Diphenylderivates, bei der es nicht zur Abspaltung des Substituenten am Stickstoff kommen kann, entsteht ein phosphorhaltiger Komplex, der durch Hydrolyse 1,4-Diphenyl-2,3-dioxo-5,6-dichloro-1,2,3,4-tetrahydropyrazin (III) gibt.

Es schien uns interessant zu sein, die Reaktionen des 1,4-Diphenyl-2,6-dioxopiperazins (IV) mit Agenzien zu studieren, die halogenierenden oder dehydrierenden Charakter haben.

Bei diesem Substrat können wir, falls die Umsetzung überwiegend den Charakter einer Reaktion der Carbonylfunktion mit dem elektrophilen Agens hätte, ähnlich wie im vorangehenden Fall die Bildung von Stoffen mit Dihydro- oder Tetrahydropyrazinstruktur erwarten. Hätten jedoch wegen der abgeschwächten Reaktivität der Carbonylfunktionen gegenüber dem elektrophilen Agens die Reaktionen mit radikalischem Charakter das Übergewicht, so wäre unter anderem auch 1,3-Dehydrierung unter Bildung von Zwischenprodukten mit Azomethinylidstruktur zu erwarten.

* Vorläufige Mitteilung: Tetrahedron Letters (1969) 3339.

Bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid fand Chlorierung der Methylengruppen statt. Nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches wurde Tetraoxopiperazin V neben unlöslichen Produkten mit wahrscheinlich polymerem Charakter erhalten.

Einen ungewöhnlichen Verlauf weist jedoch die Reaktion des Dioxopiperazins IV mit Benzosulfonyl- und Benzolsulfonylchlorid in Pyridin auf. Diese Reaktion vollzieht sich unter Aufnahme von zwei Phenylthiogruppen und Abgabe von vier Wasserstoffatomen im Molekül des Substrates, wobei als Nebenprodukt in beiden Fällen Diphenyldisulfid isoliert werden kann. Das Hauptprodukt ist ein gelb gefärbter Stoff (λ_{\max} 438 nm, $\log \epsilon$ 3.17). Sein IR-Spektrum weist gegenüber dem Spektrum des als Ausgangsstoff dienenden Dioxopiperazins IV eine beträchtliche Verschiebung der der Diacylamin-Gruppierung zugehörigen Banden von 1705 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} zu 1640 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} auf (siehe Abb. 1). Bei der gebildeten Verbindung ist also die Elektronenanregung erleichtert und der Charakter der Carbonylfunktionen so verändert, als wären sie Bestandteile eines beträchtlich konjugierten Systems geworden. Im NMR-Spektrum sind nur die Wasserstoffe der Phenylkerne zu sehen.

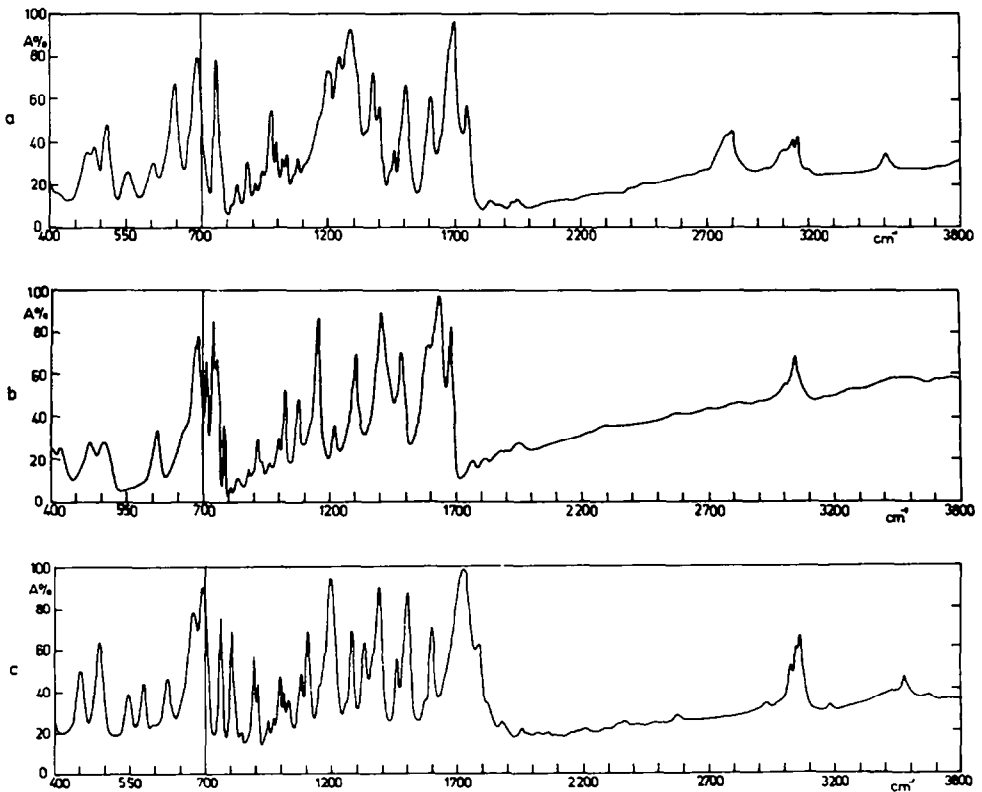


ABB. 1 IR Spektren:

- (a) 1,4-diphenyl-2,6-dioxopiperazin (IV)
- (b) Anhydro-2,6-dihydroxy-1,4-diphenyl-3,5-bis(phenylthio)pyrazinium-dihydroxid (VI)
- (c) 2,4-Dioxo-3,6-diphenyl-3,6-diazabicyclo-[3.1.0]-hexan (XVIa)

Im Massenspektrum stimmen die Massen der ionisierten Moleküle und die Häufigkeiten ihrer isotopischen Satelliten mit der Summenformel $C_{28}H_{20}O_2N_2S_2$ überein. Zur Aufklärung der Zusammensetzung der Fragment-Ionen wurde ein homologes Derivat benutzt, das für diese Zwecke durch Umsetzung von Dioxopiperazin IV mit *p*-Toluolsulfonylchlorid und Pyridin dargestellt worden war ($C_{30}H_{24}O_2N_2S_2$). Bei beiden Verbindungen verlieren die ionisierten Moleküle die Gruppe C_6H_4S bzw. $CH_3C_6H_3S$ unter Bildung der Ionen m/e 372 bzw. 386. Diese Ionen mit ungerader Valenzelektronenzahl sind annähernd gleich häufig wie die Ionen 371 bzw. 385, die durch Abspaltung der stabilen Thiophenoxy-Radikale entstehen. Die Ionen 372 und 386 spalten weiter die Gruppe C_6H_5NHCO und anschliessend noch ein Molekül CO ab. In den Spektren beider Verbindungen dominieren die Ionen, die ein ursprünglich an den Schwefel gebundenes Aryl enthalten (die Ionen $C_6H_5^+$, $C_6H_5S^+$, $C_6H_5SH^+$ und $C_6H_5SC^+$ bzw. die Ionen von ihrem Methylhomologen).

Bei gleichzeitiger Einführung des Gemisches beider Verbindungen ist das Massenspektrum nicht die Überlagerung beider Spektren, sondern zeugt von der Gegenwart einer dritten Komponente mit dem Molekulargewicht 494. Diese Verbindung entsteht wahrscheinlich durch intermolekularen Austausch der *S*-Phenyl- und der *S*-Tolylgruppe, der durch die Oberfläche der Ionisationskammer katalysiert wird. Es ist also wahrscheinlich, dass der Bindungstyp dieser Gruppen eine der Umesterung ähnliche Reaktion gestattet.

