

Antiaromatische Verbindungen; 28.¹ Eine Synthese von Pyrrol-Derivaten aus Tri-*tert*-butylazet und Isonitrilen oder Kohlenmonoxid

Udo Hees, Jürgen Schneider, Oliver Wagner, Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße D-6750 Kaiserslautern, Federal Republic of Germany

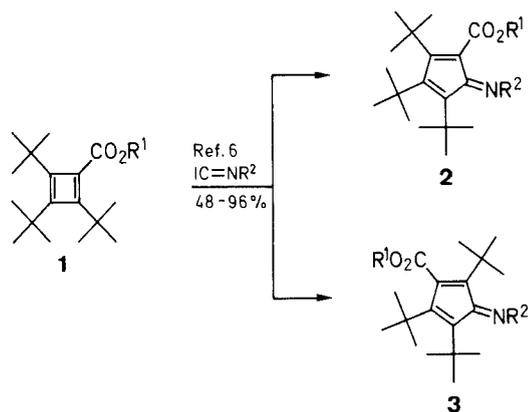
Dedicated to Professor Dr. H.J. Bestmann on the occasion of his 65th birthday

Antiaromatic Compounds; 28.¹ A Synthesis of Pyrrole Derivatives from Tri-*tert*-butylazete and Isonitriles or Carbon Monoxide

The kinetically stabilizated azete **4** reacts with isonitriles **5** in a sequence of [4 + 1] cycloaddition and ring-opening steps to yield 2- and 3-imino substituted 2*H*- and 3*H*-pyrrole derivatives **8**, **9**. The α -methylene isonitriles **10** react analogously, but the formation of 2- and 3-iminopyrroles is still followed by an [1,5]-shift which leads to 2- and 3-aminopyrroles **13**, **14**. With carbon monoxide the azete **4** is transformed into the 2*H*-pyrrole-2-one and 3*H*-pyrrole-3-one **18** and **19**.

Kinetisch stabilisierte Azete (Azacyclobutadiene)^{2,3} sind erst seit kurzem durch Thermolyse von Cyclopropenylaziden problemlos zugänglich geworden, was ein breit angelegtes Studium ihres Reaktionsverhaltens ermöglicht. Aus ersten Untersuchungen ist bekannt, daß die Heteroatom-substituierten Cyclobutadiene mit Acetylenen^{4,5}, Phosphaalkinen⁴ und Nitrilen¹ glatt Diels-Alder-Reaktion eingehen.

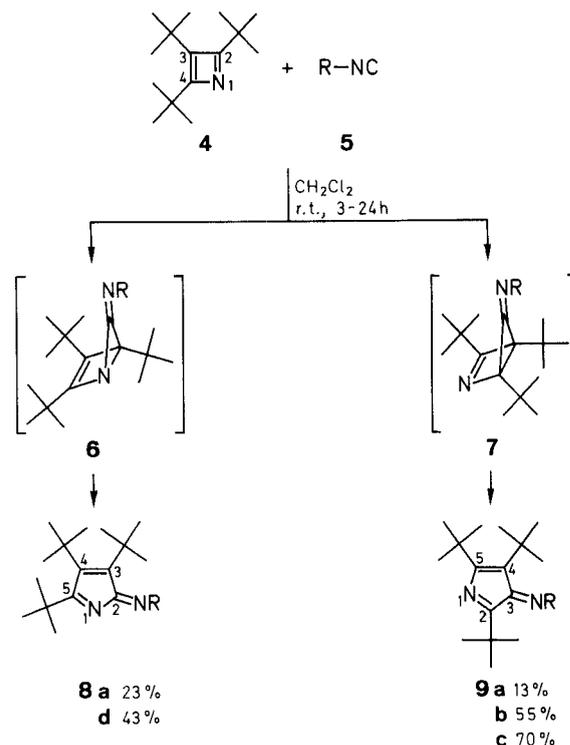
Im Vordergrund dieser Arbeit steht nun die Frage, ob Tri-*tert*-butylazet **4**, das von uns häufig für Modellreaktionen herangezogen wird, auch Isonitrile und das isoelektronische Kohlenmonoxid addiert und ob sich primär gebildete Bicyclen zu Pyrrol-Derivaten stabilisieren. Die Erwartung beruht auch auf Erfahrungen, die wir mit Tri-*tert*-butylcyclobutadien-carbonsäureestern **1** und den gleichen Cycloadditionspartnern gemacht haben. So liefert deren Umsetzung mit Isonitrilen in guten Ausbeuten 6-Azafulvene der Strukturtypen **2** und **3**⁶.



Schema A

Bringt man äquimolare Mengen Isonitril **5a-d** und Azet **4** in Dichlormethan bei Raumtemperatur zur Reaktion, so ist diese, wie ¹H-NMR-Kontrolle zeigt, spätestens nach 24 h beendet. Aus den roten Lösungen erhält man nach Eindampfen und Aufarbeiten der Rückstände durch Flash-Chromatographie (nur bei der Umsetzung **5d** + **4** führt Umkristallisation zum Ziel) die 3-Alkyl oder 3-Arylimino-3-*H*-pyrrole **9a-c** (13-70%, rote Kristalle) sowie die 2-*H*-Isomeren **8a** und **d** (23 bzw. 43%,

gelbe bzw. gelborange Kristalle)⁷. Bei den säulenchromatographischen Aufarbeitungen leiden die Reinausbeuten stark unter der Hydrolyse-Empfindlichkeit der Produkte.



Schema B

Die Farbigkeit der Reaktionsprodukte (verglichen mit **2**, **3**⁶), deren elementare Zusammensetzung sowie IR- und ¹H-NMR-Spektren (s. experimenteller Teil) geben erste Hinweise auf ihre Struktur. Entscheidend sind jedoch die für **8d** angefertigte Kristallstrukturanalyse sowie ¹³C-NMR-Untersuchungen. In diesen treten durchgängig im Bereich sp³-hybridisierter Kohlenstoffe nur Signale für die drei *tert*-Butyl-Gruppen und die Substituenten des ursprünglichen Isonitril-Kohlenstoffs auf. Hieraus folgt zumindest, daß [4 + 1]-Cycloaddukte⁸ wie **6** und **7**, mit denen die Reaktion **4** + **5** eingeleitet wird, für die Produkte nicht in Frage kommen. Für die 2- und 3-Iminopyrrol-Strukturen spricht das Auftreten von jeweils vier Signalen im Bereich sp²-hybridisierter C-Atome (s. Tabelle 1). Drei von diesen Resonanzen sind im protonengekoppelten Spektrum aufgrund kleiner ³J_{C,H}-Kopplungen charakteristisch verbreitert und sind somit *tert*-Butyl-substituierten Gerüst-Kohlenstoffen zuzuordnen.

