Orthoamide, LXII [1]. – Mikrowellen-unterstützte Formylierung schwach CH_2-acider Verbindungen mit dem Bredereck-Simchen Reagenz – Umwandlung der Kondensationsprodukte in Heteroaromaten

Orthoamides, LXII [1]. – Microwave Assisted Formylation of Weak CH_2-Acidic Compounds with the Bredereck-Simchen Reagent – Preparation of Heteroaromatic Compounds from the Condensation Products

Willi Kantlehner[a,b], Gerhard Simchen[b], Jochen Mezger[a], Edmont V. Stoyanov[a], Ralf Kreß[b], Wolfgang Frey[b] und Björn Sievers[a]

[a] Fachbereich Chemie/Organische Chemie, Fachhochschule Aalen, Beethovenstr. 1, D-73430 Aalen
[b] Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Kantlehner. Fax: +49(0)7361-576250.
E-mail: willi.kantlehner@fh-aalen.de

Z. Naturforsch. **60b,** 231 – 241 (2005); eingegangen am 22. Juli 2004

Herrn Professor Dr. Heinz-Günter Viehe zum 75. Geburtstag gewidmet

The diformylation of the dinitriles **4** and diesters **7** with the Bredereck-Simchen reagent $HC[N(CH_3)_2]_2[OC(CH_3)_3]$ (**1**) under microwave irradiation give the bis-enamines **6** and **8** with dramatically reduced reaction times and improved yields compared to conventional heating. The condensation products formed can be easily converted to bis-pyrazole and bis-isoxazole derivatives **13** and **20**, respectively. Methyl anthranilate reacts on prolonged heating with the orthoamide **21** to give ketene aminal **23** in low yield (8 %). Under microwave irradiation the same reagents lead to a mixture of **23** (14 %) and dihydropyrane **24** (28 %).

Key words: Bredereck-Simchen Reagent, Microwaves, Condensation Reactions, CH_2-Acidic and Heteroaromatic Compounds

Einleitung

Mikrowellen werden in den verschiedensten Bereichen der organischen Synthesechemie angewendet [2]. Die gegenwärtig immer noch ansteigende Anzahl von Original- und Übersichtsarbeiten lässt vermuten, dass sich Mikrowellen-unterstützte Syntheseverfahren in der präparativen Organischen Chemie dauerhaft etablieren werden. Obwohl inzwischen eine Vielzahl von Reaktionen bekannt sind, die – im Vergleich zur konventionellen Reaktionsführung – durch Mikrowellenbestrahlung deutlich beschleunigt werden, wird die Wirkungsweise der Mikrowellen kontrovers diskutiert [2a, b, 3, 4]. Besonders umstritten ist die Frage, ob es spezifische Mikrowelleneinflüsse gibt [2 – 4]. Die Beurteilung solcher Fragen verlangt vor allem, dass bei den Reaktionen exakt reproduzierbare, sorgfältig kontrollierte Reaktionsbedingungen eingehalten werden [5].

Bei Mikrowellenbestrahlung soll es durch den gebündelten, hohen Energieeintrag möglich sein, im Reaktionsgemisch lokale Überhitzungen – sogenannte „hot spots“ – herbeizuführen, so dass in Lösungsmitteln „örtlich“ kurzzeitig Reaktionstemperaturen auftreten können, die weit über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen.

Tab. 1. K_a-Werte bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. [°C]	H_3BO_3 $K_a \cdot 10^{10}$	H_2CO_3 (1. Stufe) $K_a \cdot 10^7$	Phenolsulfonsäure $K_a \cdot 10^{10}$
0	–	2.64	4.45
10	4.17	3.44	6.03
20	5.26	4.16	7.85
30	6.34	4.71	9.89
40	7.38	5.04	12.00
50	8.32	5.19	14.16

Nun ist bekannt, dass die Acidität von Säuren (pK_a-Wert) temperaturabhängig ist. Bei Carbonsäuren wie Ameisen- oder Essigsäure steigen die K_a-Werte (in Wasser) im Temperaturbereich von 0 – 25 °C um *ca.* 10 % an, nehmen dann aber ab und haben bei 50 °C ungefähr den ursprünglichen Wert (wie bei 0 °C)

0932–0776 / 05 / 0200–0231 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

erreicht. Bei schwächeren Säuren wie Borsäure oder Kohlensäure (1. Dissoziationsstufe) oder auch Phenolsulfonsäure (2. Stufe) nehmen in Wasser die K_a-Werte mit steigender Temperatur fortlaufend zu. In der folgenden Tabelle sind die K_a-Werte der genannten Säuren bei verschiedenen Temperaturen angegeben [6]. Offenbar gibt es also auch schwache Säuren, deren Acidität sich mehr als verdoppelt, wenn die Temperatur nur um 50 °C zunimmt.

Beim Wasser nimmt das Ionenprodukt mit steigender Temperatur stetig zu, wobei der Wert bei 60 °C ($9.61 \cdot 10^{-14}$) 84 mal größer ist als der Wert bei 0 °C ($0.114 \cdot 10^{-14}$) [7]. Für höhere Temperaturen existieren Abschätzungen für die zugehörigen Werte des Ionenprodukts. Es ist bei 100 °C schon beinahe 500, bei 200 °C nahezu 3500 und bei 300 °C fast 5300 mal höher als bei 0 °C [7]. Durch hohe Temperaturen kann aber auch die Acidität von sehr starken Säuren wesentlich gesteigert werden. So erreicht konz. Schwefelsäure bei Temperaturen über 300 °C die Qualität einer Supersäure, wie an Hand von Protonierungsversuchen an Methan nachgewiesen wurde [8].

Streng genommen muss bei Reaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Deprotonierung einer XH-Bindung – in diesem speziellen Zusammenhang eine CH-Bindung – ist, die kinetische und nicht die thermodynamische Acidität der Säure betrachtet werden. Der Einfluss, den die Temperatur auf die K_a-Werte nimmt, ist für eine Reihe von Verbindungen untersucht worden, dagegen fehlen entsprechende Angaben zur Temperaturabhängigkeit der kinetischen Acidität. Die pK_a-Werte von CH-Säuren wurden ermittelt, indem die Geschwindigkeit ihrer Deprotonierung mit Hilfe starker Basen gemessen wurde. Unter der Annahme der Gültigkeit des Brönstedt'schen Katalysegesetzes (einer linear freien Energiebeziehung) wurde aus den Geschwindigkeitskonstanten auf die Gleichgewichtskonstanten (K_a-Werte) geschlossen [9].