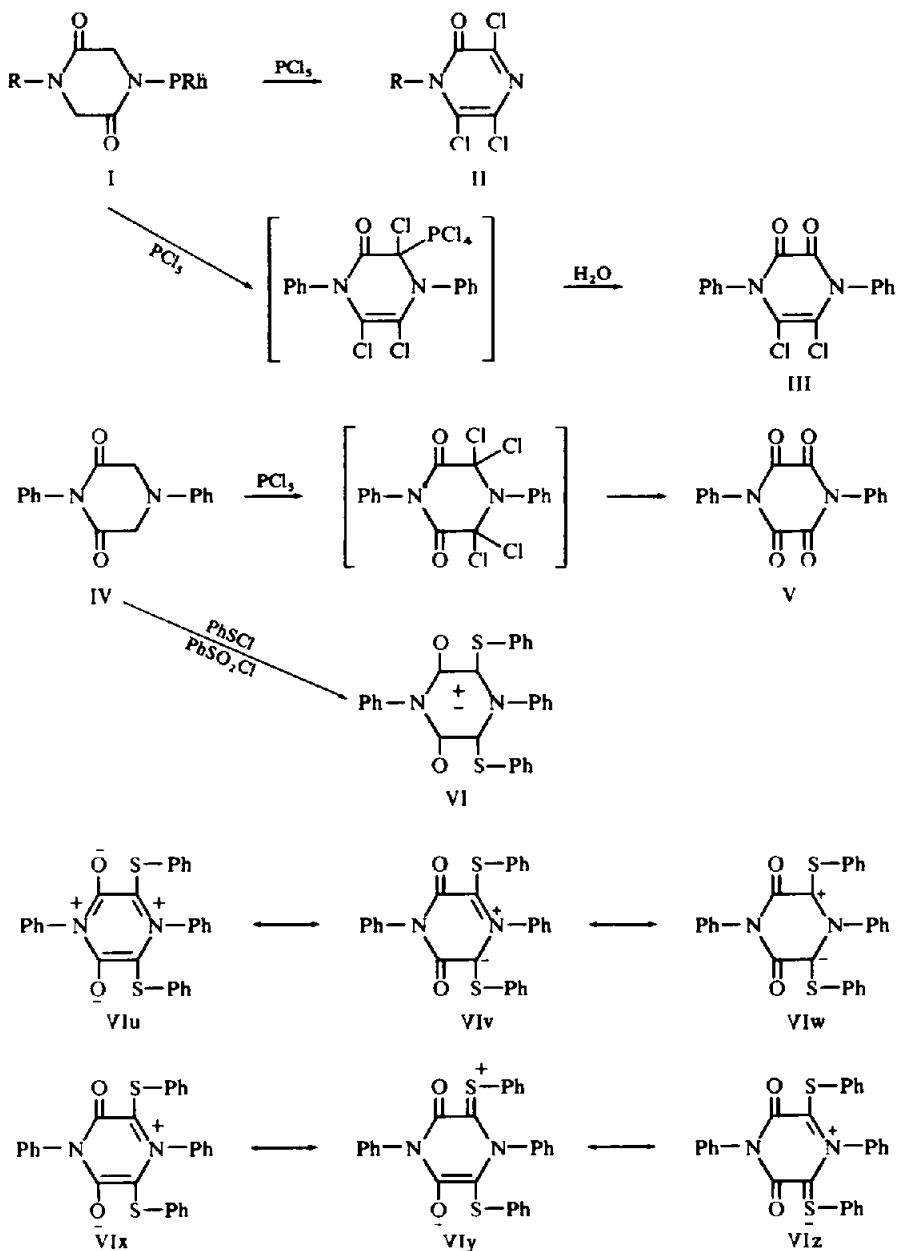
Wir hielten es für zweckmässig zu versuchen, die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2O_2S_2$ durch milde Reduktion (aktiviertes Aluminium in feuchtem Dimethoxyäthan) in die Leukoverbindung zu überführen. Dabei wurde jedoch als Hauptprodukt Dioxopiperazin IV neben einer geringen Menge 1,4-Diphenyl-3-phenylthio-2,6-dioxopiperazin gewonnen. Die Konstitution des letzteren Stoffes wurde durch seine Überführung in Dioxopiperazin IV durch Desulfurierung mit Raney-Nickel erwiesen.

Sein IR-Spektrum, das im Gebiet der $C=O$ und $C=C$ Bindungen Banden bei 1695 cm^{-1} und 1745 cm^{-1} aufweist, steht ebenfalls im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Aus allen diesen Feststellungen folgt, dass die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2O_2S_2$ das gleiche Skelett hat wie das als Ausgangsstoff dienende 2,6-Dioxopiperazin.

Diese Tatsachen führten uns zur Annahme, dass der Stoff $C_{28}H_{20}N_2O_2S_2$ ein Derivat mit mesoionischer Struktur ist mit den möglichen kanonischen Formeln VI u-z.

Für den Nachweis der mesoionischen Struktur schien uns die Reaktion der 1,3-dipolaren Cycloaddition am besten geeignet zu sein.

In letzter Zeit sind mehrere Fälle von 1,3-dipolaren cyclischen Additionen mesoionischer Verbindungen bekannt,² wobei diese Reaktion auch bei mesoionischen Verbindungen mit Azomethinylid-Gruppierung, wie es die Münchnone³ sind, konstatiert wurde. Der Stoff VI liefert im Einklang mit der Voraussetzung bei sehr milden Reaktionsbedingungen eine cyclische dipolare Addition in den Stellungen 3 und 5. Durch Umsetzung mit Maleinanhydrid wurde das Addukt VII erhalten, durch Umsetzung mit Formaldehyd, die bereits bei Raumtemperatur abläuft, der Stoff VIII. Die IR-Spektren dieser beiden Stoffe enthalten die Banden der Diacylaminogruppierung, die den Banden des als Ausgangsstoff dienenden Dioxopiperazins IV sehr nahe liegen (1715 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} bei VII und 1710 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} bei VIII).



Das NMR-Spektrum von VII enthält ausser den Banden, die den aromatischen Wasserstoffen zugehören, nur ein Singulett bei τ 5.4, was mit der vorausgesetzten Äquivalenz beider Wasserstoffe der Succinimidgruppierung im Einklang steht; das NMR-Spektrum von VIII weist ein Quartett mit Zentrum bei τ 5.91 auf, das einer isolierten Methylengruppe entspricht. Die Struktur der Verbindung VIII konnte noch durch die Abbaureaktion nachgewiesen werden. Die Desulfurierung

mit Raney-Nickel lieferte als Hauptprodukt die Verbindung IX. Das Spektrum dieses Stoffes enthält ein Dublett bei τ 8.4 und ein Quartett bei τ 5.25 mit Aufspaltung bei 7 c/s, was der Gruppe CH_3CH entspricht; die Struktur dieses Stoffes wurde ausserdem auch chemisch durch seine Oxydation zum bekannten Tetraoxopiperazin (V) nachgewiesen. Aus dem Reaktionsgemisch nach der Desulfurierung wurde durch chromatographische Trennung noch ein Stoff mit der Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ isoliert, dessen Struktur nicht ermittelt werden konnte. Ausser der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurden noch weitere Reaktionen von VI studiert.