Ungelöst ist damit aber immer noch die Frage nach der Stellung des Stickstoff im Fünfring bzw. der Regiochemie des Isonitril-Angriffs am Azet **4**. Erst das vorweggenommene Ergebnis der Kristallstrukturanalyse für **8d** ermöglicht die eindeutige Zuordnung aller Gerüstkohlenstoffe (Tabelle 1); ein Vergleich weist **8a** als Vertreter der gleichen Reihe aus.

Der Signalzuordnung bei **8** und **9** liegt die folgende Überlegung zugrunde: Cyclopentadienone werden als gekreuzt konjugierte α, β -ungesättigte Ketone angesehen, die alternierende Ladungsverteilung mit Elektronendefizit in den β - und Elektronenüberschuß in den α -Positionen aufweisen, was die bekannten Folgen auf die ^{13}C -Resonanzen der betroffenen C-Atome nach sich zieht⁹; dies gilt auch noch für die Stickstoff-Analoga **2** und **3**⁶. Führt man nun Stickstoff in die α -Position zur exocyclischen Azomethin-Gruppe (wie in **8**) ein, so wird der Effekt verstärkt, was einen enormen Tieffeld-Shift von C-5 zur Folge hat (s. Tabelle 1). Verfährt man analog mit Stickstoff in der β -Position (wie in **9**), so wird naturgemäß C-2 stark tieffeldverschoben (s. Tabelle 1). Im übrigen lassen sich die Azomethin-Kohlenstoffe jeder der beiden Isomerenreihen leicht durch den zuvor bereits erwähnten Koppelungseffekt der *tert*-Butyl-Wasserstoffe voneinander unterscheiden, der am ehemaligen Isonitril-Kohlenstoff fehlt.

Eine Besonderheit tritt beim 2,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-3-cyclohexylimino-3*H*-pyrrol (**9b**) auf; es fällt vermutlich als Gemisch zweier Stereoisomere an (**A**:**B** = 3:2), die

Tabelle 1. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten (Ringkohlenstoffe) der 2*H*- und 3*H*-Pyrrole **8a, d** und **9a-c** sowie der 2- und 3-Pyrrolone **18** und **19** (δ)

Verbindung	C-2	C-3	C-4	C-5
8a	172.4	154.2	155.8	194.0
8d	168.1	154.5	155.6	196.9
18	206.9	150.7	160.1	187.5
9a	174.5	167.1	132.3	155.8
9b(A)	165.8	162.2	132.6	155.6
9b(B)	173.7	168.5	126.4	160.9
9c	175.4	166.7	123.3	160.4
19	177.2	200.5	123.9	165.9

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) in **8d**

Atome		Atome	
N1-C1	1.276(4)	C2-C3	1.541(4)
N1-C5	1.416(4)	C2-C18	1.537(5)
N2-C1	1.401(4)	C3-C4	1.365(4)
N2-C2	1.284(4)	C3-C14	1.547(4)
C1-C4	1.494(4)	C4-C11	1.538(4)
C1-N1-C5	124.1(3)	C3-C2-C18	131.7(3)
C1-N2-C2	106.6(3)	C2-C3-C4	104.2(3)
N1-C1-N2	126.1(3)	C2-C3-C14	126.7(3)
N1-C1-C4	123.5(3)	C4-C3-C14	128.3(3)
N2-C1-C4	110.3(3)	C1-C4-C3	104.5(3)
N2-C2-C3	111.9(3)	C1-C4-C11	119.1(3)
N2-C2-C18	115.7(3)	C3-C4-C11	136.2(3)

nicht mehr im ^1H -, wohl aber im ^{13}C -NMR-Spektrum differieren. Wir neigen zur Annahme von *syn/anti*-Isomeren an der C=N-Doppelbindung¹⁰ und weniger zu *endo/exo*-Isomeren am Cyclohexanring, da der sterisch hochsubstituierte Iminopyrrol-Rest an diesem ausschließlich eine equatoriale Position besitzen sollte¹¹.

Auf die Bedeutung der Kristallstrukturanalyse von **8d** für die Strukturzuordnung der beiden Produktreihen **8** und **9** wurde bereits hingewiesen. Der RSPLOT (Abbildung) läßt die monocyclische Fünfringstruktur von **8d** erkennen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

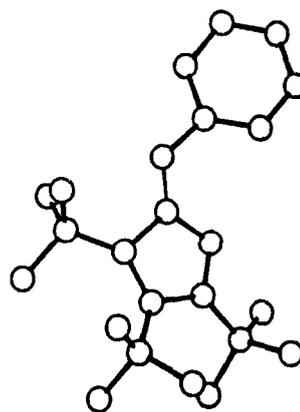
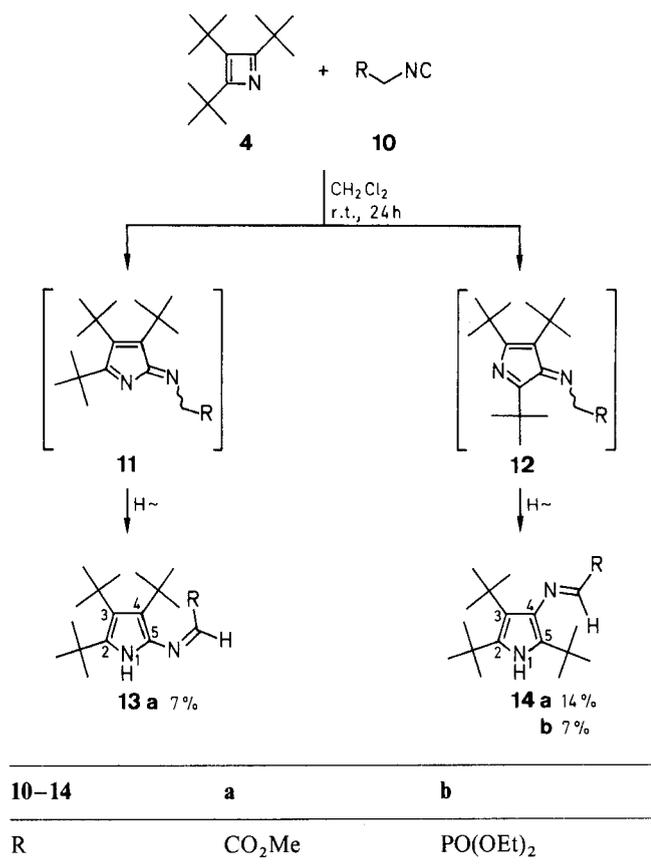


Abbildung. RSPLOT¹² des 3,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-2-phenylimino-2*H*-pyrrols **8d**

