

Reaktionen cyclischer Oxalylverbindungen, 34. Mitt. [1]: Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalkylamiden und semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie**

Walter M. F. Fabian, Gert Kollenz^{1,*}, Yunus Akcamur², Tevfik Riza Kök², Makbule Teczan², Mehmet Akkurt² und Wolfgang Hiller³

¹ Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

² Fen-Edebiyat Facultät, Erciyes Universität, TR-38039 Kayseri, Türkei

³ Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, D-W-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland

Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, XXXIV. Synthesis of Dibenzoylacetate-N-carboxyalkylamides and Semiempirical Calculations of Keto-Enol Tautomers

Summary. 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione (**1**) and the urethanes **2** combine under loss of carbon monoxide yielding the open chain dibenzoylacetic acid derivatives **3** and **4**. **3 a, b** only can be cyclized to the oxazinone **5**. The keto-enole tautomerism $3 \rightleftharpoons 4$ is further investigated with aid of semiempirical quantum chemical calculations, based upon the molecular geometry of **3 a**, deduced from an X-ray study.

Keywords. 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione; Dibenzoylacetic acid-N-carboxyamides; Oxazin-2,4-dione; Keto-enole tautomerism; Semiempirical quantum chemical calculations; Crystal structure.

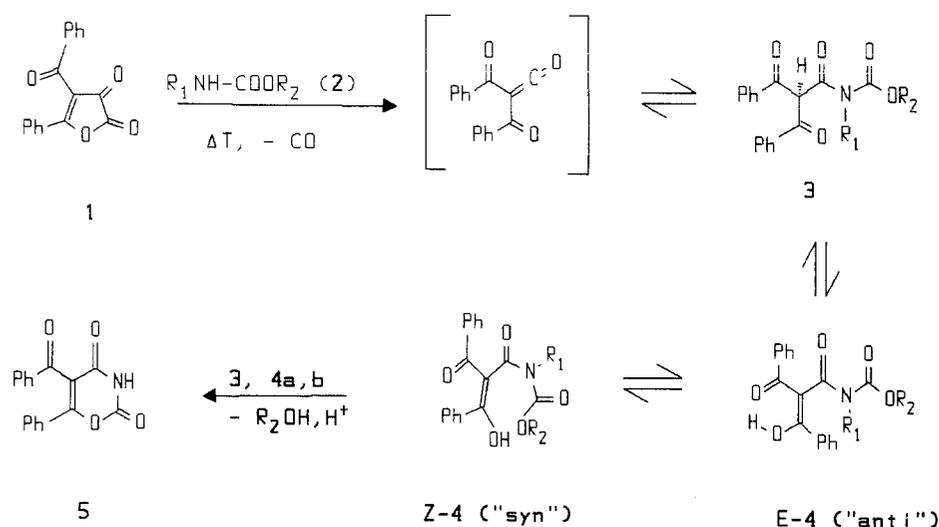
Einleitung

4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion (**1**) reagiert mit Semi- und Thiosemicarbazonen [2] sowie auch mit Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen [2 b] unter Ringöffnung und Decarboxylierung zu funktionalisierten Pyrimidinen. Der Primärangriff des NH-Nukleophils erfolgt hierbei am C-5 des Furandions im Sinne einer Michael-Addition. Analoges Reaktionsverhalten vorausgesetzt sollte **1** mit Urethanen zu entsprechenden Pyrrolon- bzw. Oxazin-Derivaten cyclisierbar sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn unter identischen Reaktionsbedingungen [2] resultieren aus der Umsetzung von **1** mit den Urethanen **2** die offenkettigen Dibenzoylacet-N-car-

** Frau Univ. Prof. Dr. Helga Wittmann mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

boxyalkylamide **3**. Die Bildung dieser bislang nicht beschriebenen hochacylierten Verbindungen sollte über eine nukleophile Addition von **2** an der nach Decarboxylierung von **1** intermediär gebildeten Dibenzoylketen-Zwischenstufe [3] verlaufen. Evidenz für das Entstehen eines derartigen reaktiven Acylketens aus **1** ist an mehreren Beispielen demonstriert worden [3, 4]. Analoge nukleophile Additionen an dieses Keten wurden mit Oximen [4 a] bzw. Hydrazonen [4 b] gefunden.

Die Cyclisierung zum Oxazin-Derivat **5** [4 c, 6] gelingt lediglich aus **3 a, b** durch Erhitzen in Toluol. Offenbar sind die N-Naphthyl-Verbindungen **3 c – g** sterisch gehindert, die für den Ringschluß notwendige „syn“-Konformation der Estergruppierung (siehe Schema 1) einzunehmen.