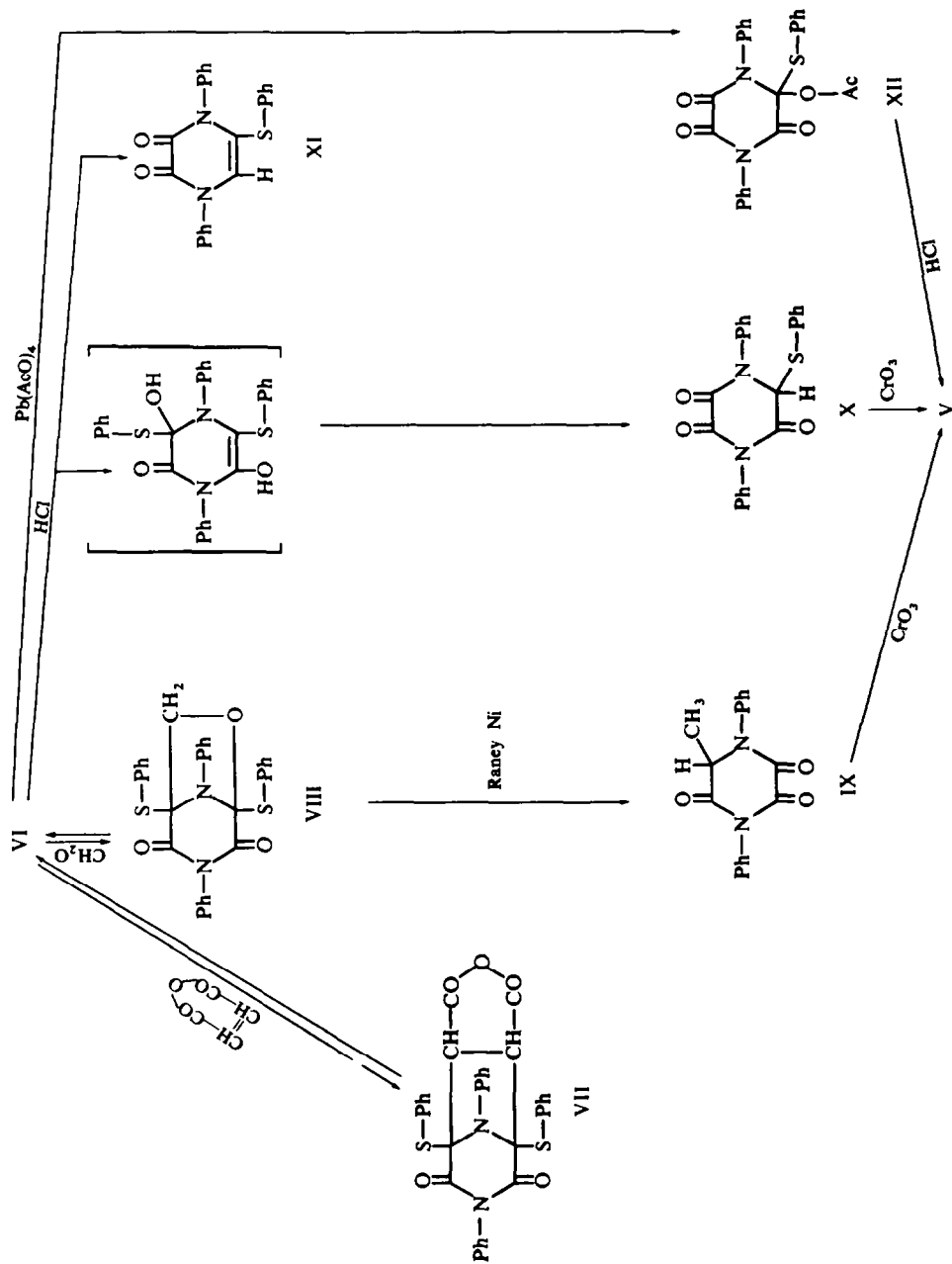
Die sauer Hydrolyse lieferte als Hauptprodukt 1,4-Diphenyl-3-phenylthio-2,5,6-trioxopiperazin (X) neben geringen Mengen eines Stoffes mit der wahrscheinlichen Struktur XI. Die Struktur des Trioxopiperazins X, die mit IR und NMR Angaben im Einklang steht, wurde durch seine Überführung in das bekannte Tetraoxopiperazin V durch Oxydation mit Chromtrioxid nachgewiesen. Die Oxydation von VI mit Bleitetraacetat im Medium von Eisessig lieferte 1,4-Diphenyl-3-acetoxy-3-phenylthio-2,5,6-trioxopiperazin XII in hoher Ausbeute. Die Struktur dieser Verbindung, die mit den IR- und NMR-Spektren im Einklang steht, wurde durch ihre Überführung in das Tetraoxoderivat durch sauer Hydrolyse bestätigt.

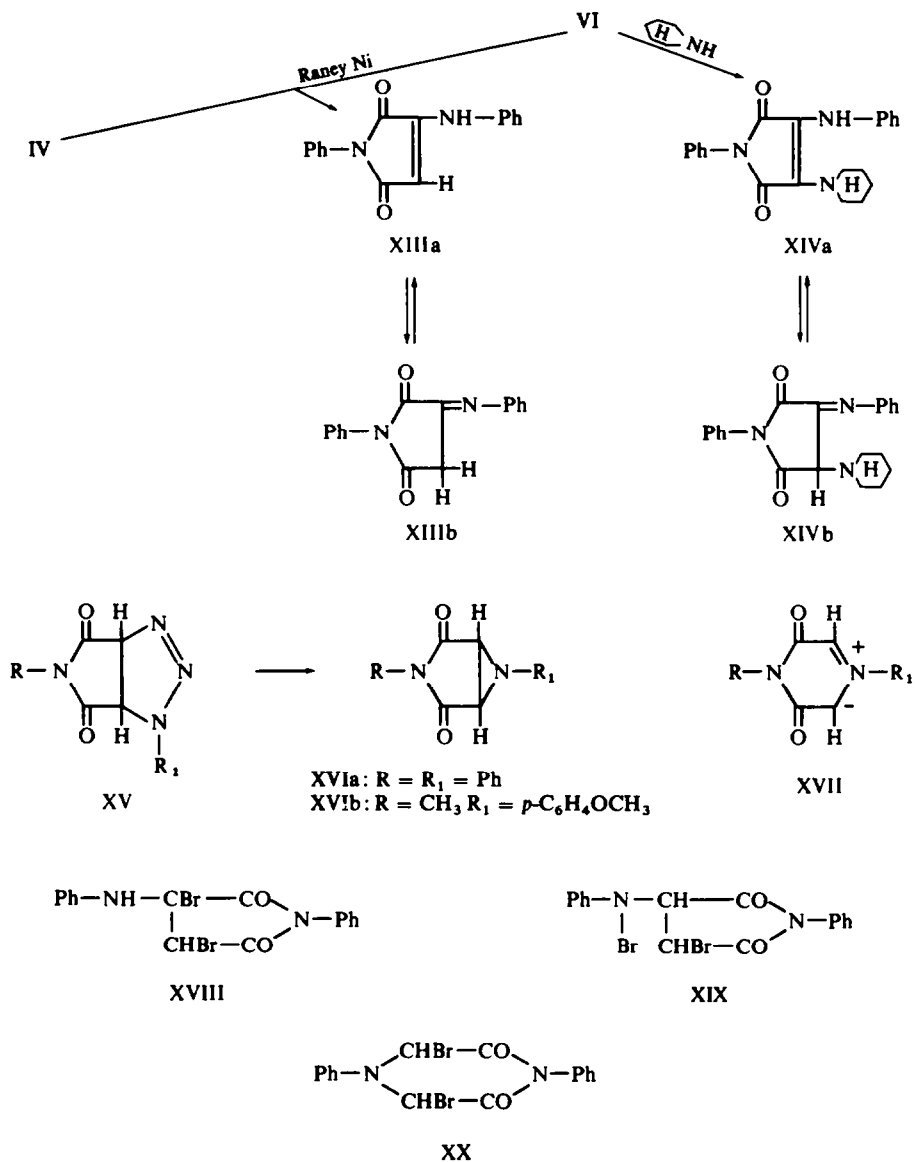
Bei allen bisher studierten Reaktionen, die in sauerem oder neutralem Medium durchgeführt wurden, entstehen Derivate, in denen das Piperazinskelett erhalten bleibt. Bei den in alkalischem Medium durchgeführten Reaktionen findet auch eine Ringverengung statt, wobei Derivate des Anilinomaleinanils gebildet werden. Die Desulfurierung mit Raney-Nickel liefert neben dem als Ausgangsstoff dienenden Dioxopiperazin IV auch geringe Mengen Anilinomaleinanil XIIIa–b. Die Aminolyse mit Piperidin verläuft unter Addition eines Moleküls Piperidin bei gleichzeitiger Abspaltung von Diphenyldisulfid. Die vorausgesetzte Struktur des gewonnenen Stoffes XIV steht in gutem Einklang mit seinen Spektren. Das IR-Spektrum weist in dem für die Absorption von Carbonylen und Doppelbindungen charakteristischen Gebiet Banden bei 1655 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sowie 1770 cm^{-1} auf und enthält ausserdem noch eine starke Bande bei 3315 cm^{-1} , die der NH-Gruppe zugeschrieben werden kann. Es ist wahrscheinlich, dass es sich um das Gemisch von zwei Tautomeren XIV a–b handelt; die Bande bei 1655 cm^{-1} entspricht der C=C Bindung. Das Elektronenspektrum weist ein Maximum bei 460 nm auf ($\log \epsilon$ 3.84).

