

## ZUR REAKTIONSWEISE VON TRIAFULVENEN MIT AZOMETHINYLIDEN

TH. EICHER\* und V. SCHÄFER

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 11 March 1974; Received in the UK for publication 7 July 1974)

**Zusammenfassung**—Die Reaktion der Azomethinylide **2a-c** mit den Cyclopropenonen **3** und von **2a** mit den Methylencyclopropenen **7** führt im Zuge einer (3+3)-Cycloaddition zu den Pyridonen-4 **5** resp. den 1,4-Dihydro-N-methyl-4-methylen-pyridinen **8**. Die Verbindungen **8** zeigen als Merocyanine ausgeprägtes solvatochromes und thermochromes Verhalten.

**Abstract**—The reaction of the azomethine ylides **2a-c** with cyclopropenones **3** and of **2a** with methylene cyclopropenes **7** leads via (3+3)-cycloaddition to pyridones-4 **5** and 1,4-dihydro-N-methyl-4-methylene-pyridines **8**, respectively. The merocyanine systems **8** exhibit marked solvatochromic and thermochromic properties.

Die bisher bekannten Reaktionen von 1,3-Dipolen mit Triafulvenen verlaufen bevorzugt unter formaler (3+2)- bzw. (3+3)-Cycloaddition zu Fünfring- bzw. Sechsringheterocyclen. So entstehen aus Diazoalkanen und Cyclopropenonen Pyridazone-4<sup>1,2</sup>, aus Diazoalkanen und Methylencyclopropenen je nach Substitution am exocyclischen C-Atom Derivate des Pyridazins<sup>3</sup> oder Pyrazolenins.<sup>4</sup> Aus Aziridinen und Diphenylcyclopropenonen entstehen in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen und Aziridinsubstitution 3,4-Dihydropyrrole,<sup>5</sup> Oxazoline<sup>6</sup> oder Furane.<sup>6</sup> Schliesslich reagieren Pyridinium-, Sulfonium- und Phosphonium-enolbetaine mit Cyclopropenonen resp. Methylencyclopropenen zu Pyronen-2 resp. 2-Methylen-pyranen - 2.<sup>7,8</sup>

In die systematische Untersuchung der Reaktivität von Triafulvenen gegenüber 1,3-Dipolen<sup>9</sup> haben wir nun u.a. das mesoionische System **2** ("Münchnon") einbezogen, das als verkapptes Azomethinylid mit C-C-Mehrfachbindungen unter nachfolgender Elimination von CO<sub>2</sub> 1,3-dipolare Cycloadditionen einzugehen vermag.<sup>10,11</sup> Eine unlängst erschienene Veröffentlichung von K. T. Potts und J. Baum<sup>12</sup> veranlasst uns, nachfolgend die Ergebnisse von Umsetzungen der "Münchnone" **2** mit einer Reihe von Cyclopropenonen und Methylencyclopropenen mitzuteilen.

Erhitzt man die N-Acyl-aminosäuren **1a-c** mit molaren Mengen der Cyclopropenone **3a-c** in Acetanhydrid, so reagieren die in situ erzeugten Oxazolium-5-oxide **2** bei 60–80°C unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung ab. Man erhält farblose, hochschmelzende Produkte, die durch ihre Spektraldaten (siehe exp. Teil), insbesondere die charak-

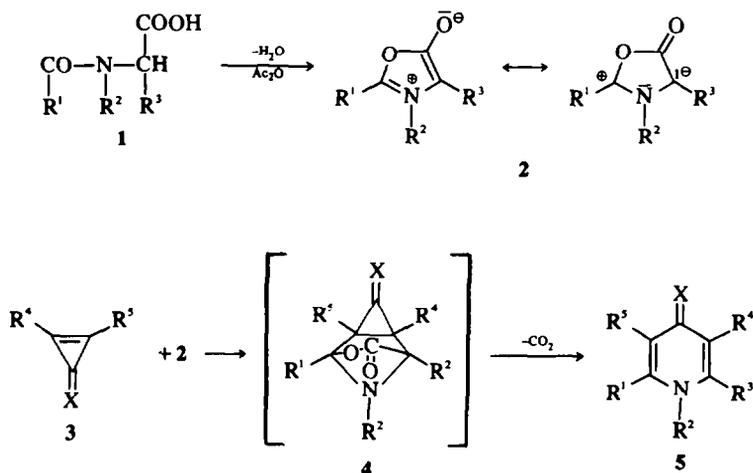
teristischen IR-Absorptionen<sup>13</sup> im Bereich von 1610 und 1550–1590 cm<sup>-1</sup> als Pyridone-4 **5a-f** ausgewiesen sind. Bei Einsatz des Cyclopropenthions **3d** wird das gelbe Pyridithion-4 **5g** gebildet.

