

138. Heterocyclole als Zwischenprodukte einer neuen, überraschenden Umlagerung bei der Reaktion von 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin mit monosubstituierten Parabansäuren

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Marlise Dähler²⁾, Roland Prewo, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner³⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(25. III. 83)

Cyclols as Intermediates in the Reaction of 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirine with Monosubstituted Parabanic Acids; a New and Unexpected Rearrangement

Summary

The reaction of 3-(dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirine (**1**) with *N*-methyl-parabanic acid (**4**) in 2-propanol at room temperature gives the cyclol **5** in 97% yield. In acetonitrile solution **5** rearranges to the imidazoline derivative **6** (*Scheme 2*). The structures of the unexpected products **5** and **6** have been established by X-ray crystallography.

Wie in einigen wenigen Fällen gezeigt worden ist, kann die Umsetzung von 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1**) mit 4- und 5gliedrigen cyclischen Imiden unter Ringerweiterung zu 7- bzw. 8gliedrigen Heterocyclen führen [1] [2] (vgl. auch [3]). Im Bestreben, diese Ringerweiterungsreaktion auch auf andere NH-acide Heterocyclen auszudehnen, wurde eine Reihe 5- und 6gliedriger Heterocyclen vom Typ **2** (*Schema 1*) mit **1** umgesetzt [4–6] (vgl. auch [7] [8]). Die Bildung aller dabei beobachteten Produkte, wie z. B. **3**, ist in Übereinstimmung mit dem intermediären Auftreten eines Zwitterions **a** (vgl. dazu [3]).

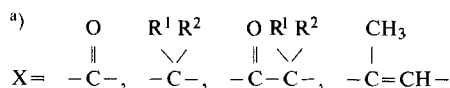
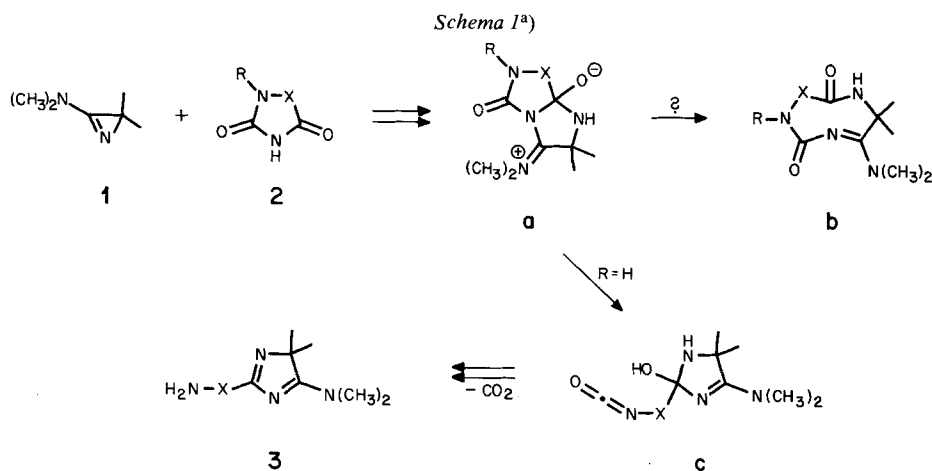
Es wurden in der Folge Versuche unternommen, in der Hoffnung, einer Ringerweiterung **a** → **b** dadurch erzwingen zu können, dass bei der Reaktion von Heterocyclen vom Typ **2** ($R \neq H$) mit **1** der Reaktionsweg **a** → **c** → **3** blockiert würde [9]⁴⁾. Nachstehend soll über die Reaktion von **1** mit monomethylierter Parabansäure **4** ($\equiv \mathbf{2}$, $X = CO$, $R = CH_3$) und über die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung der dabei unerwartet auftretenden Produkte berichtet werden.

¹⁾ Eine vollständige Mitteilung ist in Vorbereitung.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von M. D.

³⁾ Korrespondenzautor.

⁴⁾ Über einen Versuch mit gleicher Problemstellung, nämlich die Umsetzung von **1** mit 1,3-Benzoxazin-2,4-dion, ist vor kurzem berichtet worden [10].