Alle hier beschriebenen Reaktionen sowie die Spektren des Stoffes VI beweisen seine mesoionische Struktur.

In den älteren Arbeiten wurden die Strukturen der mesoionischen Verbindungen durch kovalente Formeln mit annellierten drei- oder viergliedrigen Ringen erklärt—siehe z.B. den ursprünglichen Vorschlag von Earl für die Strukturformel des Sydmons.⁴ Es ist nicht uninteressant, dass in unserem Fall ein Modell für eine solche Struktur existiert, und zwar die Verbindung XVIa, die durch Zersetzung von Triazol XV dargestellt worden ist.⁵ Das spektroskopische Verhalten und die Reaktionen dieser Verbindung stehen, zum Unterschied vom Stoff VI, vollkommen mit der kovalenten Struktur im Einklang.

Ohta und Kato⁶ stellten fest, dass bei XVI a sowohl die Reaktivität des Succinimials auch die des Aziridinringers erhalten bleibt. Bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff erhielten sie 2-Anilino-3-chlorosuccinanil, bei der Reaktion mit basischen Reagenzien (NaOH , N_2H_4) Derivate der Aziridindicarbonsäure; mit Brom wurde durch dessen Addition das Dibromderivat gewonnen.





Bei unseren Versuchen haben wir festgestellt, dass die Verbindung XVI a durch Reduktion in Anilinosuccinanil übergeführt werden kann. Die unter gleichen Bedingungen wie die Aminolyse von VI durchgeführte Aminolyse mit Piperidin verläuft analog wie die von Ohta und Kato beschriebene Reaktion mit NaOH und N_2H_4 .

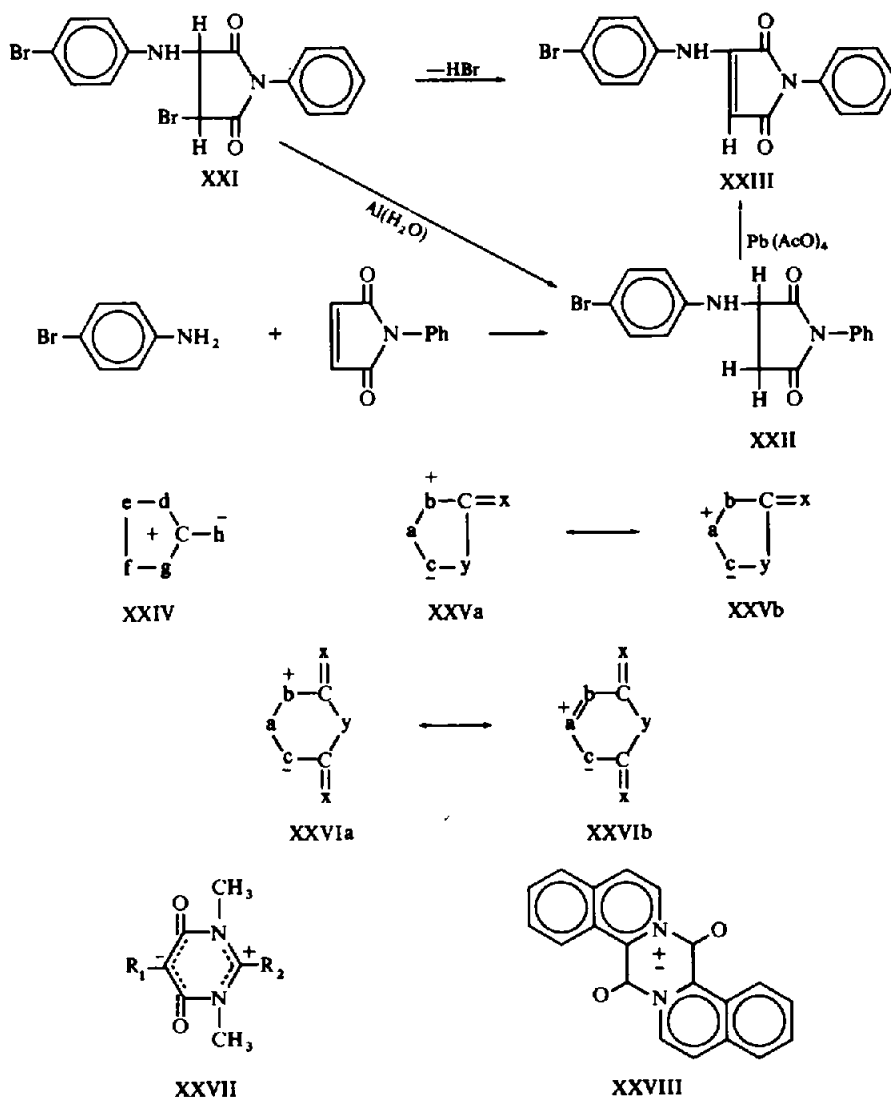
Für das Produkt der Umsetzung mit Brom führen Ohta und Kato⁶ als mögliche Strukturen XVIII-XX an. Das IR-Spektrum dieses Stoffes, das die Autoren nicht anführen, stimmt jedoch mit diesen Formeln nicht gut überein, da es im Gebiet der Deformationsschwingungen der C—H-Gruppe des aromatischen Kernes ausser den Banden bei 685 cm^{-1} und 760 cm^{-1} , die dem monosubstituierten aromatischen Kern

entsprechen, auch eine Bande bei 815 cm^{-1} enthält, die als die Bande des 1,4-disubstituierten aromatischen Kernes interpretiert werden kann. Für diese Verbindung haben wir die Struktur XXI durch folgenden Vorgang nachgewiesen: sie wurde zum Derivat XXII reduziert, das durch alternative Synthese aus 4-Bromanilin und N-Phenylmaleinimid dargestellt worden war.

Die Verbindung XXI spaltet beim Erhitzen HBr ab unter Bildung von XXIII. Dieselbe Verbindung kann durch Oxydation von XXII mit Bleitetraacetat in Eisessig dargestellt werden.

Die Reaktion mit Brom verläuft als Bromierung eines der Phenylkerne mit anschließender Öffnung des Aziridinringes durch den entstandenen Bromwasserstoff.

Die Spektren des Stoffes XVIa, die Ohta und Kato nicht veröffentlicht haben, stehen im Einklang mit der klassischen Struktur. Das IR-Spektrum (siehe Abb. 1) enthält eine intensive Bande bei 1200 cm^{-1} , die im Spektrum von VI nicht vorhanden



ist und dem in den Stellungen 2 und 3 mit einem anderen Ring annellierten Aziridinring zugeordnet werden kann,⁷ und die Banden der Diacylamingruppierung mit den Wellenzahlen 1725 cm^{-1} und 1785 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum können wir ausser den Banden, die den Wasserstoffen der Phenyle entsprechen, ein Singulett bei $\tau\ 6.25$ sehen, dessen Lage ausschliesst, dass es den Wasserstoffen am heterocyclischen Kern aromatischen Charakters zugehören könnte.