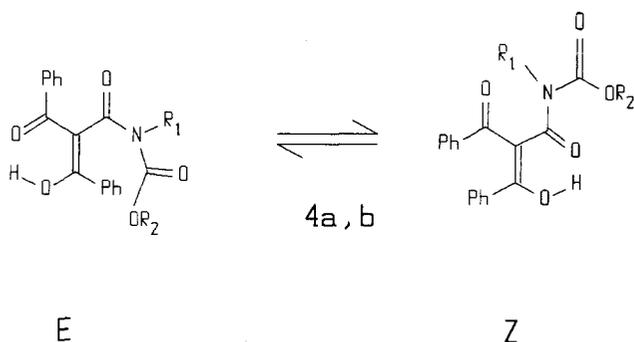


2, 3, 4	R ₁	R ₂
a	H	Me
b	H	Et
c	Naphthyl	Et
d	Naphthyl	n-Bu
e	Naphthyl	Me
f	Naphthyl	i-Prop
g	Naphthyl	n-Pent

Schema 1

Ergebnisse und Diskussion

Die Frage der Struktursicherung von **3** hängt zunächst unmittelbar mit der Frage des Auftretens von Keto-Enol Tautomerie ($3 \rightleftharpoons 4$) zusammen. Aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren von **3 a – g** findet sich kein Anhaltspunkt für das Vorliegen in der Diketofom (kein CH-Signal detektierbar). Im Falle der NH-Derivate **3 a, b** ist eine Aufspaltung der Estergruppen-Signale im ¹H-NMR Spektrum zu beobachten. Eine plausible Ursache hierfür sollte das Auftreten von *E/Z*-Isomerie der Enolform [5] sein (Schema 2)

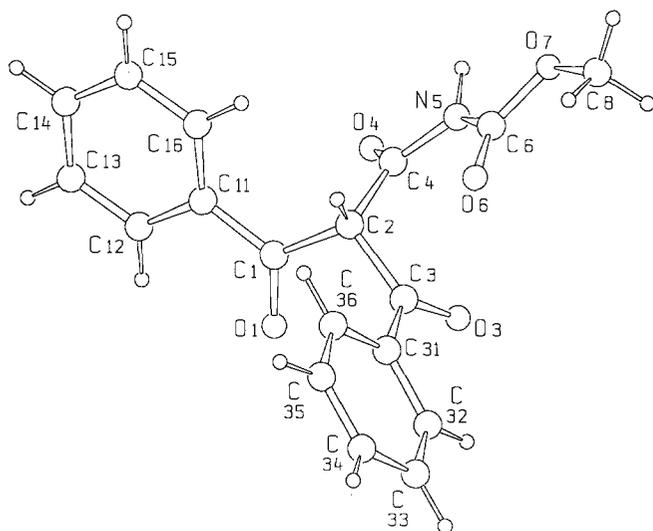


Schema 2

Wenn auch die mögliche Bildung zahlreicher Konformerer in beiden Formen die Situation kompliziert, ist durch transient-NOE-Experimente die Zuordnung der jeweiligen Isomeren zu den entsprechenden Signalen der CH₃ (**4a**, $\delta = 3.80$ bzw. 3.72 ppm) sowie CH₂ (**4b**, $\delta = 4.27$ bzw. 4.15 ppm) – Gruppe via Vorhandensein oder Fehlen einer Wechselwirkung mit einem Phenyl-Rest eindeutig zu treffen. Dies ist auch an Hand von Molekülmodellen überprüfbar. Aus der Integration ergibt sich ein Isomerenverhältnis *E/Z* 4 : 1. Somit ist in Lösung (CDCl₃) – im Rahmen der NMR-Meßgenauigkeit – in allen Fällen die Enolform **4** eindeutig begünstigt. Dies steht einerseits in Einklang mit Befunden an ähnlich gebauten Dibenzoyl-N-acylamiden [4c], andererseits bevorzugen einfache Dibenzoylessigsäure-Derivate in Lösung die Diketoform (δ -Werte der jeweiligen CH-Signale im Bereich $6.2 - 6.9$ ppm) [4a, b, e].

Überraschenderweise liegt jedoch **3a** im Kristall ebenfalls als Diketo-Derivat vor, wie einer Kristallstrukturanalyse zu entnehmen ist (Abb. 1).