Die beiden C=N-Doppelbindungen in **8d** sind – obwohl einerseits *endo*-, andererseits *exocyclisch* – vergleichbar lang [C1-N1 1.276(4), C2-N2 1.284(4) Å] und entsprechen dem Doppelbindungsabstand in Oximen (1.27 Å)¹³. Die C=C Doppelbindung C3-C4 liegt mit 1.365(4) Å im gleichen Bereich wie die von **3** ($\text{R}^1 = \text{tert-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, 1.338(7) Å)⁶. Mit 1.541(4) Å ist der C2-C3 Abstand reichlich lang, was wohl die Folge der sterischen Hinderung der beiden *tert*-Butyl-Reste ist; aus dem RSPLOT (Abbildung) ist dies gut zu erkennen. Bei *tert*-Butyl-substituierten Cyclopentadienonen findet man ähnlich große Einfachbindungsabstände¹⁴. Die Bindungsdehnung zwischen C1 und C4 ist naturgemäß etwas geringer; der Wert beträgt 1.494(4) Å. Das 2*H*-Pyrrol-System von **8d** ist nicht ganz planar, was wohl auch auf sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten zurückzuführen ist. Der Winkel zwischen den Ebenen N2-C2-C3 und C4-C1-N2 beträgt 8.2°. Die Atome N2, C1, N1 und C4 liegen innerhalb der doppelten Standardabweichung in einer Ebene, das exocyclische Imin-System ist somit planar.

Grundsätzlich verläuft die Umsetzung von **4** mit den α -Methylenisonitrilen **10a** und **b** zunächst wie zuvor beschrieben zu den Iminopyrrol-Derivaten **11** und **12**, doch schließt sich dann ein H-Shift zum Ringstickstoff an, der die Bildung der Pyrrole **13a, b** und **14a, b** zur Folge hat. Vergleichbare Isomerisierungen an Aza-⁶ und Triazafulvenen¹⁵ sind bekannt.



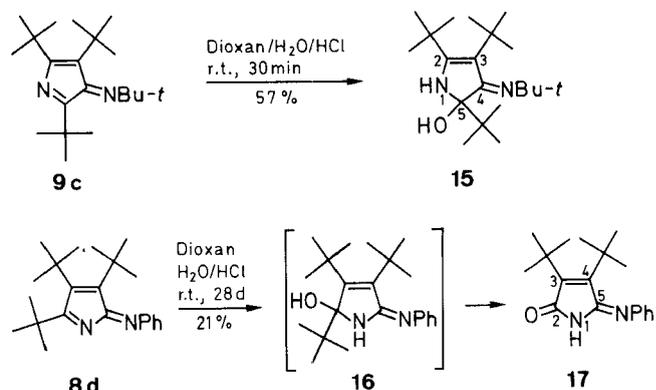
Schema C

Die Ausbeuten an reinen Produkten ($\leq 14\%$) leiden stark unter der chromatographischen Aufarbeitung. Das Pyrrol **13b**, das im Rohprodukt der **4** + **10b**-Umsetzung noch neben **14b** im Verhältnis 1:1 (¹H-NMR-spektroskopisch) vorhanden ist und am CH-Dublett der Azomethin-Gruppierung eindeutig erkannt wird ($\delta = 7.47$, $^2J_{P,H} = 37.5$ Hz), zersetzt sich offenbar vollständig am Kieselgel.

Die H-Verschiebung bei **13a** sowie **14a,b** gibt sich in den IR- und ¹H-NMR-Spektren [$\nu_{NH} = 3440\text{--}3540\text{ cm}^{-1}$; $\delta(NH) = 7.29\text{--}7.97$] unmittelbar zu erkennen. Erneut bedarf es der ¹³C-NMR-Spektroskopie, um die Regiochemie der am Beginn stehenden [4 + 1]-Cycloaddition festzulegen: in den ¹³C-NMR-Spektren von **14a,b** findet man jeweils zwei Resonanzen bei vergleichsweise hohem Feld, die man aufgrund eines ¹³C-NMR-Vergleiches mit Pyrrol¹⁶ nur den Kohlenstoffen C-3 und C-4 zuordnen kann. Ein Kohlenstoff davon ergibt sich durch Signalverbreiterung wieder als *tert*-butyl-substituiert zu erkennen [$\delta = 122.4$ (**14a**) bzw. 130.3 (**14b**)]. Der zweite muß mit dem Stickstoff des ursprünglichen Isonitrils verbunden sein; ferner muß er im Falle von **14b** Dublett-Struktur durch Phosphor-Kopplung aufweisen, was auch zutrifft [$\delta = 121.7$ (**14a**) bzw. 121.3 , $^3J_{P,C} = 26.4$ Hz (**14b**)]. Die verbleibenden Tieffeld-Resonanzen stammen von den Ringkohlenstoffen C-2 und C-5 und sind verbreitert. Damit ist klar, daß die Pyrrole des Typs **14** nur über die Zwischenstufen **12** entstanden sein können, bzw. daß die Isonitrile **10** das Azet **4** in den Positionen 2 und 3 angegriffen haben müssen. Der konkurrierende Angriff von **10b** an der N-1, C-2-Bindung des Antiaromaten

wurde mit dem NMR-spektroskopischen Nachweis des Aminopyrrols **13b** im Rohprodukt der Umsetzung bereits erbracht. Das aus der Reaktion **4** + **10a** hervorgegangene **13a** kann, im Gegensatz hierzu, zwar isoliert aber nicht völlig rein erhalten werden.

Rührt man **9c** in wäßrigem Dioxan in Gegenwart katalytischer Mengen Salzsäure, so wird selektiv Wasser an die endocyclische Azomethin-Bindung zu **15** addiert. Hydrolyse zum (3*H*-3-Pyrrolon **19** (die bei Verbindungen des Typs **2** oder **3** unter vergleichbaren Bedingungen beobachtet wird)⁶, findet hier nicht statt. Schon das Auftreten von vier *tert*-Butyl-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum schließt dies aus. Im protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **15** treten noch drei olefinische Kohlenstoffe auf, von denen zwei den Verbreiterungseffekt durch *tert*-Butyl-Gruppen zeigen. Das nun sp³-hybridisierte C-5 absorbiert, durch die beiden elektronegativen Substituenten bedingt, mit $\delta = 77.5$ bei vergleichsweise tiefem Feld.