Bei unseren Versuchen haben wir festgestellt, dass die Verbindung XVIa unter den gleichen Bedingungen wie bei den analogen Reaktionen des Stoffes VI keine 1,3-dipolare Cycloaddition liefert. Nach der experimentellen Beendigung der vorliegenden Arbeit und fast gleichzeitig mit der vorhergehenden Publikation unserer Ergebnisse erschien die vorläufige Mitteilung von Huisgen und Mäder,⁸ die sich mit dem Problem der cyclischen dipolaren Addition an einem Stoff von ähnlichem Typus (XVIb) befasst. Die Autoren stellten fest, dass dieser Stoff keine thermisch initiierte 1,3-dipolare cyclische Addition liefert, was mit der Unmöglichkeit einer konrotatorischen Öffnung des Aziridinringes in diesem Falle im Einklang steht. Diese Reaktion kann jedoch mittels Photoinitiiierung realisiert werden, bei der eine disrotatorische Öffnung des Aziridinringes möglich ist.⁹ Als Zwischenprodukt muss cyclisches Azomethinylid XVII angenommen werden.

DISKUSSION

Baker und Ollis¹⁰ schlugen im Jahre 1957 folgende Definition für eine mesoionische Verbindung vor: "... a compound may appropriately be called mesoionic if it is a five or possibly six membered heterocyclic compound which cannot be represented satisfactorily by any one co-valent or polar structure and possesses a sextet of electrons in association with all the atoms comprising the ring. The ring bears a fractional positive charge, balanced by a corresponding negative charge located on a covalently attached atom or group of atoms."

Nach dieser Definition können diejenigen Stoffe als mesoionische Verbindungen betrachtet werden, die sich durch die Formel XXIV¹¹ summarisieren lassen, sowie einige Stoffe mit sechsgliedrigem Ring, wie die Betaine XXVII,¹² XXVIII¹³ und die Verbindung VI. Die Bindungstypen dieser Verbindungen weisen jedoch einige engere Zusammenhänge auf, die wir hier erörtern wollen. Die Verbindungen XXVII, XXVIII und VI haben zwei Carbonylfunktionen. Bei der Grenzstruktur aromatischen Charakters müssen hierauf tetrapolare Strukturen mit Lokalisierung der negativen Ladung auf den Sauerstoffen vorausgesetzt werden. Bei VI sind jedoch neben den beiden Sauerstoffen, die eine negative Ladung binden können, auch zwei Phenylthiogruppen vorhanden, deren S-Atome sowohl eine positive als auch eine negative Ladung tragen können. Die positive ist jedoch die wahrscheinlichere. Die Struktur VI z kann durch Interaktion des freien Elektronenpaars am Kohlenstoff 5 (Struktur VI v) mit dem unbesetzten d-Orbit des Schwefels entstehen. Die stabilisierende Wirkung der unbesetzten d-Orbite des Schwefelatoms auf das benachbarte Carbanion wurde beim Studium des Wasserstoffaustausches gegen Deuterium bei den quartären Ammonium- und Sulfoniumsalzen^{14a} sowie beim Studium der Deprotonierung der Thiazole^{14b} beobachtet.

Es ist jedoch jedenfalls wahrscheinlich, dass die Stabilität der mesoionischen Verbindung VI mit der Funktion der Phenylthiol-Substituenten zusammenhängt.

Aus dem bisherigen experimentellen Material kann nicht ermittelt werden, ob die Stabilisierung durch die Verlängerung der Konjugation oder durch die Wirkung der Substituenten mit den nichtbindenden p-Orbiten verursacht ist oder ob es sich um eine nur den d-Orbiten des Schwefels eigene Erscheinung handelt.

Wir nehmen an, dass die Struktur der Verbindung VI nicht in analoger Weise dargestellt werden kann, wie es bei den mesoionischen Stoffen mit fünfgliedrigem Ring (XXIV) üblich ist, sondern dass es in diesem Fall geeigneter ist, das früher gebrauchte Symbol \pm zu benutzen.

In letzter Zeit wurde noch eine neue Charakteristik für die mesoionischen Verbindungen vorgeschlagen,² die von ihrer typischen Reaktion, der 1,3-dipolaren Cycloaddition, ausgeht. Die mesoionische Verbindung ist dann als cyclischer 1,3-Dipol charakterisiert. Die mesoionische Verbindung mit fünfgliedrigem Kern könnten wir hierauf als einen aus 1,3-Dipolen und der Gruppe C—Y zusammen-



gesetzten heterocyclischen Stoff betrachten, wobei X und Y O, S, NR (XXV a–b) sein könnten.

Es ist interessant, dass von den sechsgliedrigen Heterocyklen, die der Baker-Ollisschen Definition entsprechen, nur bei VI ein 1,3-Dipol vorstellbar ist, der aus den Atomen des eigentlichen heterocyclischen Kernes zusammengesetzt ist. Die Beziehung des Stoffes VI zu fünfgliedrigen mesoionischen Systemen könnte durch die Formel XXVI a–b ausgedrückt werden.

Aus der Fähigkeit der Verbindung VI in Übereinstimmung mit den Grenzformeln VI v und VI w zu reagieren, kann jedoch nicht die Annahme deduziert werden, dass diese Grenzstrukturen einen grossen Anteil an der realen Struktur des Stoffes VI haben. Es ist wahrscheinlich, dass an dieser Struktur die aromatische Grenzform VI u am stärksten beteiligt ist.

Die Reaktion des Dioxopiperazins IV mit Benzolsulfonylchlorid in Pyridin kann man sich in der Weise vorstellen, dass zuerst Substitution der Methylengruppen durch die Benzolsulfonylreste stattfindet, die von der Reduktion der Sulfonylgruppen und der 1,3-Dehydrierung des Piperazinringes gefolgt wird. Es ist jedoch auch möglich, dass die 1,3-Dehydrierung der erste Reaktionsschritt ist und erst danach die elektrophile Substitution des vorübergehend gebildeten Stoffes mesoionischen Charakters erfolgt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der Stoff VI durch Kettenmechanismus ionenradikalischen Charakters gebildet wird.

Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass im Reaktionsgemisch Radikalreaktionen ablaufen. Sofort nach dem Erhitzen zeigte sich im Reaktionsgemisch ein freies Radikal, dessen Spektrum aus fünf äquidistanten Linien mit Aufspaltung $a = 6G$ besteht. Mit der Zeit sinkt die Intensität dieses Spektrums unter gleichzeitiger Bildung einer breiten Linie, bei der gleichfalls bei langsamer Registrierung eine hyperfeine Struktur mit $a = 0.5G$ festgestellt werden kann. Im Verlauf der Reaktion entstehen folglich mindestens zwei verschiedene Radikale.

Den ähnlichen Fall einer Kettenreaktion beobachteten Oae und Ikura¹⁵ beim Erhitzen von Pyridin-N-oxid mit Benzolsulfonylchlorid.

Über den Mechanismus der Ringverengung bei der Desulfurierung von VI mit Raney-Ni oder bei der Reaktion mit Piperidin können nur vorläufige Hypothesen aufgestellt werden. Bei der Desulfurierung kann als vorübergehender Zustand

Azomethinylid vom Typus XVII entstehen; bei der Aminolyse kann man sich entweder einen Mechanismus vorstellen, der direkte Öffnung des 6-gliedrigen Ringes voraussetzt, oder die vorübergehende Bildung eines Zwischenproduktes mit Aziridinstruktur. Von den möglichen analogen Reaktionen führen wir die Nebersche Umlagerung an.¹⁶

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden auf der Koflerschen Heizbank bestimmt. Die Proben für die Analyse wurden, wenn nicht anders angeführt, je 6 Std. im Vakuum von 0·1 mm Hg getrocknet. Die IR-Spektren wurden in KBr-Tabletten, die UV-Spektren in äthanolischer Lösung gemessen.