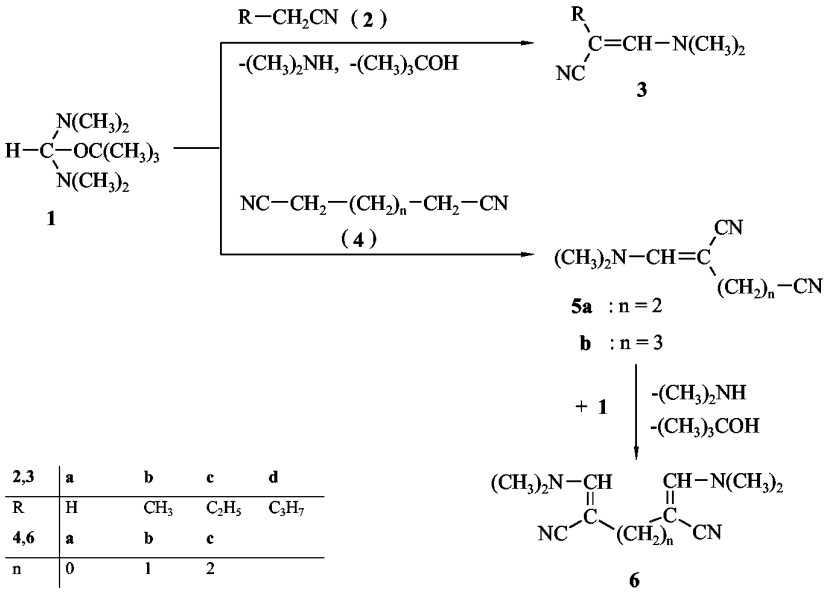
Unterstellt man, dass bei CH_2-aciden Verbindungen Temperaturerhöhungen ähnliche Steigerungen der kinetischen und thermodynamischen Acidität bewirken wie bei OH-aciden Verbindungen, so sollten Reaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt in einer Deprotonierung besteht, mit steigender Temperatur schneller verlaufen. Diese an sich triviale Aussage wird durch die Erfahrung bestätigt, wonach z. B. die Kondensationsreaktionen von Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure – speziell die des Bredereck-Simchen Reagenzes **1** – mit sehr schwach CH_2-aciden Verbindungen nur noch bei der Siedetemperatur des Reagenzes bzw. Siedetemperatur des Substrates – sofern dieses etwas tiefer siedet als das Orthoamid-Derivat – möglich sind.

Reaktionen, die unter solchen Bedingungen nur langsam verlaufen, sollten bei Mikrowellen-induzierter Reaktionsführung beschleunigt werden, wenn kurzfristige, lokale Überhitzungen für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sind. Allerdings sind nur wenige, zudem auf rein präparative Fragen gerichtete Mikrowellen-induzierte Kondensationsreaktionen von Orthoamid-Derivaten bekannt. So wurden z. B. β-Dicarbonylverbindungen, *N,N*-Dimethylformamidacetal und Hydrazin-Derivate bzw. Amidine unter Mikrowellenbestrahlung zu Heteroaromaten umgesetzt [10a, b].

Ergebnisse

Die Formylierung von Alkannitrilen **2a – d** mit Bredereck-Simchen-Reagenzien [Bis(dimethylamino) alkoxy-methanen] gelingt durch längeres Rückflusserhitzen (~ 20 – 24 h) [11] eines äquimolaren Gemisches in Substanz oder in *N,N*-Dimethylformamid [12] (Schema 1). Das Enamin **3a** entsteht auch beim Erhitzen von Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamiddimethylacetal und Pyrrolidin [12]. Die zu Enaminen **5** führende Monoformylierung von längerkettigen Dinitrilen **4** wie z. B. Glutarsäuredinitril (**4b**), Adipinsäuredinitril (**4c**) und höherer Homologer ist mit dem Bredereck-Simchen-Reagenz ebenfalls möglich. Dazu müssen die Komponenten 8 – 18 h bei 120 – 140 °C umgesetzt werden, wobei das abgespaltene Dimethylamin entweicht und der gebildete Alkohol mittels einer Destillationskolonne entfernt wird [13]. Außerordentlich langwierig gestaltet sich die Diformylierung der Nitrile **4b,c** mit **1**. Um die Diendiamine **6b,c** aus den Dintirilen **4b,c** und **1** mit Ausbeuten zwischen 40 und 60 % zu erhalten, sind Reaktionszeiten von 72 h bei Reaktionstemperaturen von 120 °C erforderlich, dagegen gelingt die Diformylierung von **4a** mit **1** unter vergleichsweise milden Bedingungen (0.5 h, 65 °C) [13].

Wir untersuchten daher, ob die Diformylierungen der Dinitrile **4b,c** Mikrowellen-unterstützt schneller verlaufen. Dazu wurde zunächst ein Versuchsaufbau gewählt, der dem der konventionellen Versuchsdurchführung entspricht, d. h. in dem Mikrowellen-Reaktor befindet sich ein Destillationskolben mit einem aufgesetzten Steigrohr, das aus dem „Bestrahlungsraum" führt und eine *ca.* 30 cm lange Vigreux-



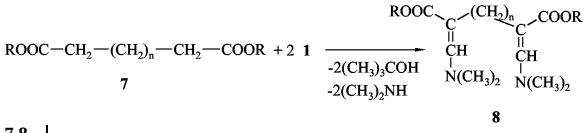
2,3	a	b	c	d
R	H	CH_3	C_2H_5	C_3H_7
4,6	**a**	**b**	**c**	
n	0	1	2	

Schema 1.

Kolonne trägt. Der Claisenaufsatz und die Vorlage sind ebenfalls außerhalb des Ofens untergebracht. Es wurde nun mit der Mikrowelleneinheit so eingestrahlt, dass Dimethylamin entwich und der gebildete *tert*-Butylalkohol über die Kolonne kontinuierlich abdestillierte. Bei den ersten orientierenden Versuchen wurden ohne Temperaturkontrolle 0.2 mol der Dinitrile **4b,c** mit je 0.6 mol *tert*-Butylaminalester zunächst 3 – 5 min mit einer Leistung von 300 Watt und anschließend noch 45 min mit 170 Watt bestrahlt.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten und ein zu starkes Überhitzen der Ansätze zu vermeiden, wurde in einem zweiten Versuch mit Hilfe eines IR-Sensors die Temperatur gemessen und durch ein Heizprogramm des Mikrowellenofens gesteuert, wobei eine maximale Leistung von 300 Watt vorgegeben wurde.

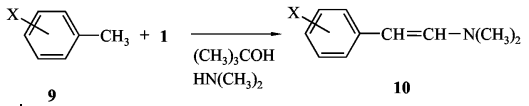
Beide Verfahren lieferten die Verbindungen **6b,c** schon im ersten Versuch mit Ausbeuten zwischen 56 und 60 %. Während sich bei der früher beschriebenen rein thermischen Verfahrensvariante die Reaktionsprodukte **6** nicht immer einfach aus den teilweise verharzten Ansätzen gewinnen lassen, bereitet die Isolierung und Reinigung der Mikrowellen-unterstützt hergestellten Diendiamine **6b,c** keine Schwierigkeiten. Die Reaktionsprodukte kristallisieren nämlich nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile beim Stehen bei 5 °C aus und können durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden.



7,8		
a	n = 0	R = C_2H_5
b	n = 2	R = C_2H_5
c	n = 2	R = CH_3
d	n = 3	R = C_2H_5

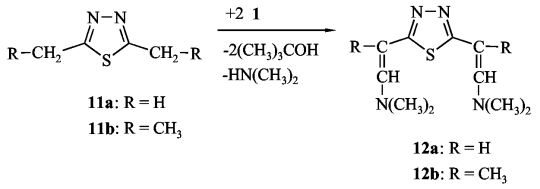
Schema 2.