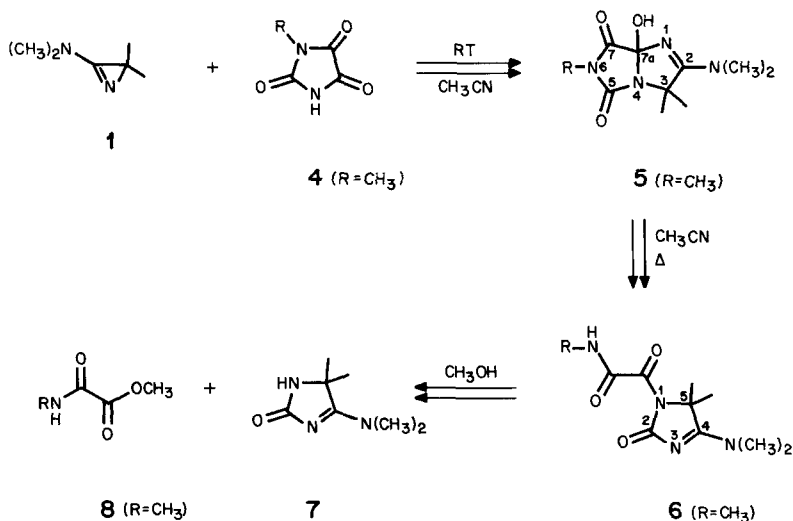
Die Umsetzung einer Suspension von 256 mg (2,0 mmol) 1-Methylparabansäure (1-Methylimidazolidin-2,4,5-trion, **4**) in 2-Propanol mit 234 mg (2,1 mmol) **1** bei Raumtemperatur lieferte in 97% Ausbeute ein farbloses, kristallines (1:1)-Addukt⁵⁾ mit einem Zers.-Smp. von 156°. Das gleiche Produkt wurde bei der Reaktion in Acetonitril erhalten; dabei kristallisierte das Produkt mit einem Mol Lösungsmittel im Kristallgitter, was sowohl durch die Elementaranalysen als auch durch die NMR.-Spektren bestätigt wird. Diese Kristalle wurden für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse verwendet (s. unten), welche für das (1:1)-Addukt die Struktur eines Cyclols⁶⁾, des 2-(Dimethylamino)-7a-hydroxy-3,3,6-trimethyl-5,6,7,7a-tetrahydro-3H-imidazo[3,4-a]imidazol-5,7-dions (**5**, Schema 2), bewies. Analoge Cyclole entstanden bei der Umsetzung von **1** mit *N*-Benzyl- und *N*-Phenylparabansäure.

Das IR-Spektrum von **5** zeigt neben intensiven Banden im C=N- und C=O-Bereich (1778, 1723 und 1590 cm⁻¹, 5-Ring-Imid, Amidin) sehr breite OH-Absorptionen bei 3430 und 2765 cm⁻¹; in CHCl₃ tritt die OH-Bande relativ scharf bei 2560 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 60 MHz) weist *s* bei 3,08 ((CH₃)₂N), 2,97 (CH₃-N<) und 1,83/1,80 ((CH₃)₂C), sowie ein sehr breites Signal bei *ca.* 5,7 ppm (OH) auf. Im MS erscheinen neben dem Molekularionenpik bei *m/z* 240 ein schwaches Signal bei *m/z* 223 (*M*⁺ - 17) und intensive Fragmentationenpik bei 212, 155, 154, 140, 99 und 71, die alle mit der Struktur **5** in Einklang stehen. Charakteristisch ist das ¹³C-NMR-Spektrum (CD₃OD/(CD₃)₂SO, 25,2 MHz): Bei tiefem Feld (174,6, 172,2 und 157,2 ppm) erscheinen drei *s* für C(2), C(7) bzw. C(5). Die CH₃-Gruppen an C(3) und N(6) absorbieren bei 28,5, 25,0 und 22,0 ppm, (CH₃)₂N bei 40,1 und C(3) bei 67,9 ppm. Besonders typisch für die Cyclolstruktur **5** ist das *s* für C(7a) bei 105,5 ppm (vgl. dazu [12]).

⁵⁾ Die beschriebenen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen für C, H und N (± 0,3%).

⁶⁾ Tetraedrische, durch intramolekulare Addition von NH-, OH- oder SH-Gruppen an eine Amidfunktion entstehende Produkte werden gemeinhin als Aza-, Oxa- bzw. Thiacyclole bezeichnet (s. z. B. [11]).

Schema 2



Beim mehrtägigen Stehenlassen einer Lösung von **5** in Acetonitril (RT.) erfolgte eine langsame Isomerisierung zu einem Produkt, bei dem es sich aufgrund der Röntgen-Kristallstrukturbestimmung (s. unten) um 4-(Dimethylamino)-5,5-dimethyl-1-(*N*-methyloxamoyl)-3-imidazolin-2-on (**6**, Schema 2) handelt. Erhitzen von **5** in Acetonitril unter Rückfluss während drei Tagen lieferte **6** in einer Ausbeute von über 90% als farblose Kristalle vom Zers.-Smp. 226°. Das gleiche Produkt wurde erwartungsgemäss direkt aus **1** und **4** erhalten, wenn das Reaktionsgemisch in Acetonitril 4 Std. bei RT. gerührt und anschliessend drei Tage unter Rückfluss erhitzt wurde (61% Ausbeute).