Umsetzung von 1,4-Diphenyl-2,6-dioxopiperazin (IV) mit PCl₅

Das Gemisch von 1·8 g (6·76 mmol) 1,4-Diphenyl-2,6-dioxopiperazin, 8·5 g (40·8 mmol) Phosphor-pentachlorid und 45 ml Dichloräthan wurde unter Feuchtigkeitsausschluss eine Stunde zum Sieden. Das Dichloräthan wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser verrührt. Der feste Anteil wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 240–250° sublimiert. Ausbeute 0·77 g (39% d.Th.) V, dessen IR-Spektrum mit dem der authentischen Probe identisch war.

Anhydro-2,6-dihydroxy-1,4-diphenyl-3,5-bis(phenylthio)pyrazinium-dihydroxyd (VI)

Zur Lösung von 12·0 g (0·0432 mol) 1,4-Diphenyl-2,6-dioxopiperazin in 144 ml Pyridin wurden 16·6 g (0·094 mol) Benzolsulfonylchlorid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 7 Stunden am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Die hellrote Farbe der Lösung ging während der Reaktion in rotbraun über. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in ein Gemisch von Wasser und Eis zugetropft. Es schied sich ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Vakuum über KOH getrocknet wurde.

Das rohe Produkt (14 g) wurde auf Silicagel chromatographiert (Lösungsmittelsystem: Benzol-Äther-Gemisch, 85:15). Aus der ersten Fraktion wurde nach Umkristallisieren aus Äthanol 0·1 g Diphenyldisulfid mit Smp. 59–60° gewonnen.

Aus dem Abdampfrückstand der zweiten Fraktion wurden 5 g IV erhalten, dessen Schmelzpunkt mit dem der authentischen Probe identisch ist. Der Rückstand der dritten Fraktion wurde zweimal in Stickstoffatmosphäre aus getrocknetem Benzol umkristallisiert. Es wurden gelbe, nadelförmige Kristalle der Verbindung VI gewonnen, Smp. 249–251°. Ausbeute 3·5 g (28% umgerechnet auf das umgesetzte Rohmaterial IV). Zur Analyse wurde die Probe zweimal aus Benzol und zweimal aus Acetonitril (in Stickstoff) umkristallisiert und 12 Std. im Vakuum der Diffusionspumpe beim Siedepunkt des Xylols getrocknet. Der Schmelzpunkt steigt auf 251–253°.

Bei der Umsetzung mit Benzolsulfonylchlorid wurde dasselbe molare Verhältnis der Stoffe benutzt, die Reaktionsdauer wurde jedoch auf 1 Std. verkürzt. Die auf den umgesetzten Ausgangsstoff berechnete Ausbeute betrug in diesem Fall 9%. (Ber: C, 70·10; H, 4·19; N, 5·84; S, 13·32, für C₂₈H₂₀N₂O₂S₂ (480·6). Gef: C, 70·06; H, 4·41; N, 6·03; S, 13·03%.)

Anhydro-2,6-dihydroxy-1,4-diphenyl-3,5-bis(p-tolylthio)pyrazinium-dihydroxyd

Dieser Stoff wurde nach demselben Vorgang dargestellt wie bei der Darstellung von VI mit dem Unterschied, dass statt Benzolsulfonylchlorid *p*-Toluolsulfonylchlorid verwendet wurde. Ausbeute 35%, Smp 239–241°. (Ber: C, 70·84; H, 4·74; N, 5·52; S, 12·61, für C₃₀H₂₄O₂N₂S₂ (508·6). Gef: C, 71·16; H, 5·01; N, 5·27; S, 12·19%.)

Reduktion von VI mit aktiviertem Al

In die Lösung von 1 g des Stoffes VI in 250 ml Äthylenglykoldimethyläther und 5 ml Wasser wurden 4 g Aluminiumspäne (mit HgCl₂ aktiviert) eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und mit DME gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand (0·9 g) auf Silicagel chromatographiert (Lösungsmittelsystem—Benzol).

Aus dem Abdampfrückstand der ersten Fraktion wurden 0.13 g Diphenyldisulfid gewonnen. Der Abdampfrückstand der zweiten Fraktion wurde dreimal aus Äthanol unter Stickstoff umkristallisiert, Smp. 178–180°. Ausbeute 0.18 g (23% d.Th.) 1,4-Diphenyl-3-phenylthio-2,6-dioxopiperazin. (Ber: C, 70.58; H, 4.84; N, 7.48; S, 8.56, für $C_{22}H_{18}N_2O_2S$ (374.4). Gef: C, 70.60; H, 5.17; N, 7.66; S, 8.03%). Aus dem Abdampfrückstand der dritten Fraktion wurden 0.3 g (54% d.Th.) IV gewonnen, dessen Identität mit der authentischen Probe an Hand des Mischschmelzpunktes und des IR-Spektrums bestätigt wurde.

Desulfurierung von 1,4-Diphenyl-3-phenylthio-2,6-dioxopiperazin

In die Lösung von 0.2 g 1,4-Diphenyl-3-phenylthio-2,6-dioxopiperazin in 15 ml THF (frisch destilliert aus $LiAlH_4$) wurde eine Suspension von 2 g Raney-Ni eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Raney-Ni abfiltriert, mit THF gewaschen und das Filtrat abgedampft. Der Rückstand wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Es wurde 0.1 g (70% d.Th.) IV gewonnen, das gemäss dem IR-Spektrum und dem Mischschmelzpunkt mit der authentischen Probe identisch ist.

Anhydrid der 1-Phenyl-2,7-dioxo-3,6-bis(phenylthio)-3,6-endoanilino-1-azacycloheptan-4,5-dicarbonsäure VII

In die siedende Lösung von 0.9 g (1.88 mmol) des Stoffes VI in 45 ml Benzol (mit Natrium getrocknet) wurden 0.2 g (2.04 mmol) Maleinsäureanhydrid eingetragen. Nach zwanzigminütigem Erhitzen zum Sieden entfärbte sich die gelbe Lösung. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck etwa auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt. Nach abkühlen des Reaktionsgemisches fiel ein weisser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit einer geringen Benzolmenge gewaschen wurde. Durch zweimaliges Umkristallisieren des rohen Produktes aus Benzol wurden 0.5 g (46% d.Th.) der Verbindung VII erhalten, Smp. 189–193° (unter Zersetzung). Die Probe für die Analyse wurde 10 Stunden im Vakuum der Diffusionspumpe bei 100° getrocknet. (Ber: C, 66.50; H, 3.87; N, 4.84; S, 11.10, für $C_{32}H_{22}N_2O_5S_2$ (578.6). Gef: C, 66.56; H, 3.94; N, 5.03; S, 10.83%).

1,4-Diphenyl-2,6-dioxo-3,5-bis(phenylthio)-3,5-endo(methylenoxy)-piperazin (VIII)

Die Lösung von 0.28 g (9.38 mmol) Formaldehyd in 150 ml THF wurde zu 3 g (6.25 mmol) der Verbindung VI zugegeben und das Reaktionsgemisch fünfzehn Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Innerhalb dieser Zeit entfärbt sich die gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert. Das rohe Addukt wurde auf einer Silicagelsäule in Benzol chromatographiert, um die Paraformaldehydreste zu entfernen.

Durch zweimaliges Umkristallisieren des chromatographischen Abdampfrückstandes aus einem Gemisch von Toluol mit Pentan (1:1) in der Kälte wurden 3 g (94% d.Th.) des Stoffes VIII gewonnen. Er zersetzt sich bei 120°. (Ber: C, 68.30; H, 4.34; N, 5.48; S, 12.56, für $C_{29}H_{22}N_2O_3S_2$ (510.7). Gef: C, 68.46; H, 4.53; N, 5.66; S, 12.36%).