Die Substituentenverteilung am Pyridon-4-System **5** ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. So sind in **5c** und **5f** beide C-CH<sub>3</sub>-Gruppen magnetisch äquivalent (**5c**: 6H-Singulett  $\tau = 8.10$ ; **5f**: 6H-Singulett  $\tau = 7.79$ ), was für diese Substituenten 3,5-Position (in **5c**) und 2,6-Position (in **5f**) beweist.

Für **5e** schliesst das NMR (C-CH<sub>3</sub>,  $\tau = 8.10$ , 7.60) die Alternative **6** nicht aus, erst die massenspektrometrische Fragmentierung entscheidet zugunsten von **5e** durch das Auftreten des Diphenylacetylen-Fragments  $m/e = 178$ . Damit ist auch die Angriffsrichtung des "Münchnons" **2b** an dem asymmetrisch substituierten Cyclopropenon **3c** festgelegt.

Die Umsetzung der Cyclopropenone **3** mit dem Azomethinylid **2** folgt also mechanistisch dem bei der Reaktion von **3** mit Diazoalkanen<sup>12</sup> beobachteten Modus: der 1,3-Dipol addiert sich primär an die C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-Doppelbindung von **3** zur nicht fassbaren—Zwischenstufe **4**, die sich nachfolgend unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung und Trennung der C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-Bindung zum Pyridon-4 stabilisiert.

Ganz analog können 1,2-Diphenyl-methylencyclopropene **7a-e** mit dem "Münchnon" **2a** zur Reaktion gebracht werden. Man isoliert die intensiv gelben bis roten 1,4-Dihydro-N-methyl-4-methylen-2,3,5,6-tetraphenyl-pyridine **8a-e**, deren Konstitution durch ihre spektralen Daten (siehe exp. Teil) und ihre mit Perchlorsäure in Methanol glatt erfolgende Protonierung zu den farblosen Pyridiniumsalzen **9** gesichert ist.

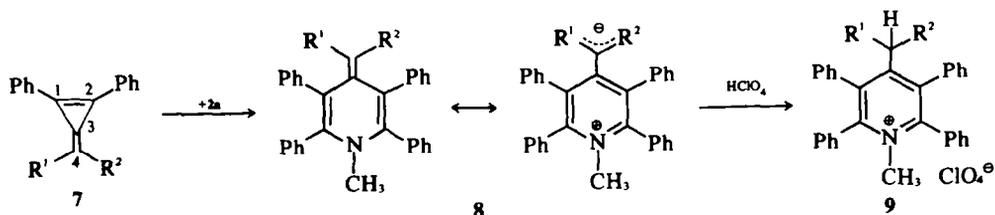
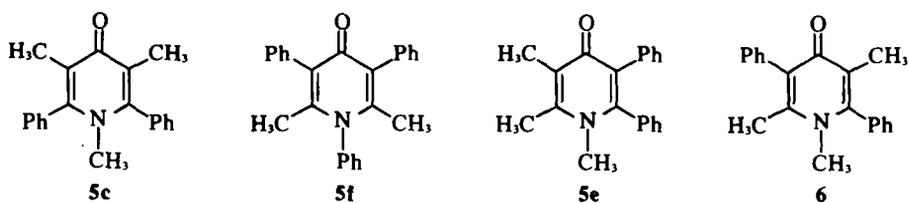


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1/2a:	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph
b:	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph
c:	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>

	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
3a:	O	Ph	Ph
b:	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
c:	O	Ph	CH <sub>3</sub>
d:	S	Ph	Ph

	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
5a:	O	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph
b:	O	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	CH <sub>3</sub>
c:	O	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
d:	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph
e:	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	CH <sub>3</sub>
f:	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph
g:	S	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph



7/8/9a: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CN  
 b: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = COCH<sub>3</sub>  
 c: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

d: R<sup>1</sup> = CN, R<sup>2</sup> = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 e: R<sup>1</sup> = CN, R<sup>2</sup> = COOCH<sub>3</sub>

Tabelle 1. Solvatochromie der Merocyanine **8**,  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ 

Nr.	Solvens	$E_T$ -Wert <sup>16</sup>	UV (nm, log $\epsilon$ )			
<b>8b</b>	Methanol	55.5	432 (2.89)	<b>8a</b>	Methanol	382 (4.87)
	Isopropanol	48.6	460 (2.87)		Dichlormethan	390 (4.46)
	Aceton	42.2	532 (3.21)		Tetrahydrofuran	390 (5.31)
	Dichlormethan	41.1	525 (3.26)			
	Tetrahydrofuran	37.4	545 (3.39)		$\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$	
	Benzol	34.1	540 (3.14)		<b>8c</b>	Methanol
	$\Delta\lambda = 113 \text{ nm}$			Dichlormethan	512 (3.84)	
				Tetrahydrofuran	524 (3.36)	
					$\Delta\lambda = 94 \text{ nm}$	
<b>8d</b>	Methanol	450 (3.84)		<b>8e</b>	Methanol	435 (4.12)
	Dichlormethan	482 (4.18)			Dichlormethan	444 (4.29)
	Tetrahydrofuran	496 (4.42)			Tetrahydrofuran	443 (4.03)
		$\Delta\lambda = 46 \text{ nm}$				$\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$

Die 1,4 - Dihydro - 4 - methylen - pyridine **8** zeigen als Merocyanine ausgeprägte (negative) Solvatochromie.<sup>14</sup> Besonders eindrucksvoll tritt diese bei der Diacetylmethylverbindung **8b** zu Tage: das (im festen Zustand orange) **8b** löst sich in Methanol mit gelber, in Tetrahydrofuran mit violetter Farbe. Tabelle 1 dokumentiert die Abhängigkeit der längstwelligsten Absorptionsbande im Elektronenanregungsspektrum der Merocyanine **8** vom  $E_T$ -Wert<sup>15,16</sup> einiger Solventien unterschiedlicher Polarität.

Bemerkenswert erscheint, dass das Vorhandensein von Cyangruppen am exocyclischen C-Atom (**8a/d/e**) eine Erhöhung der Extinktionswerte und eine Verringerung des Solvatochromieeffekts im Vergleich zu den nur acylsubstituierten Spezies (**8b/c**) mit sich bringt. Dafür bietet sich—ausser der unterschiedlichen elektronischen Beeinflussung des chromophoren Systems durch Cyan- und Acylgruppen—in der Raumbeanspruchung dieser Substituenten eine Deutungsmöglichkeit an: die durch ihre Winkelung "sperrigeren" Acylgruppen wirken dem Bestreben des exocyclischen Molekülteils ( $CR^2$ ), koplanare Einstellung zum Pyridinkern zu erreichen, in stärkerem Masse entgegen als die linear gebauten Cyangruppen. Dass sterische Effekte dominieren, zeigt der Einfluss der Benzoylgruppe in **8d** auf die "Grösse" des Solvatochromieeffekts ( $\Delta\lambda = 46 \text{ nm}$ ) relativ zur Carbomethoxygruppe ( $\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$ ).

Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Bandenlagen in den Merocyaninen **8** auch von der Temperatur abhängig sind. Orientierende Messungen an der längstwelligsten Absorptionsbande des Systems **8b** bestätigen dies:

Thermochromie von **8b**  
(Solvens Tetrahydrofuran)

bei + 30°C	$\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$	log $\epsilon = 3.35$
± 0°C	520 nm	3.03
- 30°C	510 nm	2.97

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### 1) Allgemeines

Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert.

Die UV-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Cary 14 der Fa. Varian GmbH, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Gerät T 60 der Fa. Varian GmbH, die IR-Spektren mit dem Spektrophotometer IR 157 G der Fa. Perkin Elmer aufgenommen.

Ausgangsprodukte: Die N-Acyl-aminosäuren **1a/b** wurden nach Lit.<sup>10</sup>, **1c** nach Lit.<sup>17</sup>, die Triäfulvene **3/7** nach Lit.<sup>18</sup> dargestellt.