Im IR-Spektrum (KBr) von **6** erscheinen vier intensive Banden im Carbonyl- und Amidin-Bereich (1738, 1680, 1650 und 1610 cm⁻¹), sowie eine relativ breite NH-Bande bei 3380 cm⁻¹; in CHCl₃ liegen die entsprechenden Absorptionen bei 1750, 1690, 1675 und 1600 sowie bei 3450 cm⁻¹ (scharf). Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt für (CH₃)₂C und (CH₃)₂N je ein *s* bei 1,87 bzw. 3,30 ppm und für die CH₃-NH-Gruppe ein *d* bei 2,90 und ein sehr breites, *q*-artiges Signal bei etwa 6,5 ppm. Das Massenspektrum zeigt als Pike höchster Masse *m/z* 183 und 182, was leicht mit der Abspaltung von CH₃-N=C=O bzw. CH₃-NH-CO aus dem Molekularion erklärt werden kann. Das restliche Spektrum ist demjenigen von **5** sehr ähnlich. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **6** ((CD₃)₂SO) erscheinen für das Amidin- und die drei Carbonyl-C-Atome Singulette bei 180,2 bzw. 163,0, 162,5 und 159,9 ppm und für C(5) ein weiteres *s* bei 63,6 ppm. Die verschiedenen CH₃-Gruppen absorbieren als *q* bei 40,0 und 38,2 ((CH₃)₂N), bei 24,9 (CH₃NH) und bei 20,5 ppm ((CH₃)₂C). Die chemische Verschiebung der *N*-Methylgruppe der Seitenkette (24,9 ppm) ist durch die *syn*-Stellung zur benachbarten Carbonylgruppe erklärbar.

In methanolischer Lösung zersetzt sich die Verbindung **6** zu 4-(Dimethylamino)-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-on (**7**, 80% Ausbeute), das durch direkten Vergleich mit auf unabhängigem Wege synthetisiertem Material identifiziert wurde [10]. Als zweites Produkt wurde *N*-Methyloxamsäure-methylester (**8**) [13] in 53% Ausbeute isoliert.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 5 und 6⁷⁾ (s. Tabelle). – Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisautodiffraktometer im 'ω-scan' durchgeführt⁸⁾. Die Intensitäten der Reflexe wurden den üblichen Korrekturen unterworfen; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Jene Reflexe, deren Intensität kleiner als die Hälfte ihrer Standardabweichung $\sigma(I)$ war, wurden auf $I=0,25 \sigma(I)$ gesetzt. Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [14]. Alle H-Atome wurden durch je eine Differenzelektronendichteberechnung lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In beiden geblockten Kaskadenverfeinerungen (mit ca. 100 Variablen/Block) wurden die Variablen unter Einschluss aller Reflexe zur vollständigen Konvergenz gebracht.

Tabelle. Kristalldaten der Verbindungen 5 und 6

	5	6
Kristallisiert aus	CH ₃ CN	CH ₃ CN/Äther
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristalltemperatur (ca.)	– 140°	21°
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formel der asymmetrischen Einheit	C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₃ · C ₂ H ₃ N	C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₃
Gitterkonstanten ^{a)}		
<i>a</i>	9,445 (4)	7,447 (1)
<i>b</i>	8,030 (4)	19,260 (3)
<i>c</i>	19,332 (12)	8,950 (2)
β	100,13 (5)	100,22 (2)
Röntgenstrahlung	MoK _α	MoK _α
2θ (max)	60°	57°
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4178	3191
Zahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe	4178	3191
Zahl der Variablen	257	218
<i>R</i>	0,058	0,087
<i>R_w</i> (RG im SHELXTL)	0,051	0,074
Gewichtsschema <i>w</i>	$(\sigma^2(F) + 0,0002 F^2)^{-1}$	$(\sigma^2(F) + 0,0005 F^2)^{-1}$

a) In Å und Grad, Standardabweichungen in Klammern. Zur Berechnung wurden bei 5 72, bei 6 48 automatisch zentrierte Reflexe einer Hemisphäre mit $42 < |2\theta| < 50^\circ$ bzw. $37 < |2\theta| < 41^\circ$ verwendet.