Die Problematik dieser Keto-Enol Tautomerie hochacylierter Verbindungen ist ein Teilaspekt genereller Befunde, wonach offenkettige β -Ketocarbonsäuren und deren Derivate in Lösung im allgemeinen in einem lösungsmittel- und substituentenabhängigen tautomeren Gleichgewicht mit den entsprechenden Enolen vorliegen [5,

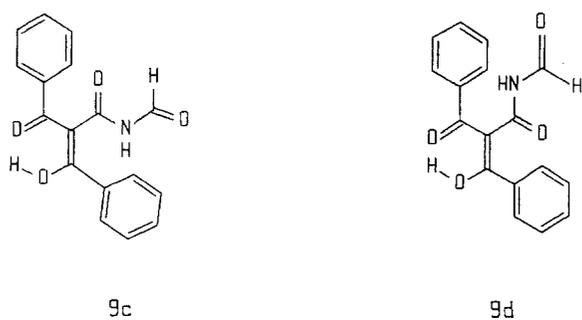
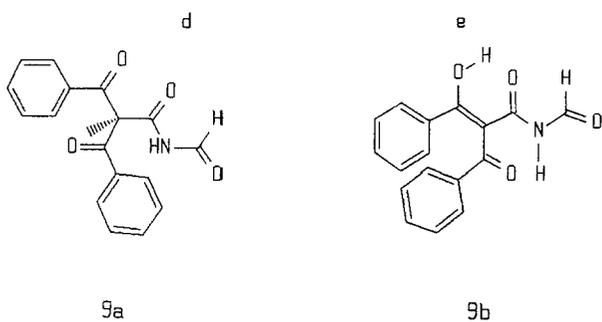
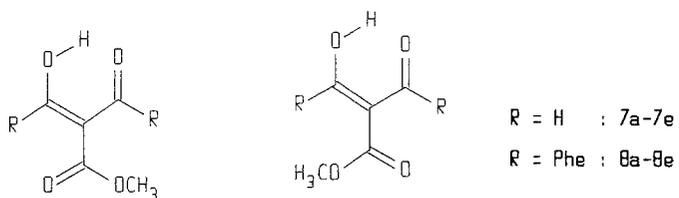
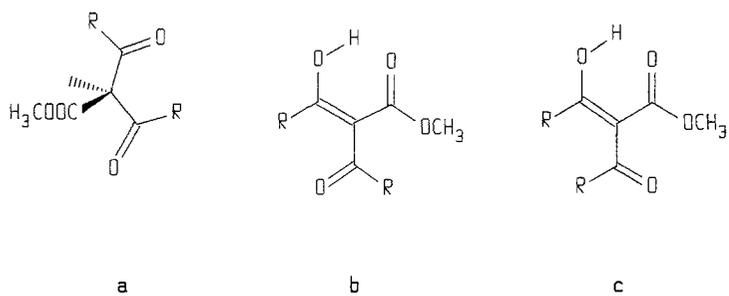
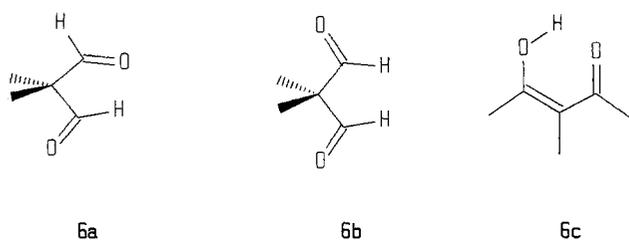
Abb. 1. Darstellung des Moleküls **3a** mit Atombezeichnung

7–9]. Im Festkörper kann dagegen lediglich eine Form – entweder Keto oder Enol – (letztere am häufigsten) gefunden werden [8–11]. So hatte eine Suche in der Cambridge Strukturdatenbank [12, 13] ergeben, daß unter 49 Verbindungen mit potentiell Triacyl-Strukturelement lediglich eine einzige – N,N,N',N',N'',N''-Hexacyclohexylmethantricarboxamid –, die zudem noch Fehlorderungen im Kristall enthält, tatsächlich als Tri keto-Tautomeres zu formulieren ist. Als Kriterium zur Unterscheidung zwischen Keto- und Enolform diente dabei die Winkelsumme der drei C-C-C Winkel um das zentrale Kohlenstoffatom. Abgesehen von der genannten Ausnahme, bei der diese ca. 325° beträgt, liegen diese in allen anderen Fällen bei dem für ein sp²-Kohlenstoff typischen Wert von ca. 360°. In der Verbindung **3b** beträgt die Winkelsumme 328.2° und somit ist das zentrale Kohlenstoffatom als sp³-hybridisiert anzusehen. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß kürzlich bei strukturell ähnlichen Verbindungen, wie z.B. 2-Acetyl-1,3-diphenylpropan-1,3-dion die Isolierung und spektroskopische