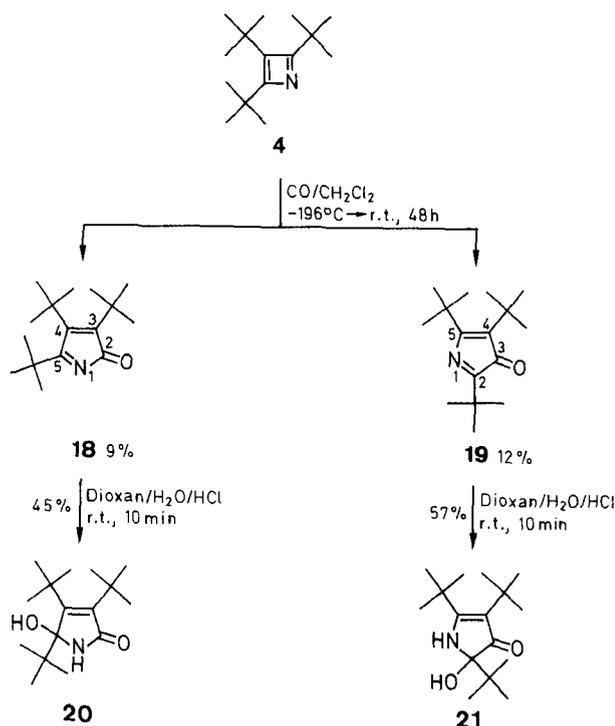


Schema D

Abweichend hiervon bleibt die unter gleichen Bedingungen vorgenommene Hydrolyse von **8d** nicht auf Stufe **16** stehen. Unter Einbau von Wasser und formalem Verlust eines *tert*-Butyl-Restes sowie eines H-Atoms entsteht 3,4-Di(*tert*-butyl)-5-phenylimino-2,5-dihydro-2-pyrrolon (**17**). Diese Veränderungen geben sich elementaranalytisch, IR- [3180 (NH), 1715 cm^{-1} (CO)], ¹H-NMR- (Verlust einer *tert*-Butyl-Gruppe) und auch ¹³C-NMR-spektroskopisch zu erkennen: Zwei *tert*-butyl-substituierte (verbreiterte) sp²-Kohlenstoffe ($\delta = 145.2$, 151.4) sowie Signale für den Carbonamid- und den Azomethin-Kohlenstoff ($\delta = 172.0$, 153.0) sprechen für die vorgesehene Struktur.

Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Alkenen oder 1,3-Dienen verlaufen üblicherweise unter recht drastischen Bedingungen oder mit Hilfe von Katalysatoren¹⁷. Dies gilt auch für die Umwandlung des Palladiumdichlorid-Tetraphenylcyclobutadien-Komplexes mit Kohlenmonoxid zu Tetraphenylcyclopentadienon¹⁸. Nachdem sich Tri-*tert*-butylcyclobutadien-carbonsäureester mit Kohlenmonoxid schon bei Raumtemperatur zu Cyclopentadienonen umsetzen⁶, war es reizvoll, auch das entsprechende Verhalten vom Azet **4** zu untersuchen. Die erwarteten 2*H*- und 3*H*-Pyrrolone sind bisher nicht bekannt.

Kondensiert man überschüssiges Kohlenmonoxid in eine Lösung von **4** in Dichlormethan bei -196°C ein und läßt auf Raumtemperatur auftauen, so findet quantitative Umsetzung statt. Aus dem Rohprodukt erhält man zunächst durch fraktionierte Kristallisation 5-*tert*-Butyl-2,2,7,7-tetramethyl-4-azaoc-4-en-3,6-dion (26%), das bereits bekannte Oxidationsprodukt des Azetes **4**⁴. Vermutlich ist Sauerstoff mit dem Kohlenmonoxid in die Reaktion eingeschleppt worden, der für diese Umsetzung verantwortlich ist. Anschließend wird das verbleibende Isomerengemisch der Pyrrolone durch wiederholte Kugelrohr-Destillation sowie durch Umkristallisation in die Einzelkomponenten (9% gelbes **18**, 12% rotes **19**) zerlegt.



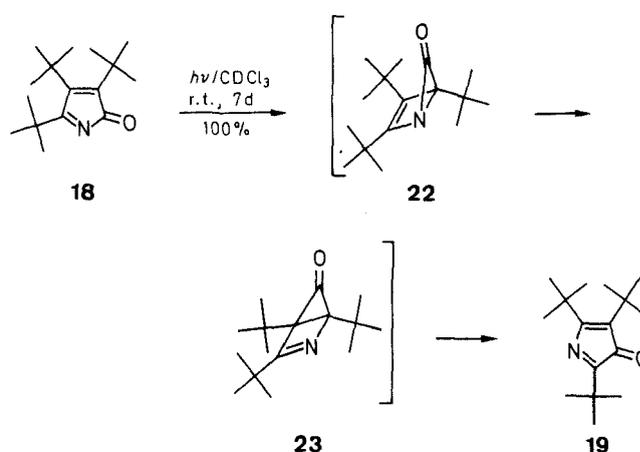
Schema E

Schon die Farbe läßt erahnen, daß **8** und **18** (gelb) sowie **9** und **19** (rot) das gleiche Grundgerüst aufweisen. Untermuert wird dies durch die ¹³C-NMR-Spektren beider Pyrrolone. Zwar absorbiert der Carbonyl-Kohlenstoff bei deutlich tieferem Feld als der Kohlenstoff der exocyclischen Azomethin-Gruppe (s. Tabelle 1, C-2 für **8**, **18** sowie C-3 für **9**, **19**). Er liegt aber im gleichen Bereich wie der anderer, vergleichbar substituierter Cyclopentadienone⁶. Die weiteren Resonanzen der Ringkohlenstoffe von **8** und **9** stimmen recht gut mit denen von **18** bzw. **19** überein (s. Tabelle 1). Wegen des ausgeprägten Akzeptor-Charakters der Carbonylgruppe ist C-4 von **18** bzw. C-5 von **19**, relativ zu den entsprechenden Werten von **8** und **9** (s. Tabelle 1) spürbar tieffeldverschoben.

Beide Pyrrolon-Derivate sind extrem wasserempfindlich, was ihre Handhabung erschwert. Wie **9c** gehen **18** und **19** – allerdings schneller – 1,2-Addition von Wasser an die endocyclische Azomethin-Gruppe zu **20** bzw. **21** ein, wobei die Farbe naturgemäß verloren geht. Die Wasser-

aufnahme ist elementaranalytisch sowie durch das Auftreten von OH- und NH-Absorptionen in den IR- und ¹H-NMR-Spektren von **20** und **21** gut belegt. Schließlich trägt auch das von **20** aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum den Veränderungen im Ringgerüst Rechnung (s. experimenteller Teil).

Unter dem Aspekt der Tetrahedron-Chemie haben *tert*-butyl-substituierte Cyclopentadienone in den letzten Jahren beachtliches Interesse erlangt^{19,20} und schließlich diese Verbindungsklasse auch zugänglich gemacht²¹. Wir haben orientierend das photochemische Verhalten von **18** und **19** untersucht, wohlwissend²², daß ein einfacher Zugang in die Azatetrahedranchemie unter unseren Bedingungen nicht realisierbar ist.