Die Molekelprojektionen von 5 und 6 sind in den Figuren 1 und 3, die zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, die Bindungslängen und -winkel in den Figuren 2 und 4 angegeben.

Der Winkel zwischen den durch die Atome der beiden Fünfringe von 5 gelegten Ebenen beträgt 133°. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass die beiden Ringe nicht völlig planar sind. Vielmehr liegt der Ring mit den Atomen N(1), C(2), C(3), N(4) und C(7a) in der *Envelope*-Konformation vor, wie aus den intramolekularen Torsionswinkeln in Figur 2 ersichtlich ist (vgl. dazu [15] [16]). Das ausgezeichnete Atom N(4) weicht 0,256 Å von einer durch die vier andern Atome

⁷⁾ Weitere Angaben zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse können bei J.H.B. eingeholt werden. Die Ortskoordinaten der Atome wurden an das Cambridge Crystallographic Data Center gesandt.

⁸⁾ Die verwendeten Kristalle waren in Kapillaren befestigt. Trotz schneller Manipulationen war der verwendete Kristall von 5 an der Oberfläche leicht trübe geworden.

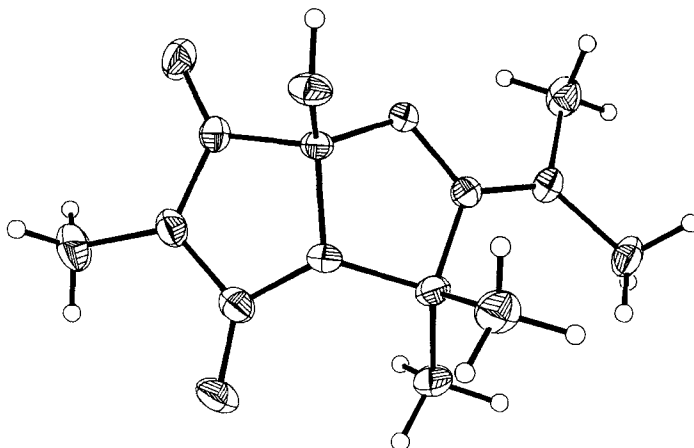


Fig. 1. Molekülstruktur von 5. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

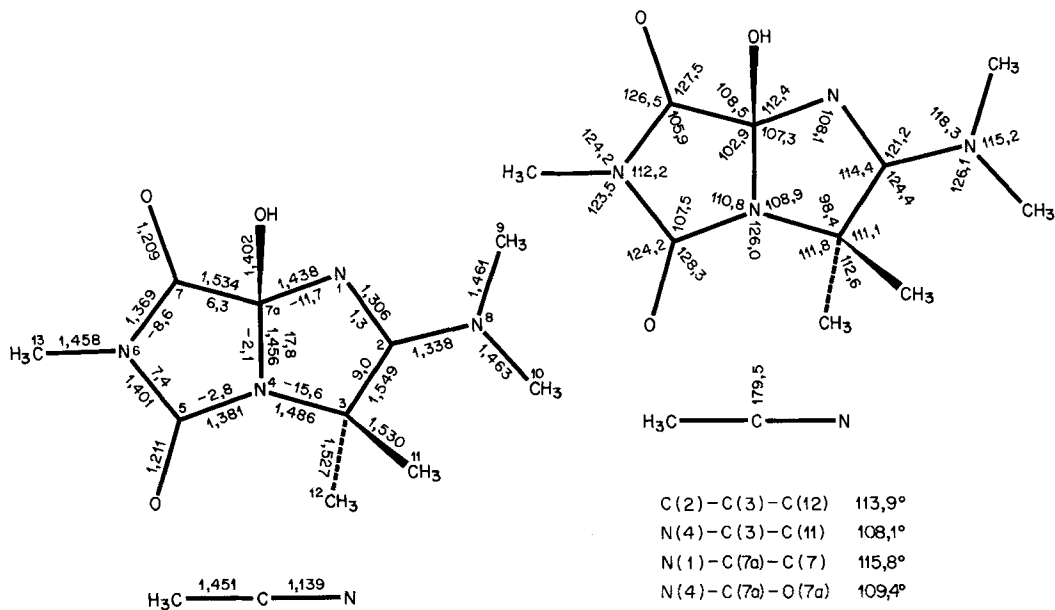


Fig. 2. Zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen in Å (Standardabweichungen 0,002), Bindungswinkel und intraannuläre Torsionswinkel in Grad (Standardabweichungen 0,1–0,2) von 5. Eine Abschätzung der Schwingungskorrektur (starrer Körper) verlängert die Bindungen um 0,002–0,004 Å.