Es ist nicht überraschend, dass bei Dicarbonsäureestern ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei den entsprechenden Dicarbonsäurenitrilen. So konnte aus Bernsteinsäurediethylester (**7a**) durch 5-stündiges Erhitzen mit **1** auf 160 °C [14] bzw. durch 4-stündiges Erhitzen auf 170 °C unter Abdestillieren des gebildeten *tert*-Butylalkohols [15] der Bis(enamino)dicarbonsäureester **8a** mit 63 % bzw. 56 % Ausbeute erhalten werden (Schema 2). Dagegen liefert die Umsetzung von Adipinsäurediethylester (**7b**) mit **1** (4 h, 170 °C unter Abdestillieren des abgespaltenen *tert*-Butylalkohols) den entsprechenden Bis(enamino)dicarbonsäureester **8b** nur noch mit einer Ausbeute von 16 % [16]. Setzt man dagegen Adipinsäuredimethylester (**7c**) mit **1** unter Mikrowellenbestrahlung (150 °C, max. 300 Watt) um, so erhält man bereits nach 1 h mit 62 % Ausbeute das Kondensationsprodukt **8c**. Dass auch höhere Homologe der Dicarbonsäurediester mit akzeptablen Ausbeuten in relativ kurzer Zeit – im Vergleich zu konventionellen Methode – durch Erhitzen im Mikrowellenfeld difor-



9,10	a	b	c	d
X	2-CN	4-CN	4-$COOCH_3$	4-$COOC_2H_5$

Schema 3.

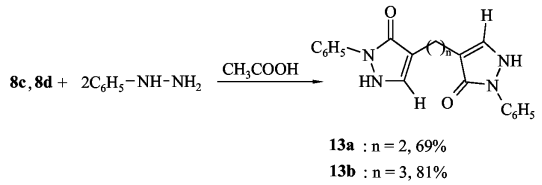


Schema 4.

myliert werden können, zeigt die Umsetzung des Pimelinsäurediethylesters (**7d**) mit **1**. Durch die Bestrahlung mit einer Leistung von max. 400 Watt erhält man nach 1 h den entsprechenden diformylierten Dicarbonsäurediester **8d** mit 41 % Ausbeute.

Vor geraumer Zeit wurde versucht, das Phenylogieprinzip mit Hilfe der Orthoamid-Chemie zu untermauern. Dabei wurde u. a. festgestellt, dass die Methylgruppen von *o*- bzw. *p*-Tolylnitril **9a** bzw. **9b** (Schema 3) beim Erhitzen mit **1** auf 160 °C und Abdestillieren von *tert*-Butanol mit akzeptablen Ausbeuten (55 bzw. 44 %) formyliert werden (Bildung von **10a**, **10b**), wogegen bei der analogen Umsetzung mit *p*-Tolylsäuremethylester **9c** das entsprechende Enamin nur noch mit einer Ausbeute von ca. 6 % erhalten wurde [17a]. Unter Mikrowellenbestrahlung gelang die Formylierung des *p*-Tolylsäureethylester **9d** schon im ersten Versuch mit einer Ausbeute von immerhin 38 %.

Vor geraumer Zeit berichteten wir über die Monoformylierung von 2,5-Dimethyl- bzw. 2,5-Diethyl-1,3,4-thiadiazol (**11a**) bzw. (**11b**) durch das Orthoamid-Derivat **1** [18] (Schema 4). Wesentlich langwieriger verläuft die Diformylierung von **11a** mit **1**. Der Versuch, **11b** mit **1** zweifach zu formylieren, schlug unter den seinerzeit angewendeten Bedingungen fehl. Wir haben deshalb die Thiadiazole **11a** und **11b** unter Mikrowellenbestrahlung mit



Schema 5.

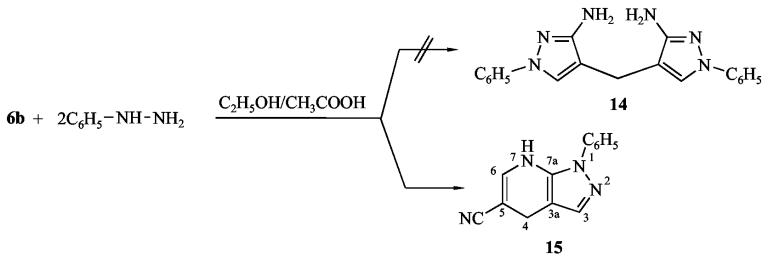
überschüssigem **1** umgesetzt. Dabei erhielten wir aus **11a** und **1** nach einer Reaktionszeit von 0,75 h das Bis(enamin) **12a** mit 72 % Ausbeute. Die temperaturkontrollierte Umsetzung (145 °C, 75 min) von **11b** mit **1** lieferte das reine Bis(enamin) **12b** mit immerhin 35 % Ausbeute.

Aus dem Enamin **3a** wurden Pyrrole [19], 2-Pyridone [12], Pyridine [12], Benzodioxole [20], Benzopyrane [21], Pyrimidone [22] und Pyridopyrimidine [23] hergestellt. Wir untersuchten daher exemplarisch, ob sich auch die Diendiamine **8** als Heterocyclenbausteine eignen. Durch Variation der Kettenlänge in **6** und **8** sollte es prinzipiell möglich sein, zwei heterocyclische Strukturen in einem Molekül in gewissem Abstand (abhängig von *n*, Schema 5) voneinander einzubauen. Dazu wurden **8c** und **8d** in Methanol bzw. Ethanol in Gegenwart von Essigsäure mit Phenylhydrazin im Stoffmengenverhältnis 1:2 umgesetzt. Wie erhofft, erhielten wir die Bis(pyrazol)-Derivate **13a** bzw. **13b**.

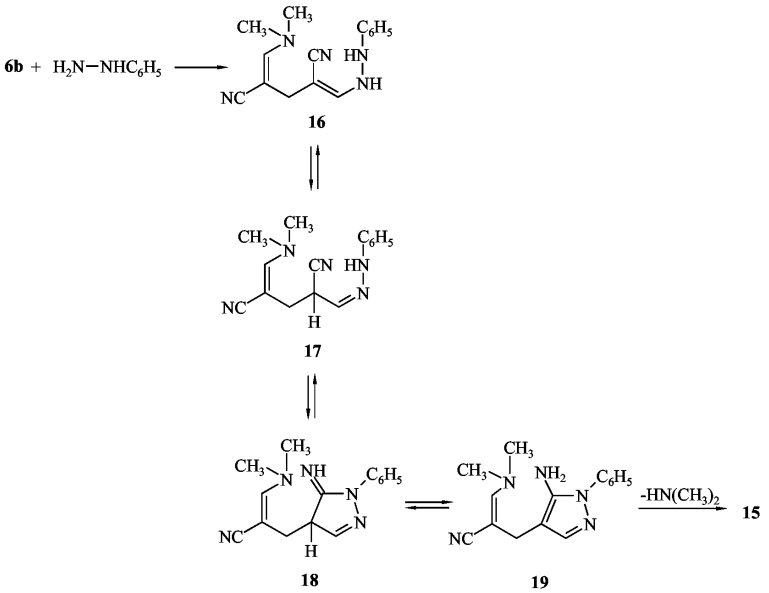
Die analoge Umsetzung des diformylierten Dinitrils **6b** mit Phenylhydrazin lieferte überraschenderweise nicht das erwartete Methylendipyrazol **14**, sondern 1-Phenyl-4,7-dihydropyrazolo[3,4-*b*]pyridin-5-carbonitril (oder 5-Cyan-1-phenyl-4,7-dihydro-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin) (**15**) (Schema 6).

Die Konstitution der Verbindung wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. In Abb. 1 findet sich ein Stereobild von **15**.