Schema F

Bestrahlt man die Pyrrolon-Derivate in Deuteriochloroform bei Raumtemperatur ($\lambda \geq 280$ bzw. 254 nm), so erweist sich **19** als photostabil, während sich **18** unter den gleichen Bedingungen quantitativ in **19** umlagert. Die Isomerisierung kann zwanglos so gedeutet werden, daß elektrocyclischer Ringschluß von **18** zum Bicyclus **22** führt, welcher dann der Walk-Umlagerung zu **23** unterliegt. Öffnung der Nullbrücke in **23**, die zweifellos durch sterische Interaktion der beiden *tert*-Butyl-Gruppen gefördert wird, schließt den Isomerisierungsprozeß zu **19** ab. Aus allgemeinen sterischen Gründen ist es thermodynamisch stabiler als **18**. Die mechanistische Interpretation lehnt sich an ähnliche Ergebnisse bei Tri-*tert*-butylcyclopentadienonen²³ und Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienon-carbonsäureestern an⁶.

Alle Umsetzungen mit Tri-*tert*-butylazet (**4**) werden unter Ar ausgeführt (Schlenkrohrtechnik); die Reaktionsgefäße werden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Ar belüftet. Die verwendeten Lösungsmittel sind wasserfrei und unter Ar destilliert sowie aufbewahrt. Die Flash-Chromatographie²⁴ wird mit 140 g Kieselgel der Fa. ICN-Biochemicals (32–63 μm Korngröße) durchgeführt (Säule: 30 \times 4.2 cm, 0.7–1.5 bar Arbeitsdruck). Die Trennungen werden an DC-Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. IR-Spektren: Beckman IR 20-A, Perkin-Elmer 394. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 (TMS als innerer Standard). ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (TMS als innerer Standard).

Umsetzung von Tri(*tert*-butyl)azet (4) mit Methylisonitril (5a):

Das Azet **4**² (1.83 g, 8.3 mmol) wird bei r. t. in CH₂Cl₂ (10 mL) mit Isonitril **5a**²⁵ (0.34 g, 8.3 mmol) 12 h gerührt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels bei 20 °C/20 Torr erhält man einen roten Feststoff, der durch Flash-Chromatographie mit Petrolether/Et₂O (400 mL, 50:1) aufgetrennt wird, wobei man nacheinander **8a** und **9a** erhält:

3,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-2-methylimino-2H-pyrrol (8a); Ausbeute: 0.49 g (23 %) gelbe Kristalle; mp 86 °C (Petrolether).

C₁₇H₃₀N₂ ber. C 77.80 H 11.52 N 10.67
(262.4) gef. 77.6 11.28 10.4

IR (KBr): $\nu = 2980$ (CH), 1620 cm^{-1} (C=N).

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 1.37, 1.45, 1.65$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 3.83 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 31.3, 33.1, 33.2$ [(CH₃)₃C], 35.1, 35.7, 39.0 [(CH₃)₃C], 39.5 (q, ¹J_{C,H} = 133.4 Hz, CH₃), 154.2 (C-3), 155.8 (C-4), 172.4 (C-2), 194.0 (C-5).

2,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-3-methylimino-3H-pyrrol (9a); Ausbeute: 0.28 g (13 %) rote Kristalle; mp 73 °C (Petrolether, -30 °C).

C₁₇H₃₀N₂ ber. C 77.80 H 11.52 N 10.67
(262.4) gef. 77.6 11.34 10.5

IR (KBr): $\nu = 2990$ (CH), 1615 cm^{-1} (C=N).

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 1.40$ (s, 9 H, *t*-C₄H₉), 1.57 (s, 18 H, 2 × *t*-C₄H₉), 3.60 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 32.2, 33.3, 35.7$ [(CH₃)₃C], 35.1, 36.9, 39.0 [(CH₃)₃C], 45.1 (q, ¹J_{C,H} = 137.8 Hz, CH₃), 132.3 (C-4), 160.9 (C-5), 167.1 (C-3), 174.5 (C-2).

2,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-3-cyclohexylimino-3H-pyrrol (9b):

Das Azet **4**² (1.09 g, 4.9 mmol) wird bei r. t. in CH₂Cl₂ (10 mL) mit Isonitril **5b**²⁶ (0.54 g, 4.9 mmol) 24 h gerührt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels bei 20 °C/20 Torr wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie²⁴ mit Petrolether/Et₂O (400 mL, 2:1) gereinigt, wobei ein Öl anfällt, das bei r. t. durchkristallisiert; Ausbeute: 0.89 g (55 %) rote Kristalle (Gemisch geometrischer Isomere, A/B Verhältnis 3:2, ¹³C-NMR-spektroskopisch).

C₂₂H₃₈N₂ ber. C 79.93 H 11.06 N 8.47
(330.55) gef. 79.7 11.48 8.4

IR (KBr): $\nu = 2975$ (CH), 1610 cm^{-1} (C=N).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.1\text{--}2.0$ (m, 10 H, CH₂-Cyclohexyl), 1.31, 1.43, 1.45 (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 3.8–4.2 (m, 1 H, CH-Cyclohexyl).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): Tert-butyl- und Cyclohexyl-Kohlenstoffe lassen sich nicht zuordnen, wohl aber die Gerüst-C-atome. Isomer A: $\delta = 131.6$ (C-4), 160.4 (C-5), 162.2 (C-3), 165.8 (C-2). Isomer B: $\delta = 126.4$ (C-4), 166.4 (C-5), 168.5 (C-3), 173.7 (C-2).

2,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-3-*tert*-butylimino-3H-pyrrol (9c):

Das Azet **4**² (1.24 g, 5.6 mmol) wird bei r. t. in CH₂Cl₂ (10 mL) mit Isonitril **5c**²⁶ (0.46 g, 5.6 mmol) 24 h gerührt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels bei 20 °C/20 Torr erhält man ein Öl, das durch Flash-Chromatographie²⁴ mit Petrolether/Et₂O (400 mL, 2:1) gereinigt wird; Ausbeute: 1.19 g (70 %) rote Kristalle; mp 84 °C.

C₂₀H₃₆N₂ ber. C 78.88 H 11.91 N 9.20
(304.5) gef. 78.6 11.66 9.2

IR (KBr): $\nu = 2960$ (CH), 1610 cm^{-1} (C=N).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.28, 1.31, 1.34, 1.42$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 29.7, 30.0, 31.1, 33.8$ [(CH₃)₃C], 32.4, 35.8, 36.7 [(CH₃)₃C], 58.8 [(CH₃)₃C-N], 127.3 (C-4), 166.7 (C-3), 167.9 (C-5), 175.4 (C-2).