gelegten Ebene kleinster Quadrate ab, während die Abweichung dieser vier davon maximal 0,007 Å beträgt. Auch N(8) und C(9) liegen mit Abweichungen von 0,030 bzw. 0,000 Å recht gut in dieser Ebene, hingegen ist C(10) 0,232 Å davon entfernt. Der zweite fünfgliedrige Ring mit den Atomen N(4), C(5), N(6), C(7) und C(7a)

weist ungefähr eine *Twist*-Konformation mit N(6)-*exo* und C(7)-*endo* auf. Seine Faltung ist jedoch deutlich geringer als die des andern Ringes; die maximale Abweichung der Atome von einer durch sie gelegten Ebene kleinster Quadrate beträgt 0,05 Å. Die kurze C(2),N(8)-Bindung deutet auf eine ausgeprägte π -Delokalisierung innerhalb der Amidinteilstruktur N(1)–C(2)–N(8) hin. Die C(7a),O(7a)-Bindung der Azacyclol-Struktur in **5** liegt mit 1,402 Å im Bereich der entsprechenden C,O-Bindungen anderer Cyclole [11] [12] [17]. Im Kristall liegen H-Brücken-gebundene Dimere von **5** vor; der intermolekulare Abstand O(7a)–N(1) beträgt 2,756 Å.

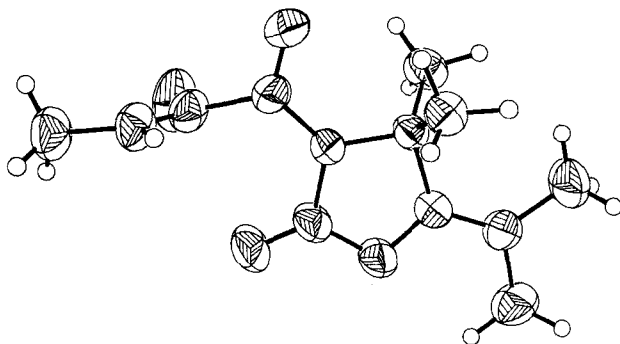


Fig. 3. Molekülstruktur von **6**. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

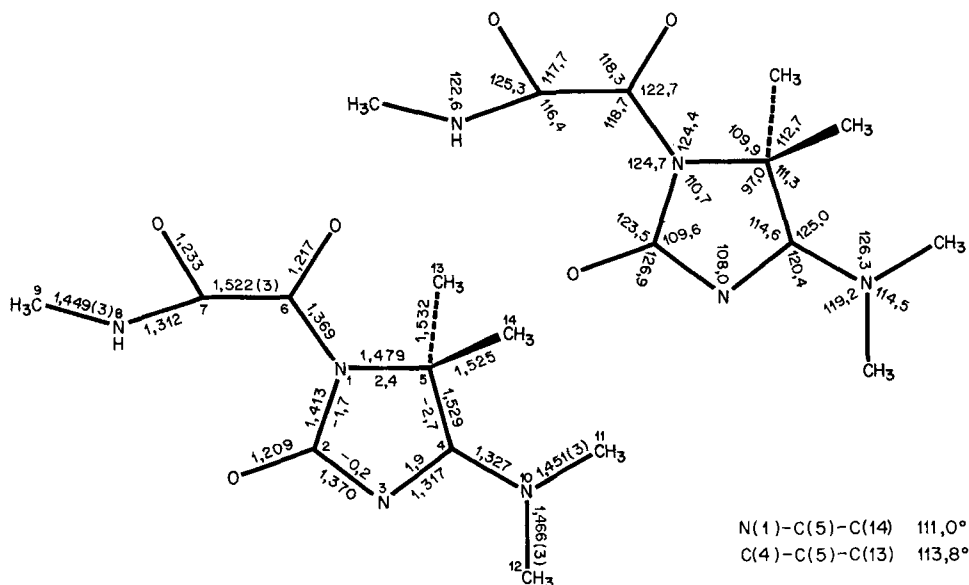


Fig. 4. Zur Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen in Å (Standardabweichungen 0,002, wenn nicht anders angegeben), Bindungswinkel und intraannulare Torsionswinkel in Grad (Standardabweichungen 0,2) von **6**. Eine einfache Abschätzung der Schwingungskorrektur verlängert die Bindungen um 0,005–0,017 Å.