Das Entstehen von **15** kann folgendermaßen erklärt werden (Schema 7). Das Phenylhydrazin substituiert in **6b** eine Dimethylaminogruppe, wobei das Hydrazin-Derivat **16** entsteht, das im Gleichgewicht mit dem Tautomeren **17** vorliegen dürfte. Die Addition des



Schema 6.



Schema 7.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen in **15**.

Bindung	Abstand [Å] (Standard-abweichungen)	Bindung	Abstand [Å] (Standard-abweichungen)
N(1)-N(2)	1.377 (3)	C(5)-C(6)	1.340 (4)
N(2)-C(3)	1.337 (4)	C(6)-N(7)	1.384 (3)
C(3)-C(3a)	1.397 (4)	N(7)-C(7a)	1.382 (3)
C(3a)-C(4)	1.500 (3)	C(7a)-N(1)	1.353 (3)
C(4)-C(5)	1.510 (4)	C(7a)-C(3a)	1.377 (3)

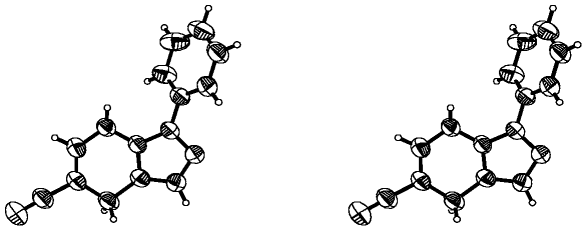
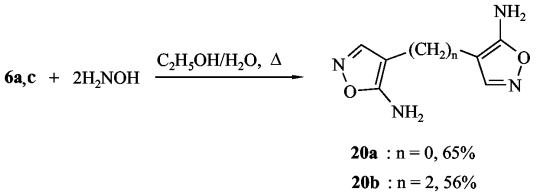


Abb. 1. Stereobild (ORTEP-Plot) von 1-Phenyl-4,7-dihydro-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-5- carbonitril (**15**).

Stickstoffs der 2-Phenylhydrazonogruppe an die benachbarte Nitrilgruppe führt zu dem Dihydropyrazol **18**, das zum Aminopyrazol **19** tautomerisiert. Die Substitution der Dimethylaminogruppe in **19** durch die Aminogruppe des Pyrazolrings führt zur Bildung von **15**.

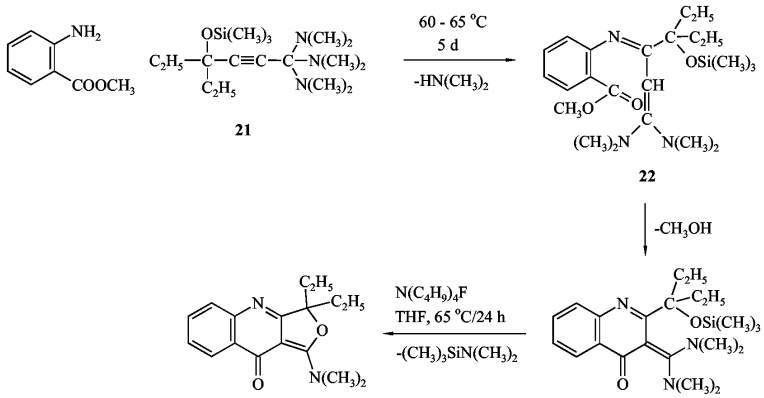
Dagegen lieferte die Umsetzung der Bis-enaminonitrile **6a,c** mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol/Wasser die erwarteten Bis(isoxazol)-Derivate **20a,b** (Schema 8).



Schema 8.

Kürzlich haben wir die Synthese des Orthoamids **21** beschrieben [24]. Wird **21** mit Anthranilsäuremethylester 5 Tage in siedendem Tetrahydrofuran erhitzt, so erhält man mit mäßiger Ausbeute (8 %) das Ketenaminal **23** (Schema 9). Wir nehmen an, dass der Anthranilsäureester wie CH_2-acide Verbindungen von dem Orthoamid **21** zunächst an der aciden Aminogruppe angegriffen wird. Die benachbarte Esterfunktion acyliert das primär gebildete Ketenaminal **22** in α-Stellung zur Bis(dimethylamino)methylen-Gruppe, wobei das exocyclische Ketenaminal **23** entsteht. Wie wir jetzt fanden, cyclisiert das Ketenaminal **23** beim 24-stdg. Erhitzen mit Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran zum Dihydrofuran **24**.

Wird aber Anthranilsäuremethylester mit dem Orthoamid **21** ohne Lösungsmittel im Mikrowellenreaktor umgesetzt, so erhält man bereits nach 13 Minuten ein Gemisch aus **23** und **24**, aus dem sich reines **24** mit 28 % Ausbeute und reines **23** mit 14 % Ausbeute gewinnen lässt. Um die Konstitution der Verbindungen **23** und **24** zu sichern, wurden Kristallstrukturanalysen



Schema 9.

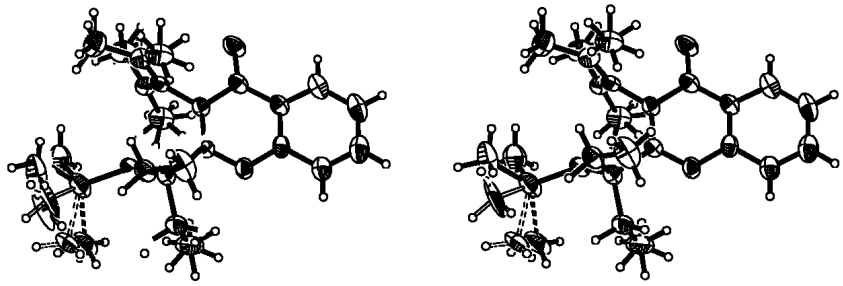


Abb. 2. Stereobild (ORTEP-Plot) von 3-[Bis(dimethylamino)methylenyl]-2-(1-ethyl-1-tri-methylsilyloxy-propyl)-3*H*-chinolin-4-on (**23**).

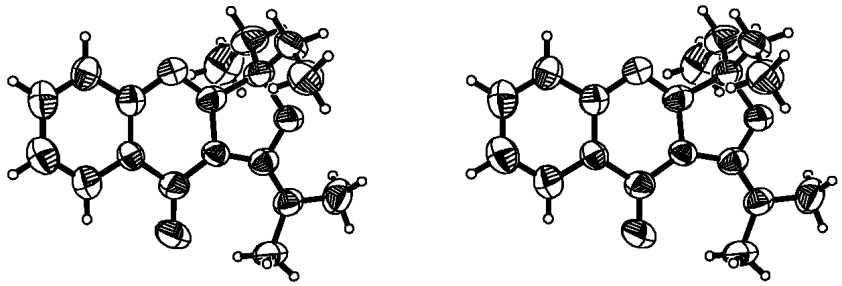


Abb. 3. Stereobild (ORTEP-Plot) von 1-Dimethylamino-3,3-diethyl-3*H*-furo[3,4-*b*]chinolin-9-on (**24**).

durchgeführt. In den Abb. 2 und 3 finden sich Stereobilder von **23** und **24**, die Größe der Schwingungsellipsoide repräsentiert jeweils eine 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die experimentellen Befunde sind im Einklang mit der eingangs ausgesprochenen Vermutung, wonach die kinetische Acidität von CH-Säuren im Mikrowellenfeld durch lokale Überhitzung in „hot spots“ erheblich gesteigert wird. Infolgedessen verlaufen Kondensationen von CH-Säuren mit dem Bredereck-Simchen Reagenz unter solchen Bedingungen wesentlich schneller als bei herkömmlicher Reaktionsführung.