Tabelle 1. Berechnete (AM1 und PM3) Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] und Dipolmomente (Debye) der Verbindungen **6–9**^a

	AM1				PM3			
	SCF		CI=4		SCF		CI=4	
	ΔH_f	μ						
6a	-71.2	2.72	-71.4	2.72	-73.8	2.50	-73.9	2.50
6b	-70.7	1.45	-70.9	1.45	-73.9	2.40	-74.1	2.40
6c	-71.0	2.50	-76.7	2.48	-70.6	2.25	-75.9	2.30
7a	-149.2	2.12	-149.4	2.12	-150.6	1.76	-150.8	1.76
7b	-156.5	1.75	-159.3	1.77	-154.8	1.92	-157.4	1.93
7c	-151.4	2.18	-154.9	2.13	-151.7	1.80	-154.8	1.76
7d	-156.2	0.85	-159.1	0.87	-154.5	0.96	-157.2	0.98
7e	-156.4	2.66	-159.4	2.63	-154.5	2.29	-157.3	2.27
8a	-88.7	5.94	-91.0	5.99	-95.6	5.21	-97.6	5.25
8b	-90.4	2.53	-92.4	2.57	-96.5	1.91	-97.9	1.93
8c	-91.2	2.97	-93.0	3.01	-95.3	2.61	-97.2	2.65
8d	-90.1	2.25	-91.3	2.26	-95.2	2.17	-95.3	2.16
8e	-90.3	2.29	-91.6	2.30	-95.3	2.30	-95.8	2.29
9a	-79.5	2.55	-80.6	2.51	-88.7	1.52	-90.1	1.50
9b	-80.3	5.74	-81.7	5.77	-91.2	4.53	-92.5	4.56
9c	-77.7	1.39	-78.8	1.36	-91.1	0.88	-91.6	0.84
9d	-78.7	1.33	-79.9	1.31	-91.1	0.90	-91.8	0.86

^aAM1 - CI=4 Werte für **6a–6c** aus [16].

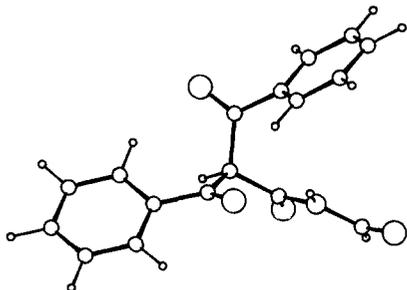
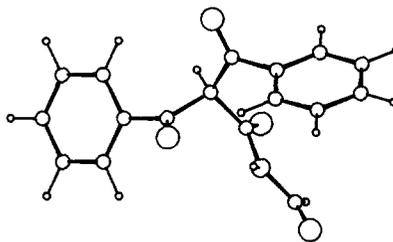
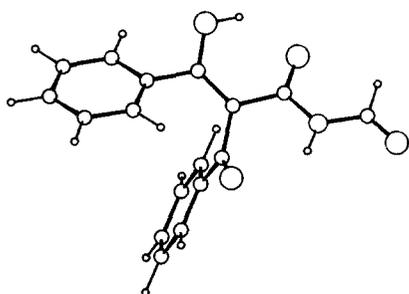
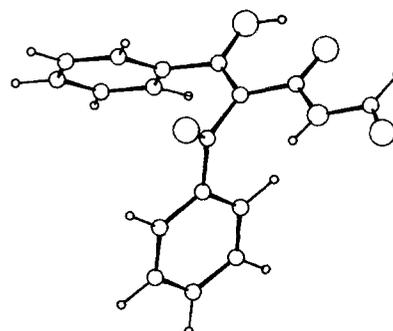
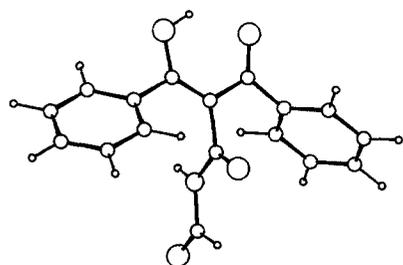
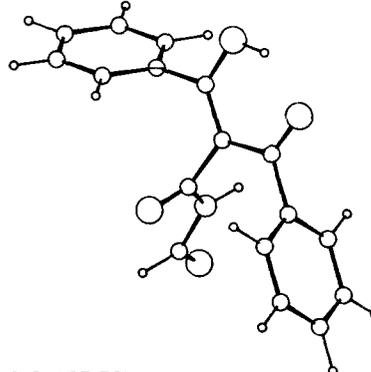
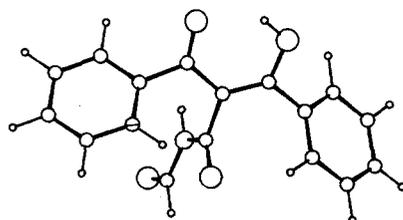
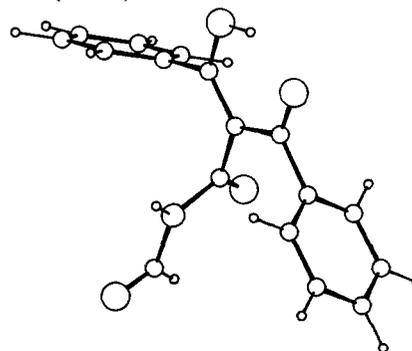