3,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-2-phenylimino-2H-pyrrol (8d):

Das Azet **4**² (0.52 g, 2.4 mmol) wird bei r. t. in CH₂Cl₂ (10 mL) mit Isonitril **5d**²⁷ (0.24 g, 2.4 mmol) 3 h gerührt. Eindampfen bei 20 °C/10⁻² Torr liefert einen öligen Rückstand, der in Petrolether gelöst und bei -30 °C zur Kristallisation belassen wird; Ausbeute: 0.33 g (43 %) gelborange Kristalle; mp 74 °C.

C₂₂H₃₂N₂ ber. C 81.43 H 9.94 N 8.63
(324.5) gef. 81.6 9.86 8.7

IR (KBr): $\nu = 29.60$ (CH), 1625 cm^{-1} (C=N).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.40, 1.49, 1.59$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 7.2–7.4 (m, 5 H, H_{arom})

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 30.9, 32.8, 33.1$ [(CH₃)₃C], 32.5, 35.5, 39.1 [(CH₃)₃C], 126.7, 127.7, 128.9, 147.8 (C_{arom}), 154.5 (C-3), 155.6 (C-4), 168.1 (C-2), 196.9 (C-5).

Umsetzung von Tri-(*tert*-butyl)azet (4) mit Isocyanoessigsäure-methylester (10a):

Das Azet **4**² (1.21 g, 5.5 mmol) wird bei r. t. in CH₂Cl₂ (10 mL) mit Isonitril **10a**²⁶ (0.54 g, 5.5 mmol) 24 h gerührt. Nach Eindampfen bei 20 °C/20 Torr verbleibt ein Feststoff, der in Petrolether gelöst und bei -30 °C zur Kristallisation belassen wird.

2,3,4-Tri-(*tert*-butyl)-5-(methoxycarbonyl-methylenamino)pyrrol (13a); Ausbeute: 0.12 g (7 %) gelbe Kristalle; mp 104 °C (mehrmals aus CH₂Cl₂). Die Elementaranalyse war nicht befriedigend.

IR (KBr): $\nu = 3440$ (NH), 2980 (CH), 1695 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.46, 1.52, 1.60$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 7.13 (s, 1 H, =CH), 7.97 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 32.6, 34.7, 35.1$ [(CH₃)₃C], 33.0, 35.0, 35.5 [(CH₃)₃C], 51.9 (q, ¹J_{C,H} = 146.7 Hz, OCH₃), 130.2 (d, ¹J_{C,H} = 162.0 Hz, =CH), 133.2, 139.4 (C_{pyrrol}, die beiden fehlenden Kohlenstoffe konnten nicht lokalisiert werden), 165.8 (CO).

MS (70 eV): $m/z = 320.9$ (M⁺, ber. für C₁₉H₃₂N₂O₂: 320.5).

Die Mutterlauge wird bei 20 °C/20 Torr eingedampft und der Rückstand der Kugelrohrdestillation bei 190 °C (Ofentemperatur)/5.10⁻⁴ Torr unterworfen, wobei ein alsbald kristallisierendes Öl erhalten wird;

2,3,5-Tri-(*tert*-butyl)-4-(methoxycarbonyl-methylenamino)pyrrol (14a); Ausbeute: 0.24 g (14 %) rote Kristalle; mp 99 °C (Petrolether bei -30 °C).

C₁₉H₃₂N₂O₂ ber. C 71.21 H 10.06 N 8.74
(320.5) gef. 71.1 9.78 8.5

IR (KBr): $\nu = 3520$ (NH), 2990 (CH), 1720 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 0.87, 1.05, 1.30$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 3.17 (s, 3 H, OCH₃), 7.29 (s, 1 H, NH), 7.60 (s, 1 H, =CH).

¹³C-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 31.2, 32.2, 34.3$ [(CH₃)₃C], 31.9, 33.4 (2 ×) [(CH₃)₃C], 51.6 (q, ¹J_{C,H} = 147.7 Hz, OCH₃), 121.7 (C-4), 122.4 (C-3), 130.6, 135.3 (C-2, C-5), 157.2 (d, ¹J_{C,H} = 171.3 Hz, =CH), 164.8 (CO).

Umsetzung von Tri-(*tert*-butyl)azet (4) mit Isocyanomethanphosphorsäure-diethylester (10b):

Das Azet **4**² (1.21 g, 5.4 mmol) wird bei r. t. in CH₂Cl₂ (10 mL) mit Isonitril **10b**²⁶ (0.96 g, 5.4 mmol) 24 h gerührt. Nach Eindampfen bei 20 °C/10⁻² Torr verbleibt ein gelber Feststoff eines 1:1-Gemisches aus **13b** und **14b** (¹H-NMR-spektroskopisch anhand der =CH-Dubletts (**13b**: $\delta = 7.47$, ²J_{P,H} = 37.5 Hz; **14b**: $\delta = 8.32$, ²J_{P,H} = 63.6 Hz). Flash-Chromatographie mit Et₂O (800 mL) liefert nur ein Isomer, während sich das zweite offenbar am Kieselgel „zersetzt“;

2,3,5-Tri-(*tert*-butyl)-4-(diethoxyphosphoryl-methylenamino)pyrrol (14b); Ausbeute: 0.15 g (7 %) gelbe Kristalle; mp 63 °C (Petrolether bei -30 °C).

C₂₁H₃₉N₂O₃P ber. C 63.29 H 9.86 N 7.03
(398.5) gef. 63.5 9.73 6.9

IR (KBr): $\nu = 3540$ (NH), 2990 (CH), 1260 cm^{-1} (PO).

¹H-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 1.05$ (t, 6 H, CH₃), 1.18, 1.30, 1.60 (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 4.19 (dq, ³J_{P,H} = 11.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 7.56 (s, 1 H, NH), 8.32 (d, ²J_{P,H} = 63.6 Hz, 1 H, =CH).

¹³C-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 16.5, 16.6$ (CH₃), 31.2, 32.3, 34.3 [(CH₃)₃C], 32.0, 33.2, 33.3 [(CH₃)₃C], 62.6, 62.8 (OCH₂), 121.3 (d, ³J_{C,P} = 26.4 Hz, C-4), 130.3 (C-3), 137.2, 137.9 (C-2, C-5), 160.1 (dd, ¹J_{C,H} = 163.3 Hz, ¹J_{C,P} = 217.7 Hz, =CH).

2,3,5-Tri-(*tert*-butyl)-4-(*tert*-butyl)imino-5-hydroxy-4,5-dihydro-pyrrol (15):

3*H*-Pyrrol **9c** (0.51 g, 1.70 mmol) in Dioxan/H₂O (12 mL, 3:1) wird mit HCl (0.1 mL, 0.1 M) versetzt und 30 min bei r. t. gerührt (Entfärbung). Nach Eindampfen bei 20°C/20 Torr wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie²⁴ mit Et₂O (1 L) gereinigt; Ausbeute: 0.29 g (57%) farblose Kristalle; mp 130°C (Petrolether bei -30°C).