Über weitere Mikrowellen-unterstützte Reaktionen von Orthoamid-Derivaten werden wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil

Die Mikrowellen-unterstützten Reaktionen wurden in einem Mikrowellengerät des Typs ETHOS 1600 von der Firma MLS GmbH, Leutkirch, durchgeführt.

Methode A: Allgemeine Vorschrift

In einem 250 ml Einhalskolben mit Steigrohr, 30 cm Vigreux-Kolonne und Claisenaufsatz mit Vorlage werden 0.2 mol des entsprechenden Dicarbonsäuredinitrils **4** bzw. des Thiadiazols **11** und 0.6 mol *tert*-Butylaminalester **1** unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss durch Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Bei einer Leistung von 300 Watt beginnt *tert*-Butylalkohol innerhalb von 3 bis 5 min zu destillieren. Anschließend wird die Leistung auf 170 Watt reduziert und die Umsetzung 45 min fortgeführt bis kein *tert*-

Butylalkohol mehr übergeht. Nach dem Abkühlen werden im Ölpumpenvakuum flüchtige Bestandteile entfernt. Der über Nacht durch Lagerung bei 5 °C fest gewordene Rückstand wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen, umkristallisiert und getrocknet.

Methode B: Allgemeine Vorschrift

In einem 250 ml Zweihalskolben mit IR-Temperatursensor (ATC-FO-System), Steigrohr, 30 cm Vigreux-Kolonne und Claisenaufsatz mit Vorlage werden 0.2 mol des entsprechenden Dicarbonsäuredinitrils **4** bzw. des Thiadiazols **11b** und 0.6 mol *tert*-Butylaminalester **1** unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss durch Mikrowellenbestrahlung erhitzt, wobei das Heizprogramm (max. 300 Watt) des Mikrowellenreaktors so gewählt wird, dass innerhalb von 3 min eine Temperatur von 110 °C erreicht wird und anschließend schrittweise innerhalb von 45 min eine Temperaturerhöhung von 110 bis 160 °C erfolgt (etwa 5 °C pro 5 min), wobei Dimethylamin entweicht und *tert*-Butylalkohol abdestilliert. Nach dem Abkühlen werden im Ölpumpenvakuum flüchtige Bestandteile entfernt. Der über Nacht durch Lagerung bei 5 °C fest gewordene Rückstand wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen, umkristallisiert und getrocknet.

*2,4-Bis(dimethylaminomethylen)glutarsäuredinitril (**6b**)*

Nach der Methode A werden 18.8 g (0.200 mol) Glutarsäuredinitril (**4b**) und 104.4 g (0.600 mol) *tert*-Butylaminalester umgesetzt. Ausbeute: 24.1 g (59 %), Schmp. 181 – 182 °C (EE/Isopropylalkohol 1:1) (Lit. [13]: Schmp. 181 – 182 °C (EE/Isopropylalkohol 1:1)).

Nach der Methode B werden 18.8 g (0.2 mol) Glutarsäuredinitril (**4b**) und 104.4 g (0.6 mol) Aminalester umgesetzt. Ausbeute: 24.5 g (60 %), Schmp. 181 – 182 °C (EE/Isopropylalkohol 1:1) (Lit. [13]: Schmp. 181 – 182 °C (EE/Isopropylalkohol 1:1)).

*2,5-Bis(dimethylaminomethylen)adipinsäuredinitril (**6c**)*

Nach der Methode A werden 21.6 g (0.200 mol) Adipinsäuredinitril (**4c**) und 104.4 g (0.600 mol) Aminalester umgesetzt. Ausbeute: 24.5 g (56 %), Schmp. 138 °C (EtOH) (Lit. [13]: Schmp. 139 °C).

Nach der Methode B werden 21.6 g (0.200 mol) Adipinsäuredinitril (**4c**) und 104.4 g (0.600 mol) Aminalester umgesetzt. Ausbeute: 25.3 g (58 %), Schmp. 138 °C (EtOH) (Lit. [13]: Schmp. 139 °C).

*2,5-Bis(dimethylaminomethylen)adipinsäuredimethylester (**8c**)*

17.40 g (0.100 mol) Adipinsäuredimethylester (**7c**) und 52.2 g (0.300 mol) **1** werden in der bei Methode A bzw. B beschriebenen Apparatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit einer Mikrowellenleistung von 170 bis 300 Watt so bestrahlt, dass innerhalb von 3 min eine Temperatur von 150 °C erreicht wird. Diese Temperatur wird 60 min gehalten, wobei Dimethylamin entweicht und *tert*-Butylalkohol abdestilliert. Aus der noch warmen Lösung kristallisiert **8c** aus. Zur vollständigen Kristallisation lässt man über Nacht bei RT stehen. Der festgebackene Rückstand wird in 200 ml Diethylether digeriert, abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. **8c** wird in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 17.5 g (62 %); Schmp. 147 °C. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2941, 2906, 2800 (CH), 1674 (C=O), 1580, 1423, 1402, 1299 cm^{-1}. – ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.46$ (s, 4H, CH_2), 3.12 (s, 12H, NMe_2), 3.63 (s, 6H, OMe), 7.34 (s, 2H, -CH=). – ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 27.38$ (CH_2), 43.07 (NMe_2), 50.65 (OMe), 96.37 (*C*=CH-NMe_2), 149.24 (-CH=), 171.52 (-*C*O_2Me). – $C_{14}H_{24}N_2O_4$ (284.36): ber. C 59.40, H 8.51, N 9.85; gef. C 59.12, H 8.52, N 9.91.

*2,6-Bis(dimethylaminomethylen)pimelinsäurediethylester (**8d**)*

21.63 g (0.100 mol) Pimelinsäuredimethylester (**7d**) und 52.2 g (0.300 mol) **1** werden in der bei Methode A bzw. B beschriebenen Apparatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit einer Mikrowellenleistung von max. 400 Watt so bestrahlt, dass innerhalb von 10 min eine Temperatur von 160 °C erreicht wird. Diese Temperatur wird 40 min gehalten. Damit der *tert*-Butylalkohol vollständig abdestilliert wird die Temperatur auf 165 °C erhöht (innerhalb von 2 min) und 10 min gehalten. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der noch flüssige Ansatz mit 10 ml Diethylether versetzt und bei +5 °C gelagert. Der über Nacht ausgefallene Kristallkuchen wird abfiltriert, zerstoßen, mit 50 ml Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 13.3 g (41 %); Schmp. 58 °C. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2982, 2931, 2896 (CH), 1682 (C=O), 1591, 1440, 1362, 1305 cm^{-1}. – ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 1.42 – 1.61 (m, 2H, -CH_2-CH_2-CH_2-), 2.35 – 2.42 (m, 4H, 3-H_2, 5-H_2), 3.01 (s, 12H, NMe_2), 4.10 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 7.29 (s, 2H, =C*H*-NMe_2). – ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.46$ (OCH_2CH_3), 25.09, 34.23 (CH_2), 42.99 (NMe_2), 59.16 (OCH_2CH_3), 97.70 (C-2, C-6), 148.56 (=*C*H-NMe_2), 170.94 (*C*O_2Et). – $C_{17}H_{30}N_2O_4$ (326.43): ber. C 62.55, H 9.26, N 8.58; gef. C 62.59, H 9.07, N 8.56.