Schema 3

Charakterisierung durch Festkörper-NMR sowohl der reinen Triketo- als auch der Enolform gelang [11].

Um diese Problematik der unterschiedlichen Stabilität von Keto-Enoltautomeren bei di- bzw. triacylierten Kohlenstoffen näher zu untersuchen, sind semiempirische quantenchemische Berechnungen an einer Reihe von Modellverbindungen (**6–9**, zur Struktur siehe Schema 3) durchgeführt worden. Als Rechenverfahren dienten dabei die AM1 [14] und PM3 [15] Methode (vollständige Geometrieoptimierung ohne jegliche Restriktionen, PRECISE-Option). Die durch vollständige Geometrieoptimierung an **9a–9d** erhaltenen Strukturen zeigt Abb. 2. Wie von anderen Autoren bereits vorgeschlagen [16–18] wurden die Rechnungen sowohl auf SCF-Niveau als auch unter teilweiser Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mittels Konfigurationswechselwirkung zwischen den beiden höchsten besetzten und tiefsten virtuellen Orbitalen (CI=4) bei der SCF Geometrie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen (ΔH_f -Werte in kcal mol⁻¹ und Dipolmomente in Debye) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zwei Punkte sind an den Daten der Tabelle 1 besonders auffällig: sowohl bei dem Prototyp einer Keto-Enol-Tautomerie (Malondialdehyd **6a–6c**) als auch der Modellverbindung **7a–7e** bewirkt Berücksichtigung der Elektronenkorrelation im Vergleich zu SCF-Resultaten eine deutliche Erhöhung der Stabilität der Enolform gegenüber dem Keto-Tautomer. In völliger Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an β -Dicarbonylen [19] sollte daher in der Gasphase – auf die sich die Rechnungen beziehen – die Enolform deutlich bevorzugt sein. In krassem Gegensatz dazu führt Berücksichtigung der Elektronenkorrelation bei den Dibenzoylessigsäuremethylester-Tautomeren **8a–8e** zu einer deutlichen Verringerung der Energiedifferenz zwischen der Keto- und den Enolformen. Insbesondere liefert die PM3 Methode (die zur Beschreibung von Wasserstoffbrücken etwas zuverlässiger als AM1 zu sein scheint [16]) nahezu gleiche Energien für das Triketo-Tautomere **8a** und die günstigste der vier berücksichtigten Enolformen (**8b**, $\Delta\Delta H_f = 0.3$ kcal mol⁻¹, vgl. Tab. 1). Als zweites fällt das wesentlich höhere Dipolmoment von **8a** verglichen mit den Enol-Tautomeren **8b–8e** auf. Im Vergleich dazu sind sowohl bei **6** als auch bei der Modellverbindung **7** die Unterschiede in den Dipolmomenten zwischen Keto- und Enol-Tautomeren wesentlich geringer. Intermolekulare Wechselwirkungen sollten daher zu einer deutlichen Stabilisierung der Ketoform **8a** gegenüber den Enol-Tautomeren **8b–8e** führen. In Gegensatz dazu sollte auf Grund der berechneten Energieunterschiede bei Verbindung **9** (als Modell für **3** bzw. **4**) die Enolform energetisch offensichtlich begünstigt sein. Letztere ist zudem noch durch ein höheres Dipolmoment charakterisiert. In Lösung erwartet man daher in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden [4] für Dibenzoylessigsäureester ein Überwiegen der Triketoform, während acylierte Amide der Dibenzoylessigsäure (z.B. **4**) bevorzugt als Enole vorliegen sollten. Im Hinblick auf die vorher diskutierte Möglichkeit einer *E/Z*-Isomerie der Enolformen **3a, b** ergeben die Rechnungen allerdings – zumindest für die Modellverbindungen **8** und **9** – eine größere Stabilität der *Z*-Isomeren **8b, 9b** verglichen mit den *E*-Isomeren **8c, d** und **9c, d**.