#### 2) Darstellung der Pyridone-4 **5** und der 1,4-Dihydro-4-methylen-pyridine **8**

Je 10 mMol **1** und **3/7** werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 10-15 ml frisch destilliertem Acetanhydrid gelöst und unter Rühren auf dem Ölbad erhitzt. Bei Badtemperaturen von 60-110°C ("Reaktionstemperatur", Tabelle 2) setzt heftige CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Ist diese beendet ("Reaktionsdauer", Tabelle 2) so wird das in einigen Fällen (**5a/5b/5g/8a**) direkt auskristallisierte Reaktionsprodukt abgesaugt und gemeinsam mit dem nach Abziehen des Acetanhydrids i.Vak. erhaltenen Rückstand umkristallisiert (Solvens siehe Tabelle 2). Erfolgt zunächst keine Kristallisation, so wird das Acetanhydrid i.Vak. abdestilliert und der Rückstand entweder direkt (**5e/8c/8d/8e**) oder nach Anreiben mit Isopropanol (**5c**), Äther (**5d/5f**) oder Chloroform/Äther (**8b**) durch Umlösen (Solvens siehe Tabelle 2) gereinigt.

Im Falle des Rohprodukts von **8c** ist zur Abtrennung von unumgesetztem Ausgangsprodukt (**7c**) Chromatographie an Kieselgel (0.5-0.2 mm, Fa. Merck) notwendig; Elution von **7a** erfolgt mit Dichlormethan, von (reinem) **8c** mit Methanol.

#### 3) Darstellung der Pyridiniumperchlorate **9**

2 mMol Merocyanin **8** werden in 5 ml siedendem Methanol gelöst und bis zur Entfärbung der Lösung 70 proz. wässrige Perchlorsäure zugegeben. Beim Erkalten kristallisieren die farblosen Perchlorate **9** aus und werden durch Umkristallisation aus Ameisensäure rein erhalten.

**Danksagung**—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Tabelle 2. Pyridone-4 5, 1,4-dihydro-4-methylen-pyridine 8 und Pyridiniumperchlorate 9