*4-(2-Dimethylaminovinyl)-benzoesäureethylester (**10d**)*

16.42 g (0.100 mol) 4-Methyl-benzoesäureethylester (**9d**) und 34.80 g (0.200 mol) **1** werden in der bei Methode A bzw. B beschriebenen Apparatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit einer Mikrowellenleistung von max. 400 Watt so bestrahlt, dass innerhalb von 10 min eine Tem-

peratur von 155 °C erreicht wird. Diese Temperatur wird 10 min gehalten. Danach wird die Temperatur innerhalb von 4 min auf 160 °C gesteigert und bei dieser Temperatur 80 min gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei einer Ölbadtemperatur bis max. 80 °C entfernt. Beim Stehen bei +5 °C wird der Ansatz fest und **10d** wird durch Umkristallisation aus Isopropylalkohol in Form eines hellgelben Feststoffes mit Schmp. 70 – 71 °C gewonnen; Ausbeute: 8.44 g (38 %). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2982, 2896, 2805 (CH), 1693 (C=O), 1634, 1597 (C=C) cm^{-1}. – ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.83 (s, 6H, NMe_2), 4.32 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 5.12 (d, J = 13.7 Hz, 1H, Ar-C*H*=CH-NMe_2), 6.91 (d, J = 13.7 Hz, Ar-CH=C*H*-NMe_2), 7.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (dd, J = 1.7 Hz, 5.1 Hz, Ar-H). – ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.42 (OCH_2CH_3), 40.56 (NMe_2), 60.36 (OCH_2CH_3), 96.59 (Ar-*C*H=CH-NMe_2), 122.57, 124.37, 130.05 (Ar-C), 141.99 (Ar-CH=*C*H-NMe_2), 145.00 (Ar-C), 166.91 (CO_2Et). – $C_{13}H_{17}NO_2$ (219.29): ber. C 71.21, H 7.81, N 6.39; gef. C 71.10, H 7.73, N 6.37.

*2,5-Bis(2-dimethylaminovinyl)-1,3,4-thiadiazol (**12a**)*

Nach der Methode A werden 21.6 g (0.200 mol) 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiadiazol (**11a**) und 104.4 g (0.600 mol) Aminalester umgesetzt. Ausbeute: 32.4 g (72 %), Schmp. 148 °C (Acetonitril) (Lit. [18]: Schmp. 148 °C (Cyclohexan)).

*2,5-Bis(2-dimethylamino-1-methylvinyl)-1,3,4-thiadiazol (**12b**)*

Analog der Methode A werden 28.4 g (0.200 mol) 2,5-Diethyl-1,3,4-thiadiazol (**11b**) und 104.4 g (0.600 mol) Aminalester umgesetzt, jedoch wird der Ansatz anfangs 17 min mit 300 Watt und danach 50 min mit 220 Watt bestrahlt. Ausbeute: 2.5 g (5 %), Schmp. 75 – 77 °C (Acetonitril).

Nach der Methode B werden 28.4 g (0.200 mol) 2,5-Diethyl-1,3,4-thiadiazol und 104.4 g (0.600 mol) Aminalester umgesetzt. Ausbeute: 17.7 g (35 %), Schmp. 75 – 77 °C (Acetonitril). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2886, 2800 (CH), 1668, 1618 (C=C, C=N), 1347, 1101, 1052 cm^{-1}. – ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.22, 2.24 (s, je 6H, CH_3), 2.95, 3.12 (s, je 12H, NMe_2), 6.72 (d, J = 0.9 Hz, 2H, =C*H*-NMe_2), 7.47 (d, J = 0.5 Hz, 2H, =C*H*-NMe_2). – ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.78, 15.98 (CH_3), 43.45, 44.66 (NMe_2), 94.45, 99.09 (-*C*(CH_3)=CH-NMe_2), 144.06, 146.68 (=*C*H-NMe_2), 162.51, 168.73 (C-2, C-5). – $C_{21}H_{20}N_4S$ (252.38): ber. C 57.11, H 7.99, N 22.20, S 12.70; gef. C 56.92, H 7.93, N 22.19, S 12.72.

*4-[2-(3-Oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)ethyl]-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-on (**13a**)*

4.22 g (15.0 mmol) **8c** und 3.21 g (30.0 mmol) Phenylhydrazin werden mit 5 ml Eisessig, 10 ml Wasser und 30 ml Methanol versetzt und 2 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird über einen Claisenaufsatz mit Vorlage bei Atmosphärendruck bis auf etwa ein Viertel des Ausgangsvolumens eingeengt und heiß abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. **13a** wird als farbloses Pulver mit Schmp. > 225 °C (Zers.) erhalten; Ausbeute: 3.57 g (69 %). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1623 (C=O), 1610, 1589, 1501, 1455 (C=C) cm^{-1}. – ^{1}H NMR (500 MHz,CF_3COOD/$CDCl_3$): δ = 2.99 (s, 4H, CH_2), 7.53 – 7.56 (m, 4H, Ph-H), 7.60 – 7.68 (m, 6H, Ph-H), 7.99 (s, 1H, C5-H), 11.63 (s, 2H, NH). – ^{13}C NMR (126 MHz, CF_3COOD/$CDCl_3$): δ = 23.30 (CH_2), 108.05 (C-4), 126.06, 131.78, 132.90, 133.27, 135.94 (Ph-C, C-5) – $C_{20}H_{18}N_4O_2$ (346.39): ber. C 69.35, H 5.24, N 16.17; gef. C 69.20, H 5.27, N 16.30.

*4-[3-(3-Oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)propyl]-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-on (**13b**)*

3.05 g (9.0 mmol) **8d** und 2.33 g (21.0 mmol) Phenylhydrazin werden mit 5 ml Eisessig, 10 ml Wasser und 30 ml Ethanol versetzt und 4 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird über einen Claisenaufsatz mit Vorlage im Wasserstrahlpumpenvakuum eingeengt und in 50 ml heißem Ethanol digeriert. Anschließend wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. **13b** wird als farbloses Pulver mit Schmp. 237 – 238 °C (Zers.) erhalten; Ausbeute: 2.72 g (81 %). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1619 (C=O), 1587, 1503, 1455 (C=C) cm^{-1}. – ^{1}H NMR (250 MHz,CF_3COOD/$CDCl_3$): δ = 1.99 – 2.12 (m, 2H, C2-H_2), 2.74 (dd, ^1J = 7.7 Hz, ^2J = 7.90 Hz, 4H, 1-H_2, 2-H_2), 7.52 – 7.69 (m, 10H, Ph-H), 7.91 (s, 1H, C5-H), 11.63 (s, 2H, NH). – ^{13}C NMR (126 MHz, CF_3COOD/$CDCl_3$): δ = 21.60 (C-2), 29.13 (C-1,3), 107.98 (C-4), 124.99, 130.76, 131.89, 132.19, 134.55 (Ph-C, C-5) – $C_{21}H_{20}N_4O_2$ (360.42): ber. C 69.98, H 5.59, N 15.54; gef. C 69.83, H 5.63, N 15.70.