C₂₀H₃₈N₂O ber. C 74.48 H 11.87 N 8.68
(322.5) gef. 74.2 11.77 8.6

IR (KBr): $\nu = 3280$ (NH, OH), 2980 (CH), 1570 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.09, 1.17, 1.35, 1.49$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 7.87 (s, 1 H, NH, verschwindet zugunsten eines HOD-Signales beim Deuterieren mit D₂O), das OH-Signal kann nicht lokalisiert werden.

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 26.8, 31.0, 31.3, 34.8$ [(CH₃)₃C], 32.7, 34.5, 39.5 [(CH₃)₃C], 51.9 [(CH₃)₃C-N], 77.5 (C-5), 128.3 (C-3), 140.1 (C-2), 180.6 (C-4).

3,4-Di-(*tert*-butyl)-5-phenylimino-2,5-dihydro-2-pyrrolon (17):

2*H*-Pyrrol **8d** (0.63 g, 1.9 mmol) in Dioxan/H₂O (12 mL, 3:1) wird mit HCl (0.1 mL, 0.1 M) versetzt und 4 Wochen bei r. t. gerührt (Entfärbung). Nach Eindampfen bei 20°C/20 Torr wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie²⁴ mit Petrolether/Et₂O (800 mL, 10:1) gereinigt; Ausbeute: 0.13 g (21%) gelbe Kristalle; mp 189°C (Et₂O).

C₁₈H₂₄N₂O ber. C 76.05 H 8.45 N 9.86
(284.1) gef. 75.7 8.39 9.5

IR (KBr): $\nu = 3180$ (NH), 3020 (CH_{arom}), 2975 (CH_{aliph}), 1715 (CO), 1640 cm⁻¹ (C=N).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.43, 1.47$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 6.8–7.5 (m, 6 H, H_{arom}, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 32.0, 32.8$ [(CH₃)₃C], 34.0, 35.1 [(CH₃)₃C], 120.3, 124.4, 129.3, 148.4 (C_{arom}), 145.2, 151.4 (C-3, C-4), 153.0 (C-5), 172.0 (C-2).

Umsetzung von Tri-(*tert*-butyl)azet (4) mit Kohlenmonoxid:

Das Azet **4** (1.26 g, 5.7 mmol) wird in CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und in einem Druckschlenkrohr bei -196°C eingefroren. Man kondensiert einen Überschuß CO ein, läßt verschlossen auf r. t. auftauen, rührt 48 h und dampft bei 20°C/10⁻² Torr ein. Der Rückstand wird in Petrolether gelöst und auf -30°C gekühlt.

5-*Tert*-butyl-2,2,7,7-tetramethyl-4-azaoct-4-en-3,6-dion; Ausbeute: 0.32 g (26%) als farblose Kristalle; mp 52°C (Lit. 4: 52°C). ¹H-NMR-spektroskopische Identifizierung durch Peakerhöhung mit einer authentischen Probe⁴. Der nach Eindampfen des Filtrates bei 20°C/20 Torr erhaltene rote Rückstand wird der Kugelrohrdestillation bei 65°C (Ofentemperatur)/10⁻⁵ Torr unterworfen und dieser Vorgang nach 5× mit dem jeweiligen Destillat (das sich in der Vorlage umgehend verfestigt) wiederholt, wobei sich am Ende im Destillat **19** und in den Rückständen **18** hoch angereichert haben.

2,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-3*H*-3-pyrrolon (**19**) als rote Kristalle; Ausbeute: 0.17 g (12%); mp 48°C.

C₁₆H₂₇NO ber. C 77.06 H 10.91 N 5.62
(249.4) gef. 76.8 10.76 5.3

IR (KBr): $\nu = 2990$ (CH), 1695 cm⁻¹ (CO).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.23, 1.30, 1.37$ ppm (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉).

¹³C-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 27.8, 30.4, 32.0$ [(CH₃)₃C], 32.6, 34.3, 36.8 [(CH₃)₃C], 123.9 (C-4), 165.9 (C-5), 177.2 (C-2), 200.5 (C-3).

Man vereinigt die Destillationsrückstände, löst sie in Petrolether und kühlt auf -30°C.

3,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-2*H*-2-pyrrolon (**18**); Ausbeute: 0.13 g (9%) als gelbe Kristalle; mp 75°C.

C₁₆H₂₇NO ber. C 77.06 H 10.91 N 5.62
(249.4) gef. 76.8 10.77 5.6

IR (KBr): $\nu = 2990$ (CH), 1745 (CO), 1580 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.40$ (s, 9 H, *t*-C₄H₉), 1.44 (s, 18 H, 2× *t*-C₄H₉).

¹³C-NMR (C₆D₆/TMS): $\delta = 30.6, 31.7, 32.5$ [(CH₃)₃C], 33.3, 34.8, 39.8 [(CH₃)₃C], 150.7 (C-3), 160.1 (C-4), 187.5 (C-5), 206.9 (C-2).

3,4,5-Tri-(*tert*-butyl)-5-hydroxy-2,5-dihydro-2-pyrrolon (20):

2*H*-Pyrrol **18** (0.40 g, 1.6 mmol) in Dioxan/H₂O (12 mL, 3:1) wird mit HCl (1 mL, 0.1 M) versetzt und 10 min bei r. t. gerührt (Entfärbung). Nach Eindampfen bei 20°C/20 Torr wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie²⁴ mit Petrolether/Et₂O (800 mL, 3:1) gereinigt; Ausbeute: 1.18 g (45%) farblose Kristalle; mp 190°C (Petrolether bei -30°C).

C₁₆H₂₉NO₂ ber. C 71.86 H 10.55 N 5.24
(267.4) gef. 71.4 10.57 5.1

IR (KBr): $\nu = 3400-3100$ (OH, NH), 2980 (CH), 1695 cm⁻¹ (CO).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.03, 1.43, 1.45$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 3.92 (s, 1 H, OH), 6.60 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CD₃CO₂D/TMS): $\delta = 26.3, 30.5, 32.4$ [(CH₃)₃C], 34.1 (2×), 40.1 [(CH₃)₃C], 95.7 (C-5), 141.3 (C-3), 164.8 (C-4), 173.9 (C-2).

2,3,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydroxy-4,5-dihydro-4-pyrrolon (21):

3*H*-Pyrrol **19** (0.40 g, 1.6 mmol) wird analog **18** mit H₂O umgesetzt und aufgearbeitet (1 L Elutionsmittel); Ausbeute: 0.23 g (57%) farblose Kristalle; mp 131°C (Petrolether).