9 a (AM1)**9 a (PM3)****9 b (AM1)****9 b (PM3)****9 c (AM1)****9 c (PM3)****9 d (AM1)****9 d (PM3)****Abb. 2.** Optimierte Strukturen (AM1 und PM3) der Modellverbindungen **9 a–d**

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106. IR-Spektren (KBr): Shimadzu Model 435 V-04, Perkin-Elmer 421. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 L, Varian XL 200 Gemini (*TMS* interner Standard); $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Varian XL 200 Gemini. Schmelzpunkte Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dibenzoylacet-*N*-carboxyalkylamide **3** [20]

1 g **1** und die jeweils moläquivalente Menge Urethan **2** werden in 40 ml trockenem Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert das Rohprodukt durch Anreiben in trockenem Ether. Zur Reinigung wird aus Ethanol bzw. *n*-Butanol umkristallisiert.

Dibenzoylessigsäure-*N*-carboxymethylamid (**3a**)

Ausb. 0.62 g (55%); Schmp. 160–161°C (Ethanol). IR: 3 220–3 140 (NH), 1 770 s (CO), 1690 s (breit, CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.72, 3.80 (s, 3 H), 7.0–7.9 (m, 10 H), 10.8 (s, 1 H). Ber. C 66.46, H 4.64, N 4.30; gef. C 66.47, H 4.57, N 4.29.

Dibenzoylessigsäure-*N*-carboxyethylamid (**3b**)

Ausb. 0.53 g (45%); Schmp. 154°C (Ethanol). IR: 3 250–3 190 (NH), 1 750 (s, CO), 1 700 (s, breit, CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25, 1.35 (t, 3 H); 4.15, 4.27 (qu, 2 H); 7.0–8.0 (m, 10 H); 11.0 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 198.2, 186.7, 170.9, 150.3, 140.0, 136.0, 104.4 (quartäre C), 62.5, 64.2 (CH_2), 14.3 (CH_3). Ber. C 67.25, H 5.01, N 4.14; gef. C 67.22, H 5.04, N 4.12.

Dibenzoylessigsäure-*N*-carboxyethyl-*N*-naphthylamid (**3c**)

Ausb. 0.4 g (25%); Schmp. 171–172°C (*n*-Butanol). IR: 1 740, 1 700, 1 680, 1 660 (s, CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (t, 3 H), 4.0 (qu, 2 H), 7.3–8.2 (m, 17 H). Ber. C 74.83, H 4.95, N 3.01; gef. C 74.78, H 5.14, N 2.96.

Dibenzoylessigsäure-*N*-carboxy-*n*-butyl-*N*-naphthylamid (**3d**)

Ausb. 0.43 g (25%); Schmp. 150°C (Ethanol). IR: 1 740, 1 715, 1 680 (s, CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.6 (t, 3 H), 0.8 (m, 2 H), 1.2 (m, 2 H), 3.9 (t, 2 H), 7.2–8.2 (m, 17 H). Ber. C 75.44, H 5.51, N 2.83; gef. C 75.36, H 5.44, N 2.80.

Dibenzoylessigsäure-*N*-carboxymethyl-*N*-naphthylamid (**3e**)

Ausb. 0.63 g (40%); Schmp. 161–162°C (Ethanol). IR: 1 740, 1 710, 1 680 (s, CO) cm^{-1} . Ber. C 74.49, H 4.68, N 3.10; gef. C 74.59, H 4.77, N 3.05.

Dibenzoylessigsäure-*N*-carboxyisopropyl-*N*-naphthylamid (**3f**)

Ausb. 0.33 g (20%); Schmp. 176–177°C. IR: 1 720, 1 700, 1 690, 1 660 (s, CO) cm^{-1} . Ber. C 75.14, H 5.25, N 2.92; gef. C 74.67, H 5.17, N 2.86.