*1-Phenyl-4,7-dihydropyrazolo[3,4-b]pyridin-5-carbonitril (oder 5-Cyan-1-phenyl-4,7-dihydro-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin) (**15**)*

4.16 g (20.0 mmol) **6b** werden mit 4.40 g (40.0 mmol) Phenylhydrazin und 4 ml Eisessig in 50 ml EtOH 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT engt man ein und kristallisiert aus Acetonitril um. **15** wird in Form farbloser Nadeln erhalten. Ausbeute: 2.84 g (63 %); Schmp. 213 °C. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3164, 3124, 3068, 2860 (NH, CH), 2200 (CN), 1644, 1552 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^{1}H NMR (250 MHz, [D_6]-DMSO): δ = 3.59 (s, 2H, CH_2), 6.96 (d, J = 4.8 Hz, 1H, NH), 7.36 (s, 1H, N-N=CH), 7.37 – 7.56 (m, 5H, Ar), 9.45 (d, J = 4.7 Hz, 1H, HN-C*H*=C(CN)-). – ^{13}C NMR (63 MHz, [D_6]-DMSO): δ = 21.97 (CH_2), 78.77 (C-5), 97.03 (C-3a), 121.13 (CN), 123.02, 127.35, 129.47, 136.04 (C-arom.), 137.73 (C-7a), 138.17 (C-3), 140.07 (C-6). –

$C_{13}H_{10}N_4$ (222.25): ber. C 70.26, H 4.54, N 25.21; gef. C 70.02, H 4.58, N 25.34.

*[4,4']-Biisoxazolyl-5,5'-diamin (**20a**)*

5.39 g (28.0 mmol) 2,4-Bis(dimethylaminomethylen) bernsteinsäuredinitril (**6a**) (Lit.: [13]) werden in 150 ml Ethanol erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Zu dieser noch warmen Lösung tropft man unter Rühren eine Lösung von 4.92 g (71.0 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 6 ml Wasser. Ohne weitere Wärmezufuhr lässt man 48 h rühren. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und getrocknet. **20a** wird als leicht beigefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 3.02 g (65 %); Schmp. ab 140 °C Braunfärbung, ab 152 °C Zers. – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3392, 3275, 3181 (NH, CH), 1666, 1630, 1517, 1494 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^1H NMR (250 MHz, [D_6]-DMSO): δ = 6.59 (bs, 2H, NH_2), 8.16 (s, 1H, CH=). – ^{13}C NMR (63 MHz, [D_6]-DMSO): δ = 80.99 (C-4), 151.29 (C-3), 165.74 (C-5). – $C_6H_6N_4O_2$ (166.14): ber. C 43.38, H 3.64, N 33.72; gef. C 43.49, H 3.74, N 33.59.

*1,2-Bis[4,4'-isoxazolyl-5,5'-diamino]ethan (**20b**)*

3.97 g (18.0 mmol) **6c** werden in 50 ml Ethanol erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Zu dieser noch warmen Lösung tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.16 g (45.0 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 5 ml Wasser. Ohne weitere Wärmezufuhr lässt man 18 h rühren. Anschließend rührt man noch 4 h unter Rückfluss. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet. **20b** wird als leicht beigefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.96 g (56 %); Schmp. 183 – 186 °C (Zers.). – IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3441, 3296, 3260, 3159 (NH, CH), 1635, 1605, 1494 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^1H NMR (250 MHz, [D_6]-DMSO): δ = 2.31 (s, 4H, CH_2), 6.42 (s, 4H, NH_2), 7.93 (s, 2H, N=CH-). – ^{13}C NMR (63 MHz, [D_6]-DMSO): δ = 21.46 (CH_2), 89.21 (C-4), 152.02 (C-3), 166.32 (C-5). – $C_8H_{10}N_4O_2$ (194.19): ber. C 49.48, H 5.19, N 28.85; gef. C 48.98, H 5.18, N 28.88.

*3-(Bis-dimethylamino-methylenyl)-2-(1-ethyl-1-trimethylsilyloxyl-propyl)-3H-chinolin-4-on (**23**)*

Zu 2.27 g (15.0 mmol) Anthranilsäuremethylester in 30 ml THF lässt man bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit innerhalb von 30 min 4.91 g (15.0 mmol) 1,1,1-Tris(dimethylamino)-4-ethyl-4-trimethylsilyloxy-hex-2-in (**21**) tropfen. Anschließend wird 5 d bei 60 – 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält **23** als weißes Pulver mit Schmp. 228 °C; Ausbeute: 0.47 g (8 %). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590 (C=O), 1560, 1500, 1460 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.24 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.84 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH_2-CH_3), 1.65 – 1.79, 2.43 – 2.57 (je m, je 2H, CH_2-CH_3), 2.98, 3.31 (je s, je 6H, NMe_2), 7.20 – 7.29, 7.47 – 7.53 (je m, je 1H, C6,7-H), 7.67 – 7.70 (m, 1H, C8-H), 8.30 – 8.33 (m, 1H, C5-H). – ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.18 ($SiMe_3$), 9.59 (CH_2-CH_3), 35.17 (CH_2-CH_3), 42.71, 43.20 (NMe_2), 85.58 (-CEt_2OSiMe_3), 107.26 (C-3), 122.09, 124.19, 128.33, 129.35 (C-5,6,7,8), 125.27 (C-8a), 149.71 (C-4a), 160.48 (C-2), 173.37, 178.57 (C-4,=$C(NMe_2)_2$). – $C_{22}H_{35}N_3O_2Si$ (401.63): ber. C 65.79, H 8.78, N 10.46; gef. C 65.55, H 8.67, N 10.38.

*1-Dimethylamino-3,3-diethyl-3H-furo[3,4-b]chinolin-9-on (**24**)*

0.80 g (2.0 mmol) **23** werden in 20 ml THF gelöst, mit 2.2 ml (2.4 mmol) einer 1.1 molaren Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF versetzt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit 24 h auf 65 – 70 °C erhitzt. Danach destilliert man die flüchtigen Bestandteile ab und kristallisiert aus EE um. **24** wird in Form hellgelber Kristalle mit Schmp. 190 °C erhalten; Ausbeute: 0.27 g (48 %). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650 (C=O), 1580, 1560, 1540, 1530, 1460 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.76 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH_2-CH_3), 2.06 – 2.12 (m, 4H, CH_2-CH_3), 3.32, 4.19 (je s, je 3H, NMe_2), 7.30 – 7.33, 7.60 – 7.63 (je m, je 1H, C8,9-H), 7.72 – 7.73 (m, 1H, 5-H), 8.37 – 8.39 (m, 1H, C8-H). – ^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.34 (CH_2-CH_3), 30.61 (CH_2-CH_3), 39.46, 41.96 (NMe_2), 96.26, 99.73 (C-3,9a), 123.78, 125.79, 127.56, 131.97 (C-5,6,7,8), 128.00 (C-8a), 150.99 (C-4a), 171.31, 171.76, 174.13 (C-1,3a,9). – $C_{17}H_{20}N_2O_2$ (284.35): ber. C 71.81, H 7.09, N 9.85; gef. C 71.65, H 7.04, N 9.79.