Durch thermische Zersetzung des Formaldehyd-Adduktes VIII bei 150°C wurde der Stoff VI (50% d.Th. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol) und Formaldehyd erhalten, der mit Hilfe des im gasförmigen Zustand gemessenen IR-Spektrums nachgewiesen wurde.

Desulfurierung des Adduktes VIII mit Raney-Ni

In die Lösung von 5 g des Formaldehyd-Adduktes in 130 ml THF wurde die Suspension von 50 g Raney-Ni eingetragen und das Reaktionsgemisch vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Raney-Ni wurde danach abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand (2.2 g) auf Silicagel chromatographiert (250 facher Überschuss, Lösungsmittel Chloroform).

Der ölige Rückstand aus der ersten Fraktion fiel in geringer Menge an und wurde deshalb nicht weiter verarbeitet. Der Rückstand aus der zweiten Fraktion wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert. Nach 8 stündigem Trocknen bei 110° im Diffusionspumpenvakuum wurden 0.6 g (21% d.Th.) der Substanz mit Smp. 199–202° gewonnen. (Ber: C, 68.95; H, 5.45; N, 9.46, für $C_{17}H_{16}N_2O_3$ (296.3). Gef: C, 69.03; H, 5.49; N, 9.43%).

Durch zweimaliges Umkristallisieren des chromatographischen Abdampfrückstandes der dritten Fraktion aus Benzol wurden 0.9 g (31% d.Th.) IX mit Smp. 219–222° erhalten. (Ber: C, 69.40; H, 4.80; N, 9.52, für $C_{17}H_{14}N_2O_3$ (294.3). Gef: C, 69.10; H, 4.85; N, 9.34%).

Oxydation von 1,4-Diphenyl-5-methyl-2,3,6-trioxopiperazin (IX)

Die Lösung von 0.1 g (0.34 mmol) der Verbindung IX in 5 ml Essigsäure wurde in der Hitze mit der Lösung von 0.136 g (1.36 mmol) Chromtrioxid in 15 ml Essigsäure versetzt. Nach fünfzehnminütigem

Erhitzen zum Sieden am Rückflusskühler wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum bei 240–250° sublimiert. Es wurden 0.04 g (40% d.Th.) V gewonnen, das gemäss dem IR-Spektrum mit der authentischen Probe identisch ist.

Saure Hydrolyse von VI

Das Stoff VI (3 g) wurde in 30 ml einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Essigsäure aufgelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der unlösliche Anteil (1.8 g), der während der Reaktion ausfiel, wurde abfiltriert und das Filtrat in ein Gemisch von Wasser und Eis eingegossen. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf Silicagel in Benzol chromatographiert wurde. Aus dem Abdampfrückstand der ersten Fraktion wurden 0.22 g (16% d.Th.) Diphenyldisulfid gewonnen. Durch zweimaliges Umkristallisieren des Abdampfrückstandes der zweiten Fraktion aus Äthanol wurden 0.15 g (6.4% d.Th.) XI mit Schmelzpunkt 183–184° erhalten. (Ber: C, 71.00; H, 4.33; N, 7.53; S, 8.60, für $C_{22}H_{16}N_2O_2S$ (372.4). Gef: C, 71.29; H, 4.56; N, 7.85; S, 8.55%).

Nachdem die zweite Fraktion ausgeflossen war, wurde die Polarität des Lösungsmittelsystems durch Zugabe von 10% Äther erhöht.

Der Abdampfrückstand aus der dritten Fraktion und der unlösliche Anteil, der sich aus dem Reaktionsgemisch ausschied (1.8 g), wurden vereinigt und zweimal aus einem Gemisch von Äthanol und Essigsäure (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 1.45 g (60% d.Th.) X mit Smp. 220–222°. (Ber: C, 68.00; H, 4.15; N, 7.21; S, 8.24, für $C_{22}H_{16}N_2O_3S$ (388.4). Gef: C, 67.74; H, 4.48; N, 7.33; S, 8.05%).

Oxydation von X mit CrO_3 in Essigsäure

Zur Lösung von 0.07 g (0.18 mmol) X in 5 ml Essigsäure wurde die Lösung von 0.04 g (0.4 mmol) CrO_3 in 10 ml Essigsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde zwanzig Minuten auf 80° erhitzt. Es schied sich ein weisser Stoff ab, der nach Abkühlen des Reaktionsgemisches abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen in Vakuum der Ölpumpe bei 240–250° sublimiert wurde. Ausbeute 0.03 g (56% d.Th.) des Stoffes V.

Oxydation von VI mit $Pb(OCOCH_3)_4$

Zur Lösung von 2 g (4.16 mmol) der Verbindung VI in 250 ml Essigsäure werden (innerhalb von zehn Minuten) 1.8 g (4.16 mmol) Bleitetraacetat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dreissig Minuten bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde in Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit Wasser verrieben, filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das rohe Produkt (2.1 g) auf Silicagel chromatographiert (Lösungsmittelsystem: Benzol-Äther-Gemisch, 9:1). Aus dem Abdampfrückstand der ersten Fraktion wurde Diphenyldisulfid in der Ausbeute von 0.25 g gewonnen. Durch zweimaliges Umkristallisieren des Abdampfrückstandes der zweiten Fraktion aus Äthanol wurden 1.2 g (65% d.Th.) XII mit Schmelzpunkt 165–168° erhalten. (Ber: C, 64.55; H, 4.06; N, 6.27; S, 7.17, für $C_{24}H_{18}N_2O_3S$ (446.4). Gef: C, 64.51; H, 4.21; N, 6.32; S, 7.30%).

Saure Hydrolyse von XII

Die Lösung von 0.1 g 1,4-Diphenyl-5-phenylthio-5-acetoxy-2,3,6-trioxopiperazin in 10 ml Essigsäure wurde mit 0.3 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde zwanzig Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen der unlösliche Anteil abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt wurde im Ölpumpenvakuum bei 240–250° sublimiert. Ausbeute 0.05 g (76% d.Th.) des Stoffes V, der nach dem IR-Spektrum mit der authentischen Probe identisch ist.

Desulfurierung von VI mit Raney-Ni

In die Lösung von 0.5 g des Stoffes VI in 50 ml THF wurde die Suspension von 8 g Raney-Nickel eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf wurde das Raney-Nickel abfiltriert und mit THF gewaschen. Das hell grüne Filtrat wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand (0.35 g) auf Silicagel chromatographiert (150 facher Überschuss; Lösungsmittelsystem—Benzol). Der Abdampfrückstand der ersten Fraktion wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert, wodurch 0.025 g (9.1% d.Th.) eines hellgrünen Stoffes mit Schmelzpunkt 241–243° gewonnen wurden, der als das bekannte Anilinomaleinanil XIII a–b identifiziert werden konnte. Durch Reduktion

mit Aluminium in feuchtem THF wurde es in Anilinosuccinanil übergeführt, das nach dem Mischschmelzpunkt und dem IR-Spektrum mit der authentischen Probe¹⁷ identisch ist.

Aus dem Abdampfrückstand der zweiten Fraktion wurden 0.2 g (72% d.Th.) IV gewonnen, das nach dem Mischschmelzpunkt und dem IR-Spektrum mit der authentischen Probe identisch ist.

Reaktion von VI mit Piperidin

Der Verbindung CI (0.4) wurde in 40 ml Piperidin aufgelöst und die Lösung eine Stunde am Rückflusskühler in Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Piperidin unter vermindertem Druck abdestilliert und der rot gefärbte Rückstand (0.5 g) auf Silicagel chromatographiert (Lösungsmittelsystem: Benzol-Äther-Gemisch, 97:3). Aus dem Rückstand der ersten Fraktion wurden 0.15 g Diphenyldisulfid gewonnen.

Der Abdampfrückstand der zweiten Fraktion wurde zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden hellrote Kristalle mit Schmelzpunkt 152–153° erhalten. Ausbeute 0.18 g (63% d.Th.) XIV a–b. (Ber: C, 72.65; H, 6.09; N, 12.11, für C₂₁H₂₁N₃O₂ (347.4). Gef: C, 72.94; H, 6.19; N, 12.44%).