Tabelle 2. Lageparameter der Atome in **3a**

Atom	x	y	z
O1	0.1607(2)	0.2857(2)	0.3018(2)
O3	0.3181(2)	0.1013(2)	0.2912(2)
O4	0.0276(2)	0.0991(2)	0.1079(2)
O6	0.3467(2)	0.0935(2)	0.0095(2)
O7	0.2622(2)	-0.0406(2)	-0.1018(2)
N5	0.1588(2)	0.0393(2)	0.0088(2)
C1	0.1288(3)	0.2741(2)	0.1861(3)
C2	0.1994(3)	0.2009(2)	0.1251(3)
C3	0.3147(3)	0.1747(2)	0.2244(3)
C4	0.1223(3)	0.1099(2)	0.0819(3)
C6	0.2653(3)	0.0377(2)	-0.0252(3)
C8	0.3724(3)	-0.0594(3)	-0.1377(4)
C11	0.0271(3)	0.3288(2)	0.1055(3)
C12	-0.0428(4)	0.3858(3)	0.1646(4)
C13	-0.1369(4)	0.4396(4)	0.0933(5)
C14	-0.1641(4)	0.4373(4)	-0.0392(5)
C15	-0.0964(4)	0.3817(4)	-0.0986(4)
C16	-0.0011(3)	0.3266(3)	-0.0268(3)
C31	0.4189(3)	0.2415(3)	0.2420(3)
C32	0.5162(3)	0.2257(3)	0.3444(4)
C33	0.6175(4)	0.2845(4)	0.3643(4)
C34	0.6206(4)	0.3605(4)	0.2798(4)
C35	0.5256(4)	0.3772(4)	0.1791(4)
C36	0.4236(4)	0.3182(3)	0.1573(4)

Dibenzoylessigsäure-N-carboxypentyl-N-naphthylamid (3g)

Ausb. 0.52 g (30%); Schmp. 146–147°C. IR: 1740, 1715, 1675 (s, CO) cm^{-1} . Ber. C 75.72, H 5.75, N 2.75; gef. C 75.84, H 5.75, N 2.76.

5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazin-2,4-dion (5) [4c, 6]

Man löst 1 g **3a** bzw. **3b** unter Erwärmen in 25 ml trockenem Toluol und gibt katalytische Mengen *p*-Tolylsulfonsäure zu. Dann wird 8 h am Rückfluß erhitzt, beim Abkühlen fällt das Rohprodukt an, das aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 0.33 g (35%) aus **3a**, 0.38 g (45%) aus **3b**. IR: 3200–3100 (NH), 1760, 1740 (s, breit, CO) cm^{-1} . Ber. C 69.62, H 3.75, N 4.78; gef. C 69.85, H 3.80, N 4.72.

Röntgenstrukturanalyse von 3a

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Einkristall mit den Abmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.11$ mm ausgewählt. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen folgte eindeutig die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Auf einem Vierkreisdiffraktometer GAD 4 (GuK α -Strahlung, Graphit-

monochromator) wurden anhand von 100 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel die Gitterkonstanten bestimmt [$a=1162.2(6)$, $b=1347.3(3)$, $c=1082.6(6)$ pm, $\beta=105.167(9)^\circ$, $V=1636.1 \cdot 10^6$ pm³]. Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte im Bereich bis $\Theta=65^\circ$ mit ω/Θ scan. Von 3079 gemessenen Reflexen verblieben nach den üblichen Korrekturen (Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorptionskorrektur) und der Mittelung 2268 Reflexe mit einer Intensität $I > 3 \cdot \sigma(I)$, die für die weiteren Rechnungen zugrunde gelegt wurden.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Bei einer Verfeinerung des Strukturmodells (ohne H-Atome) mit anisotropen Temperaturparametern konvergierte der R -Wert zu 0.065. Eine anschließende Differenzfouriersynthese zeigte die Lagen aller H-Atome, deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung zum endgültigen R -Wert $R=0.058$ und $R_w=0.059$ führte.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung findet sich in Form der Lageparameter der Atome in Tabelle 2, weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse in Literaturzitat [21]. Die Berechnungen wurden mit den Programmen SHELXS [22], MOLEN [23] und HIPAS [24] auf einer DEC MicroVAX 3500 durchgeführt. Das Programm SCHAKAL [25] diente zur graphischen Darstellung der Molekülstruktur.