*3-[Bis-(dimethylamino)-methylen]-2-(1-ethyl-1-trimethylsilyloxylpropyl)-3H-chinolin-4-on (**23**) und 1-Dimethylamino-3,3-diethyl-3H-furo[3,4-b]chinolin-9-on (**24**)*

In einem 50 ml Einhalskolben mit Steigrohr, Rückflusskühler und KOH-Trockenrohr wird ein Gemisch aus 2.27 g (15.0 mmol) Anthranilsäuremethylester und 4.91 g (15.0 mmol) 1,1,1-Tris(dimethylamino)-4-ethyl-4-trimethylsilyloxy-hex-2- in (**21**) im Mikrowellenreaktor unter Rühren 13 min mit einer Leistung von 170 Watt erhitzt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand aus EE umkristallisiert. Man erhält 2.51 g eines bräunlichen Pulvers, das säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (Akt. III) getrennt wird. Es werden zunächst 1.20 g (28 %) **24** (Laufmittel: EE; DC: R_f = 0.3) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 190 °C und dann 0.82 g (14 %) **23** (Laufmittel: Methanol) als weißes Pulver mit Schmp. 228 °C erhalten.

Tab. 3. Kristallographische Daten für die Verbindungen **15**, **13**, **24**.

	15	**23**	**24**
Empirische Formel	$C_{13}H_{10}N_4$	$C_{22}H_{35}N_3O_2Si$	$C_{17}H_{20}N_2O_2$
Molare Masse	222.25	401.62	284.35
Temperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Kristallgröße [MM]	$0.7 \times 0.25 \times 0.07$	$1.2 \times 0.35 \times 0.15$	$0.2 \times 0.2 \times 0.12$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Cc
a [Å]	12.0030(9)	18.030(5)	15.0430(10)
b [Å]	8.4727(7)	7.791(2)	15.1431(9)
c [Å]	12.1126(6)	18.636(3)	27.4512(12)
α [°]	90	90	90
β [°]	115.585(4)	116.860(16)	104.991(6)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å]	1111.04(14)	2335.4(9)	6040.5(6)
Z	4	4	16
$D_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}]	1.329	1.142	1.251
μ [mm^{-1}]	0.672[a]	0.121[b]	0.661[a]
$F(000)$	464	872	2432
θ-Bereich [°]	4.08 – 67.99	2.19 – 24.00	3.33 – 59.98
Index-Bereiche	$-14 \leq h \leq 0$, $0 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 14$	$0 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 8$, $21 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-30 \leq l \leq 30$
Beobachtete Reflexe	2047	3735	8638
Unabh. Reflexe	1954	3608	8271
Verfeinerung	c	c	c
Daten	1954	3608	8271
Unterdrückte Werte	0	0	2
Parameter	159	274	758
GOOF am F^2	1.082	1.075	1.126
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0798$, $wR2 = 0.2178$	$R1 = 0.0697$, $wR2 = 0.1486$	$R1 = 0.060$, $wR2 = 0.1782$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0956$, $wR2 = 0.2528$	$R1 = 0.1187$, $wR2 = 0.1687$	$R1 = 0.028$, $wR2 = 0.2287$
Restelektronendichte [eÅ^{-3}]	0.428, −0.286	0.269, −0.258	0.226, −02.14

[a] Cu-K$_\alpha$-Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å, [b] Mo-K$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, [c] Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ohne Einschränkung gegen das Quadrat der Strukturfaktoren.

Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **15**, **23**, **24**

Die Daten für **15**, **24** wurden mit einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer im Omega-Scan-Modus (Cu-K$_\alpha$, λ = 1.54178 Å) gemessen. Die Daten für **23** mit einem Nicolet P3-Diffraktometer im Wyckoff-Scan-Modus ermittelt (Mo-K$_\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å).

Die Kristallplättchen wurden hierzu in eine dünnwandige Kapillare eingeklebt. Die Verfeinerung der Daten wurden im „full-matrix"-Modus ohne Einschränkungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt (SHELXTL-97).

Die Resultate finden sich in Tab. 3. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Date Center unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 237106 (**15**), 235803 (**23**), und 235804 (**24**) angefordert werden; E-mail: deposit@cede.com.ac.uk.

[1] LX. Mitteilung: W. Kantlehner, E. Haug, O. Scherr, E. V. Stoyanov, J. Mezger, G. Ziegler, Z. Naturforsch. **59b**, 357 (2004).

[2] Übersichtsartikel: a) A. K. Bose, M. S. Manhas, S. N. Ganguly, A. S. Sharma, B. K. Banik, Synthesis 1578 (2002); b) F. Fischer, Chem. Unserer Zeit **36**, 240 (2002); Zusammenstellung von Übersichtsartikeln: G. S. Getvoldsen, N. Elander, S. A. Stone-Elander, Chem. Eur. J. **8**, 2255 (2002).

[3] N. Kuhnert, Angew. Chem. **114**, 1943 (2002).

[4] C. R. Strauss, Angew. Chem. **114**, 3741 (2002).

[5] M. Nüchter, B. Ondruschka, Nachr. Chem., Tech. Lab. **51**, 522 (2003).

[6] R. C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 52. Aufl., D-122, The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio (1971/1972).

[7] F. W. Küster, A. Thiel, K. Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln 84. – 93. Auflage, S. 137, Walter De Gruyter & Co., Berlin (1962).

[8] A. Goeppert, P. Dinér, P. Ahlberg, J. Sommer, Chem. Eur. J. 3277 (2002).
[9] D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, p. 19 (1965).
[10] a) V. Molteni, M. M. Hamilton, L. Mao, C. M. Crane, A. P. Termin, D. M. Wilson, Synthesis 1669 (2002); b) M. Panuenzio, M. A. Lentini, E. Campana, G. Martelli, E. Tamanini, P. Vicennati, Synth. Commun. **34**, 345 (2004).
[11] H. Saur, Dissertation Universität Stuttgart (1971).
[12] Bayer AG, (Erf. K. Krauss) Ger. Offen, 4223013 (Jan. 20, 1994) [Chem. Abstr. **120**, 191552k, 1994].
[13] W. Kantlehner, W. W. Mergen, E. Haug, P. Speh, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, Liebigs Ann. Chem. 1804 (1985).
[14] R. W. Kaesler, E. Le Goff, J. Org. Chem. **48**, 4399 (1983).
[15] H. Bredereck, G. Simchen, G. Beck, Liebigs Ann. Chem. **762**, 62 (1972).
[16] H. Bredereck, G. Simchen, B. Funke, Chem. Ber. **105**, 2709 (1971).
[17] a) H. Bredereck, G. Simchen, R. Wahl, Chem. Ber. **101**, 4048 (1968);
[18] W. Kantlehner, E. Haug, H. Hagen, Liebigs Ann. Chem. 298 (1982).
[19] American Cyanamid Co. (Erf. V. M. Kamki) US-Pat. 5359089 (October, 25, 1994) [Chem. Abstr. **122**, 81114c (1995)].
[20] Bayer AG (Erf. P. C. Knoepel, A. Marhold, T. P. Hausner, H. J. Santel, K. Luerssen, R. R. Schmidt, H. W. Dehne) Eur. Pat. Appl. 490220, (June, 17, 1992) [Chem. Abstr. **117**, 171519g (1992)].
[21] G. Auzou, L. René, J. Heterocycl. Chem. **23**, 955 (1986).
[22] W. R. Mallory, R. W. Morrison jr., V. L. Styles, J. Org. Chem. **47**, 667 (1982).
[23] E. E. Garcia, Synth. Commun. **3**, 397 (1973).
[24] W. Kantlehner, E. Haug, R. Stieglitz, W. Frey, R. Kreß, J. Mezger, Z. Naturforsch. **57b**, 399 (2002).

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlags gestattet
Druck: AZ Druck und Datentechnik GmbH, Kempten