Der 5gliedrige Ring der monocyclischen Verbindung **6** ist wie erwartet weitgehend planar (vgl. z. B. [6]); die Abweichung von C(5) aus einer durch N(1), C(2), N(3) und C(4) gelegten Ebene kleinster Quadrate (Ebene 1, max. Abweichung 0,008 Å) ist 0,044 Å. Ebenfalls in der Ringebene liegen die Atome O(2), C(6), N(10), C(11) und C(12), deren maximale Abweichung von dieser Ebene 0,06 Å beträgt, während O(6) und C(7) mit $-0,269$ bzw. $0,273$ Å stärker von Ebene 1 abweichen (Torsionswinkel C(2)–N(1)–C(6)–O(6) und C(2)–N(1)–C(6)–C(7) $168,3(2)^\circ$ bzw. $-17,7(2)^\circ$). Die ausgeprägte Delokalisierung der π -Elektronen der Amidgruppe N(3)–C(4)–N(10) und der C(2), O(2)-Doppelbindung ist aus den kurzen Bindungen C(2)–N(3) und C(4)–N(10) ersichtlich; die Torsionswinkel N(3)–C(4)–N(10)–C(11) und N(3)–C(4)–N(10)–C(12) betragen $177,8(2)^\circ$ bzw. $-0,8(3)^\circ$. Ebenfalls in einer Ebene (Ebene 2) liegen die Atome der endständigen Methylamidgruppierung O(7), C(7), N(8) und C(9), deren maximale Abweichung 0,004 Å beträgt. Das Atom H(8) bildet eine intermolekulare H-Brücke zu O(7) der Nachbarmolekel aus (N(8)–O(7) = $2,832$ Å). Wie aus der Molekelprojektion in *Figur 3* zu erkennen ist, steht die Ebene 2 fast senkrecht auf der Ringebene (Ebene 1), der Winkel zwischen den Ebenen ist $85,3^\circ$ (Torsionswinkel N(1)–C(6)–C(7)–N(8) und O(6)–C(6)–C(7)–O(7) $110,7(2)^\circ$ bzw. $96,7(2)^\circ$).

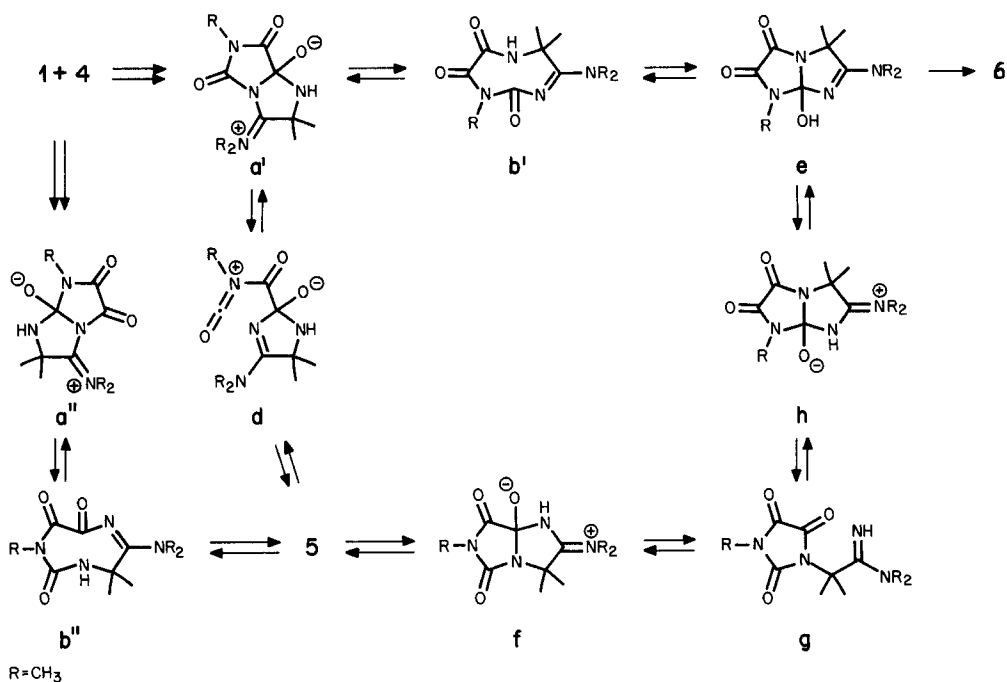
Während in **6** die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe weitgehend planar ist und in der Ringebene liegt, weicht in **5**, wie bereits erwähnt, ein CH_3 -Rest der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe von der Ringebene ab. Ein entsprechendes Verhalten hatten wir bereits bei früherer Gelegenheit gefunden [6], wo in einer der beiden Strukturen ebenfalls die zum dimethylsubstituierten C-Atom zeigende CH_3 -Gruppe von der Ringebene abweicht. Dies zeigt, dass die Konjugation des einsamen Elektronenpaares eines dreifach koordinierten N-Atoms mit einem benachbarten π -System keine völlig planare Konfiguration erfordert, sondern tetraedrische Verzerrungen in begrenztem Rahmen leicht erfolgen können. Ein analoges Verhalten findet man z. B. gelegentlich in Nucleosiden für das an der glykosidischen Bindung beteiligte N-Atom des Purins [18].