Darstellung von 2,4-Dioxo-3,6-diphenyl-3,6-diazobicyclo-[3.1.0]-hexan (XVIa)

Die Darstellung der Verbindung XV und seine Zersetzung zu XVI a wurden nach der Literatur^{5a,6} durchgeführt. Um ein farbloses Produkt zu erhalten war es jedoch notwendig, den Stoff XVI a durch Chromatographie auf Silicagel zu reinigen.

Reduktion von XVI a durch aktiviertes Al

In die Lösung von 0.1 g des Stoffes XVI a in 5 ml THF und 0.5 ml Wasser wurden 0.3 g Aluminiumspäne (aktiviert mit HgCl₂) eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die Aluminiumreste abfiltriert, mit THF gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum abgedampft. Aus dem Rückstand wurde nach zweimaliger Umkristallisation aus Äther 0.07 g (70% d.Th.) Anilinosuccinanil mit Schmelzpunkt 217–218° gewonnen, dessen IR-Spektrum mit dem der authentischen Probe¹⁷ identisch war.

Umsetzung von XVI a mit Piperidin

Der Verbindung XVIa (0.1 g) und 10 ml Piperidin wurden zusammen am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Piperidin unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurden 0.075 g 1-Phenyl-2-phenylcarbamoyl-3-pentamethylencarbamoyl-aziridin gewonnen. Smp. 175–177° (Ber: C, 721.17; H, 6.64; N, 12.03, für C₂₁H₂₃N₃O₂ (349.4). Gef: C, 72.00; H, 6.79; N, 12.23%).

4-Brom-3-(4-bromanilino)succinanil (XXI)

Die Bromierung von XVIa wurde analog nach dem in der Literatur⁶ angegebenen Vorgang durchgeführt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und hierauf aus Benzol umkristallisiert. Es wurde XXI mit Smp. 165–167° (unter Zersetzung) gewonnen. Die Literatur⁶ führt den Smp. 160° an. Weitere Kristallisationen sind nicht zweckmässig, da sie eine Erniedrigung des Smp. und Gelbfärbung des Stoffes verursachen.

p-Bromanilinosuccinanil (XXII)

(a) *Reduktion von 4-Brom-3-(4-bromanilino)succinanil (XXI)*. In die Lösung von 1.1 g des Stoffes XXI in 40 ml THF und 3 ml Wasser wurde 1 g Aluminiumspäne (aktiv. mit HgCl₂) eingetragen und das Gemisch zwölf Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der unlösliche Anteil abfiltriert, mit THF gewaschen und die vereinigten Filtrate bei vermindertem Druck abgedampft. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Äthanol wurden 0.7 g (79% d.Th.) farbloses Bromanilinosuccinanil XXII mit Smp. 219.5–220° gewonnen. Für die Analyse wurde die Probe zweimal aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert ohne eine Veränderung des Schmelzpunktes aufzuweisen. (Ber: C, 55.65; H, 3.80; N, 8.12; Br, 23.18, für C₁₆H₁₃N₂O₂Br (345.2). Gef: C, 55.69; H, 3.78; N, 8.11; Br, 22.11%).

(b) *Alternative Synthese*. 1 g Maleinanil und 2 g p-Bromanilin wurden kurz (ca. 2 Minuten) auf über 200° erhitzt. Das Produkt, das nach abkühlen des Reaktionsgemisches auskristallisierte, wurde mit einer geringen Acetonmenge gewaschen, wobei alle farbigen Verunreinigungen in Lösung gingen. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert, mit einer kleinen Menge kaltem Aceton gewaschen und aus Äthanol umkristal-

liert. Es wurde 0.2 g (10% d.Th.) *p*-Bromanilinosuccinanil mit Smp. 219–220° gewonnen. Das IR-Spektrum des Produktes ist mit dem des sub (a) gewonnenen Stoffes XXII identisch.

p-Bromanilinoaleinanil (XXIII)

(a) *Thermolyse von XXI*. 0.25 g des Stoffes XXI wurden langsam in der Sublimationsapparatur im Vakuum auf 210° erhitzt. Bei 165–170° begann der Stoff zu schmelzen unter gleichzeitiger Abspaltung von HBr und Gelbfärbung. Nach einigen Minuten kristallisierte die Schmelze und sublimierte im Bereich von 200–210°. Durch Umkristallisieren des Sublimats aus Acetonitril wurde 0.10 g (90% d.Th.) gelb gefärbtes XXIII gewonnen, das bei normalem Druck bei 250° sublimiert; Smp. 286–289°. (Ber: C, 96.00; H, 3.23; N, 8.17; Br, 23.3, für $C_{16}H_{11}N_2O_2Br$ (343.2). Gef: C, 56.20; H, 3.30; N, 8.55; Br, 23.04%.)

(b) *Oxydation von p-Bromanilinosuccinanil XXII*. In die Lösung von 0.3 g *p*-Bromanilinosuccinanil in 50 ml wasserfreier Essigsäure wurden 0.7 g Bleitetraacetat eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Die hellbraune Lösung wurde bei vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand auf Silicagel chromatographiert (Lösungsmittelsystem—Benzol). Aus dem Rückstand der zweiten Fraktion wurden nach Umkristallisieren aus Acetonitril 0.04 g (13.5% d.Th.) XXIII gewonnen, dessen IR-Spektrum mit dem des sub a gewonnenen Präparats identisch ist.

LITERATUR

- ¹ J. Honzl, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **25**, 2651 (1960).
- ² R. Huisgen, *Cycloaddition Reactions of Mesoionic Aromatic Compound*, p. 51. Presented at the International Symposium on Aromaticity, Sheffield, July (1966).
- ³ H. Gotthardt, R. Huisgen und F. C. Schaeffer, *Tetrahedron Letters* 487 (1964).
- ⁴ J. C. Earl und A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* 899 (1935).
- ⁵ R. A. Eade und J. C. Earl, *Ibid.* 591 (1946).
- ⁶ A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed und S. Khattab, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 145 (1956).
- ⁷ W. I. Awad, S. M. A. R. Omran und F. Nagieb, *Tetrahedron* **19**, 1591 (1963).
- ⁸ M. Ohta und H. Kato, *Nippon Kagaku Zasshi* **78**, 1400 (1957).
- ⁹ P. Scheiner, *J. Org. Chem.* **30**, 7 (1965).
- ¹⁰ R. Huisgen und H. Mäder, *Angew. Chem.* **81**, 621 (1969).
- ¹¹ R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1753 (1967).
- ¹² W. Baker und W. D. Ollis, *Quart. Rev.* **11**, 15 (1957).
- ¹³ T. I. Bieber, *Chem. & Ind.* 1055 (1955).
- ¹⁴ G. M. Chifec, I. V. Chromov Borisov und A. I. Kolcov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **166**, 635 (1966).
- ¹⁵ M. Prystaš, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **32**, 4241 (1967).
- ¹⁶ B. R. Brown und D. L. Hammick, *Nature* **164**, 831 (1949);
- ¹⁷ W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* 1542 (1950).
- ¹⁸ W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 521 (1955);
- ¹⁹ R. A. Olofson, J. M. Landesberg, K. N. Houk und J. S. Michelman, *Ibid.* **88**, 4265 (1966).
- ²⁰ S. Oae und K. Ikura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 1306 (1966).
- ²¹ P. W. Neber und A. v. Friedolsheim, *Liebigs Ann.* **449**, 109 (1926)
- ²² D. J. Cram und M. J. Hatsch, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 33 (1953).
- ²³ M. J. Hatsch und D. J. Cram, *Ibid.* **75**, 38 (1953).
- ²⁴ R. Anschütz und Q. Wirtz, *Liebigs Ann.* **239**, 137 (1887).