C₁₆H₂₉NO₂ ber. C 71.86 H 10.55 N 5.24
(267.4) gef. 71.8 10.68 5.3

IR (KBr): $\nu = 3400-3100$ (OH, NH), 2980 (CH), 1715 cm⁻¹ (CO).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 0.98, 1.14, 1.27$ (jeweils s, 9 H, *t*-C₄H₉), 3.42 (s, 1 H, OH), 6.58 (s, 1 H, NH).

Photochemische Isomerisierung von 18 zu 19:

Das 2*H*-Pyrrol **18** (0.16 g, 0.6 mmol) wird in CDCl₃ (3 mL) 7 d bei r. t. im NMR-Rohr (10 mm) bestrahlt (Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W). Es erfolgt quantitative Isomerisierung zu **19**. ¹H-NMR-spektroskopische Identifizierung durch Peakerhöhung mit **19**, das aus Azet **4** und CO erhalten wurde.

Kristallstrukturanalyse von 8d^{2b}:

Kristalldaten: C₂₂H₃₂N₂, M = 324.51; monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a = 9.715(2), b = 21.650(5), c = 9.641(2) Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 100.04(2)$, $\gamma = 90.00$; V = 1996.6 Å³; Z = 4; D_{ber.} = 1.08 g cm⁻³, $\mu = 0.7$ cm⁻¹.

Datensammlung: Kristallabmessungen 0.5 × 0.4 × 0.5 mm. Messung einer Viertelkugel im Bereich 2 < θ < 24°, MoK α , Scanweite (0.85 + 0.35 tan θ)°, Scangeschwindigkeit 0.86–5.03° min⁻¹, $\omega/2\theta$ -Scan, 3112 unabhängige Reflexe. Die Intensitätsschwankungen wurden anisotrop korrigiert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Atome wurden in F-Synthesen lokalisiert, nicht gefundene Wasserstofflagen wurden berechnet. Die anisotrope Verfeinerung konvergierte bei R = 0.045, R_w = ($\Sigma W\Delta^2 F / \Sigma W F_o^2$)^{1/2} = 0.042. Das größte Shift/Error-Verhältnis war 0.45. Restelektronendichte: 0.15 e Å⁻³.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Frau Alester für die Durchführung der Elementaranalysen. U. Hees und J. Schneider sind der Landesregierung von Rheinland-Pfalz für Graduiertenstipendien zu Dank verpflichtet.

Received: 17 April 1990

- (1) 27. Mitteilung, siehe: Hees, U.; Ledermann, M.; Regitz, M. *Synlett* **1990**, 401.
- (2) Vogelbacher, U.-J.; Regitz, M.; Mynott, R. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 835; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 842.
- (3) Ledermann, M.; Regitz, M.; Angermund, K.; Binger, P.; Krüger, C.; Mynott, R.; Gleiter, R.; Hyla-Kryspin, I. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1616; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1559.

- (4) Vogelbacher, U.-J.; Ledermann, M.; Schach, T.; Michels, G.; Hees, U.; Regitz, M. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 304; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1988**, *27*, 272.
- (5) Hees, U.; Vogelbacher, U.-J.; Michels, G.; Regitz, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3115.
- (6) Fink, J.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2159.
- (7) Unabhängig von uns wurde bei der Thermolyse von 1,2,3-Tri-(*tert*-butyl)-1-(diazo-trimethylsilylmethyl)-2-cyclopropen ein Addukt von Trimethylsilylisonitril an das Azet **4** isoliert: Maier, G.; Born, D. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050. Vermutlich kommt dieser Verbindung aufgrund unserer eigenen Ergebnisse die Struktur **9**, R = Me₃Si zu.
- (8) Formal kann die Reaktion auch als [2 + 1]-Cycloaddition aufgefaßt werden. Wegen des ausgeprägten Diencharakters von **4**^{4,5} bevorzugen wir aber die [4 + 1]-Schreibweise.
- (9) Kalinowski, H.-O.; Franz, L.H.; Maier, G. *Org. Magn. Reson.* **1981**, *17*, 6.
- (10) Kessler, H. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 219.
- (11) Winstein, S.; Holness, N.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5562.
- (12) Sheldrick, W.S. RSPLIT-Program-System, Braunschweig 1975.
- (13) Mez, H.-C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 389.
- (14) Maier, G.; Franz, L.-H.; Hartan, H.G.; Lenz, K.; Reisenauer, H.P. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3196.
- (15) Imming, P.; Mohr, R.; Müller, E.; Overhen, W.; Seitz, G. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 291; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 284.
- (16) Chadwick, D.J. in Katritzky, A.R., Rees, C.W. (Hrsg.) *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 4, S. 171 ff., Pergamon, Oxford 1984: CD₂Cl₂, δ = 109,2 (C-3, C-4), 118,8 (C-2, C-5). Addiert man hierzu die üblicherweise von *t*Bu-Gruppen verursachten Tieffeld-Shifts von etwa 15 ppm, so erhält man vergleichbare Werte für C-2, C-5 und C-3. Im Falle von C-4 ist der Amins substituent für den Tieffeld-Shift verantwortlich. Auch die ¹³C-NMR Daten von 2,3,5-Tri-(*tert*-butyl)pyrrol (Ramasseul, R.; Rassat, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, *19*, 453; CDCl₃, δ = 104,0 (C-4), 127,4 (C-3), 131,1, 135,4 (C-2, C-5) sind im Einklang mit unserer Strukturzuordnung.
- (17) Falbe, J. *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, 1. Aufl., S. 147 ff., Springer, Berlin, 1970.
- Falbe, J. *New Synthesis with Carbon Monoxide*, 1. Aufl., Springer, Berlin, 1980, p. 414.
- (18) Vallarino, L.M.; Santarella, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1964** (94) 252.
- (19) Maier, G.; Pfriem, S. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 551; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 519.
- (20) Maier, G.; Reuter, K.A.; Franz, L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1845.
- (21) Maier, G.; Pfriem, S.; Schäfer, U.; Matusch, R. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 532; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520.
- (22) Mingaev, R.M.; Minkin, V.J. *Theor. Eksperim. Khimiya* **1980**, *16*, 659 (engl. Übersetzung).
- (23) Maier, G.; Alzérreca, A. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1056; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 1015.
- Maier, G.; Schäfer, U.; Sauer, W.; Hartan, H. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1837.
- (24) Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- (25) Schuster, R.E.; Scott, J.E.; Casanova, J. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 74.
- (26) Käufflich: Fluka A.G., D-7910 Neu-Ulm.
- (27) Weber, W.P.; Gockel, G.W.; Ugi, I.K. *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 587; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 530.
- (28) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-5411, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.