Diskussion. – Wie aus der vorangehend beschriebenen Röntgen-Kristallstrukturbestimmung hervorgeht, handelt es sich beim Primärprodukt der Umsetzung von **1** und **4** weder um das zwitterionische Zwischenprodukt vom Typ **a** noch um den der Ringerweiterung entstammenden 8gliedrigen Heterocyclus vom Typ **b** (*Schema 1*). Vielmehr bildet sich dabei das Cyclol **5** (*Schema 2*) in einer Reaktion, die bei den bisher durchgeführten Umsetzungen von **1** mit NH-aciden Heterocyclen noch nie beobachtet worden ist. Für diese neuartige Reaktion, die für monosubstituierte Parabansäuren von allgemeiner Natur zu sein scheint, lassen sich verschiedene Reaktionsmechanismen diskutieren. In Analogie zu früher beschriebenen Reaktionen von **1** mit NH-aciden Heterocyclen [3], bei welchen sich die isolierten Produkte über ein bicyclisches Zwitterion vom Typ **a** (*Schema 1*), welches unter Spaltung der Azirin–C, N-Doppelbindung gebildet wird, erklären lassen, sind in *Schema 3* drei mögliche Reaktionswege zu **5** formuliert. Die zwitterionischen Zwischenprodukte **a'** und **a''**, die beide durch N(1), C(3)-Spaltung in **1** entstehen

⁹⁾ Der partielle Doppelbindungscharakter der C(4), N(10)-Bindung steht auch mit dem Auftreten von zwei CH_3 -Signalen für die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum in Einklang.

müssen, unterscheiden sich darin, dass in **a'** das ursprüngliche Azirin-Ring-N-Atom mit C(4) der substituierten Parabansäure, in **a''** dagegen mit C(2) verknüpft ist. Dabei ist aufgrund der Reaktivität der beiden Carbonylgruppen von **4** vermutlich **a'** zu bevorzugen. Bei **a'** handelt es sich um das zu **a** (*Schema 1*) analoge Zwischenprodukt; letzteres ist im Falle der unsubstituierten Parabansäure für die Bildung von **3** ($X=CO$, *Schema 1*) verantwortlich. Ringöffnung des Imidazolidindion-Ringes in **a'** zu **d** und erneuter Ringschluss zwischen der NH- und der Isocyanatgruppe in **d**

Schema 3

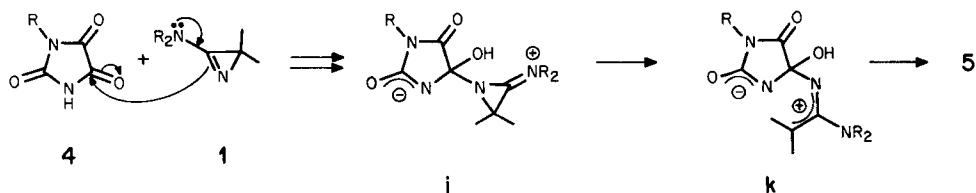


führt dann zum beobachteten Produkt **5**. Dasselbe Produkt könnte aus **a''** über eine Ringerweiterungsreaktion zu **b''**, gefolgt von einem transannularen Ringschluss zwischen NH- und der entsprechenden Carbonylgruppe, gebildet werden.

Neben den Reaktionsmechanismen über **a'** bzw. **a''** sind aber auch Reaktionswege denkbar, bei denen die Azirin-C, N-Einfachbindung gebrochen und damit die Atomfolge $N=C(N(CH_3)_2)-C(CH_3)_2$ als Bauelement verwendet wird (*Schema 4*). So könnte z. B. der nucleophile Angriff von **1** an **4** das stabilisierte Zwitterion **i** (*Schema 4*) liefern, in welchem dann die ursprüngliche N(1), C(2)-Bindung des dreigliedrigen Ringes geöffnet wird, was zum 1-Azaallylkation **k** führt¹⁰⁾. Cyclisierung von **k** ergibt dann direkt **5**. Unbefriedigend an diesem Reaktionsmechanismus ist, dass er nicht der Tatsache Rechnung trägt, dass saure Verbindungen mit **1** primär

¹⁰⁾ Entsprechende, unter Spaltung der N(1), C(2)-Bindung verlaufende Reaktionen von **1** sind z. B. mit einer Reihe von Heteroallen beobachtet worden (s. z. B. [19]).