Dank

Herrn Doz. Dr. Ch. Kratky, Institut für Physikalische Chemie, Karl-Franzens Universität Graz, wird für die Hilfe bei der CSD Struktursuche herzlich gedankt. Herrn Prof. Dr. J. Strähle, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen sei für die Ermöglichung der Röntgenstrukturanalyse von **3a** herzlich gedankt.

Literatur

- [1] 33. Mitt.: Kollenz G., Kappe O. C., Abd el Nabey H. (1991) *Heterocycles* **32**: 669
- [2] (a) Akcamur Y., Altural B., Saripinar E., Kollenz G., Kappe O., Peters K., Peters E. M., v. Schnering H. G. (1988) *J. Heterocycl. Chem.* **25**: 1419. (b) Altural B., Akcamur Y., Saripinar E., Yildirim I., Kollenz G. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 1015
- [3] Wentrup C., Winter H. W., Gross G., Netsch K. P., Kollenz G., Ott W., Biedermann A. G. (1984) *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**: 800
- [4] (a) Akcamur Y., Kollenz G. (1987) *Org. Prep. Proc. Int.* **19**: 52. (b) Akcamur Y., Penn G., Ziegler E., Sterk H., Kollenz G., Peters K., Peters E. M., v. Schnering H. G. (1986) *Monatsh. Chem.* **117**: 231. (c) Ziegler E., Kollenz G., Kriwetz G., Ott W. (1977) *Liebigs Ann. Chem.*: 1751. (d) Kollenz G., Ziegler E., Ott W., Kriwetz G. (1977) *Z. Naturforsch.* **32b**: 701. (e) Ziegler E., Kollenz G., Ott W. (1973) *Synthesis*: 679. (f) Kollenz G., Ziegler E., Ott W. (1973) *Org. Prep. Proc. Int.* **5**: 261. (g) Kollenz G., Igel H., Ziegler H. (1972) *Monatsh. Chem.* **103**: 450. (h) Ziegler E., Kollenz G., Igel H. (1971) *Monatsh. Chem.* **102**: 1769
- [5] Wengenroth H., Meier H. (1990) *Chem. Ber.* **123**: 1403
- [6] Hassner A., Rasmussen J. K. (1975) *J. Am. Chem. Soc.* **97**: 1451
- [7] Emsley J. (1984) *Struct. Bonding* **57**: 147
- [8] Bertz H. S., Dabbagh G. (1990) *J. Org. Chem.* **55**: 5161
- [9] Geraldos C. F. G. C., Bardos M. T., Maycock C. D., Silva M. I. (1990) *J. Mol. Struct.* **238**: 335
- [10] Gilli G., Bellucci F., Ferretti V., Bertolasi V. (1989) *J. Am. Chem. Soc.* **111**: 1023
- [11] Etter M. C., Reutzel S. M., Vojta G. M. (1990) *J. Mol. Struct.* **237**: 165
- [12] Allen F. H., Bellard S. A., Brice M. D., Cartwright B. A., Doubleday A., Higgs H., Hummelink T., Hummelink-Peters B. G., Kennard O., Motherwell W. D. S., Rodgers J. R., Watson D. G. (1979) *Acta Crystallogr.* **B35**: 2331
- [13] Allen F. H., Kennard O., Taylor R. (1983) *Acc. Chem. Res.* **16**: 146
- [14] Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. (1985) *J. Am. Chem. Soc.* **107**: 3902. QCPE program no. 506

- [15] Stewart J. J. P. (1989) J. Comput. Chem. **10**: 209, 221
- [16] Buemi G., Gandolfo C. (1989) J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **85**: 215
- [17] Buemi G. (1990) J. Mol. Struct. (Theochem) **208**: 253
- [18] Buemi G. (1990) J. Chem. Soc., Faraday Trans. **86**: 2813
- [19] Maksic Z. B., Eckert-Maksic M., Kovacek D. (1989) Croat. Chem. Acta **62**: 623 und darin zitierte Literatur
- [20] Die Namen beziehen sich auf die jeweilige Diketoform
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55348, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden
- [22] Sheldrick G. M., Programm SHELXS zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, BRD
- [23] ENRAF-NONIUS, Delft (1990). Molecular Structure Solution Package MolEN, test version
- [24] Hiller W., Programm HIPAS, Universität Tübingen, BRD
- [25] Keller E., Programm SCHAKAL, Universität Freiburg, BRD

Eingegangen 28. Mai 1991. Angenommen 28. Juni 1991