Schema 4



unter Protonierung des Ring-N-Atoms reagieren; andererseits wäre jedoch damit die Bildung von **5** über wenige Reaktionsschritte erklärbar.

Auch die Isomerisierung **5** → **6**, die in polaren Lösungsmitteln rascher erfolgt als in weniger polaren, verläuft unter tiefgreifender Reorganisation der Ringgerüste. Zwei alternative Wege sind in *Schema 3* skizziert. Im einen Falle könnte aus **5** in einer Gleichgewichtsreaktion das Zwitterion **a'** zurückgebildet werden, welches dann eine Ringerweiterung zu **b'** eingehen und über einen transannularen Ringchluss zu **e** das monocyclische Produkt **6** liefern würde. Bei **5** müsste es sich somit um das kinetisch kontrollierte und bei **6** um das thermodynamisch kontrollierte Reaktionsprodukt handeln. Im zweiten Falle könnte das zu **5** prototrope Zwitterion **f** eine Ringöffnung zum monocyclischen Amidin **g** eingehen, welches dann erneut cyclisieren und *via* das zu **e** prototrope Zwitterion **h** weiterreagieren könnte.

Aufgrund der vorliegenden Resultate kann zwischen den verschiedenen postulierten Reaktionsmechanismen nicht entschieden werden. Zur Zeit sind Versuche im Gange, die das Ziel haben, den unerwartet komplexen Verlauf der Reaktion von **1** und monosubstituierten Parabansäuren **4** aufzuklären.

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Elementaranalysen und die Aufnahme von Spektren sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer & W.E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2476 (1977).
- [2] B. Scholl, J.H. Bieri & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **61**, 3050 (1978).
- [3] H. Heimgartner, *Israel J. Chem.* **21**, 151 (1981); *idem.*, *Chimia* **33**, 111 (1979).
- [4] G. Mukherjee-Müller, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer & J.J. Daly, *Helv. Chim. Acta* **62**, 768 (1979).
- [5] M. Dähler, G. Mukherjee-Müller & H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [6] M. Dähler, R. Prewé, J.H. Bieri & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2302 (1982).
- [7] H. Link, K. Bernauer, S. Chaloupka, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2116 (1978).
- [8] S. Chaloupka, J.H. Bieri & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1797 (1980); F. Stierli, S. Chaloupka & H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [9] M. Dähler, geplante Dissertation Universität Zürich.
- [10] B.P. Chandrasekhar, J.H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain & J.-P. Declercq, *Heterocycles* **19**, 2079 (1982).
- [11] G. Lucente, A. Romeo, S. Cerrini, W. Fedeli & F. Mazza, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1980**, 809.

- [12] *G. Lucente, F. Pinnen, G. Zanotti, S. Cerrini, W. Fedeli & E. Gavuzzo*, *Tetrahedron Lett.* 22, 3671 (1981).
- [13] *A. P. N. Franchimont & E. A. Klobbie*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 8, 283 (1889).
- [14] *G. M. Sheldrick*, *SHELXTL*, Revision 3.0 (1981).
- [15] *J. D. Dunitz*, 'X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules', Cornell University Press 1979.
- [16] *J. H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain & J.-P. Declercq*, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [17] *A. T. McPhail, G. A. Sim, A. J. Frey & H. Ott*, *J. Chem. Soc. (B)* 1966, 377; *S. Cerrini, W. Fedeli & F. Mazza*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1607; *G. Lucente, F. Pinnen, G. Zanotti, S. Cerrini, W. Fedeli & F. Mazza*, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1980, 1499.
- [18] *S. Sprang, D. C. Rohrer & M. Sundaralingam*, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34, 2803 (1978).
- [19] *E. Schaumann & S. Gräbely*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1981, 290; *E. Schaumann, S. Gräbely, M. Henriët, L. Ghosez, R. Touillaux, J.-P. Declercq, G. Germain & M. VanMeerssche*, *J. Org. Chem.* 45, 2951 (1980); *G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* 62, 1429 (1979); *J. Lukáč & H. Heimgartner*, *ibid.* 62, 1236 (1979).