Verbindung	Reaktanden	Reaktions- dauer	-temp.	Ausbeute g (%)	Schmp. (°C)	Analyse
1-Methyl-2,3,5,6-tetra- phenyl-pyridon-4 (5a) <sup>12,19</sup>	1a + 3a	2 h	80°	2·52 (63)	322–323 (Isopropanol)	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> NO (413·5) Ber. C 87·52 H 5·60 Gef. C 86·90 H 5·34
1,3-Dimethyl-2,5,6-tri- phenyl-pyridon-4 (5b)	1a + 3c	1·5 h	60°	2·15 (61)	243–244 (Isopropanol)	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO (351·4) Ber. C 85·43 H 6·02 Gef. C 85·26 H 5·88
1,3,5-Trimethyl-2,6-di- phenyl-pyridon-4 (5c)	1a + 3b	45 min	80°	1·02 (35)	244–245 (Isopropanol)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NO (289·1) Ber. C 83·01 H 6·61 Gef. C 82·77 H 6·59
1,2-Dimethyl-3,5,6-tri- phenyl-pyridon-4 (5d)	1b + 3a	2 h	80°	1·79 (51)	309–310 (Isopropanol)	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO (351·4) Ber. C 85·43 H 6·02 Gef. C 85·60 H 5·96
1,2,3-Trimethyl-5,6-di- phenyl-pyridon-4 (5e)	1b + 3c	2 h	70°	1·70 (59)	311–312 (Glykolmono- methylläther)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NO (289·1) Ber. C 83·01 H 6·61 Gef. C 82·77 H 6·59
2,6-Dimethyl-1,3,5-tri- phenyl-pyridon-4 (5f)	1c + 3a	2 h	110°	1·22 (17)	342–343° (Isopropanol)	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO (351·4) Ber. C 85·43 H 6·02 Gef. C 85·51 H 6·50
1-Methyl-2,3,5,6-tetra- phenyl-pyridin-thion-4 (5g) <sup>12</sup>	1a + 3d	2 h	75°	2·52 (58)	319–320 (Acetonitril)	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> NS (429·5) Ber. C 83·87 H 5·39 Gef. C 83·43 H 5·72
4-Dicyanomethylen-1,4-di- hydro-1-methyl-2,3,5,6- tetraphenyl-pyridin (8a)	1a + 7a	2 h	100°	1·44 (31)	360–362 (Glykolmono- methylläther)	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> (461·5) Ber. C 85·87 H 5·02 Gef. C 85·56 H 5·13
8a-Perchlorat (9a)				0·92 (73)	304–305	[C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub> (562·0) Ber. C 70·52 H 4·30 Gef. C 70·33 H 4·50
4-Diacetylmethylen-1,4-di- hydro-1-methyl-2,3,5,6- tetraphenyl-pyridin (8b)	1a + 7b	45 min	55°	1·82 (37)	265–266 (Isopropanol)	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> (495·6) Ber. C 84·82 H 5·89 Gef. C 83·82 H 5·91
8b-Perchlorat (9b)				0·99 (84)	315–317 (Zers.)	[C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (596·1) Ber. C 70·53 H 5·07 Gef. C 70·23 H 5·12
4-Dibenzoylmethylen-1,4-di- hydro-1-methyl-2,3,5,6- tetraphenyl-pyridin (8c)	1a + 7c	1 h	110°	3·24 (53)	326–327 (Methanol/ Wasser 1:1)	C <sub>45</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> (619·7) Ber. C 87·21 H 5·36 Gef. C 86·80 H 5·44
8c-Perchlorat (9c)				1·18 (82)	216–217	[C <sub>45</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (720·2) Ber. C 75·05 H 4·75 Gef. C 73·84 H 4·75
4-Cyano-benzoyl-methylen)- 1,4-dihydro-1-methyl-2,3,5,6- tetraphenyl-pyridin (8d)	1a + 7d	50 min	70°	2·70 (56)	301–302 (Methanol/ Wasser 3:1)	C <sub>39</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (550·6) Ber. C 86·64 H 5·22 Gef. C 86·25 H 5·20
8d-Perchlorat (9d)				1·10 (86)	305–307	[C <sub>39</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub> (641·1) Ber. C 73·07 H 4·56 Gef. C 71·89 H 4·56
4-(Cyano-carbomethoxy- methylen)-1,4-dihydro-1- methyl-2,3,5,6-tetra- phenyl-pyridin (8e)	1a + 7e	30 min	75°	3·24 (60)	308–309 (Methanol/ Wasser 2:1)	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (494·5) Ber. C 82·56 H 5·29 Gef. C 82·01 H 4·85
8e-Perchlorat (9e)				0·93 (79)	295–297	[C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (595·1) Ber. C 68·63 H 4·57 Gef. C 67·99 H 4·57

Tabelle 3. Spektrale Daten der Pyridone-4 5, 1,4 - Dihydro - 4 - methylen - pyridine 8 und Pyridiniumperchlorate 9

Nr.	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> (5/8), CF <sub>3</sub> COOH (9), TMS <sub>int.</sub> , τ)
5a	1610, 1590, 1570	2.70, 2.83 (s, 10H, Ph), 6.90 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
5b	1610, 1570	2.80, 2.90 (s, zus. 15H, Ph), 7.04, 8.10 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> /CCH <sub>3</sub> )
5c	1610, 1590	2.42 (s, 10H, Ph), 7.10 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 8.10 (s, 6H, CCH <sub>3</sub> )
5d	1610, 1570	2.40 - 2.57 (m, 15H, Ph), 6.58, 7.62 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> /CCH <sub>3</sub> )
5e	1610, 1590	2.40, 2.57 (s, 5H, Ph), 6.58, 7.60, 8.10 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> /CCH <sub>3</sub> )
5f	1610, 1590, 1570	2.40 (mc, 15H, Ph), 7.79 (s, 6H, CCH <sub>3</sub> )
5g	1610, 1550, 1100 (CS)	3.00, 3.10 (s, 10H, Ph), 6.64 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
8a	2170 (C≡N), 1600	2.63, 2.75 (s, 10H, Ph), 6.90 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
8b	1600, 1550, 1460	2.63, 2.90 (s, 10H, Ph), 6.38 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 8.17 (s, 6H, COCH <sub>3</sub> )
8c	1600, 1580, 1560	2.50 (s, 10H, Ph), 2.70 (s, 20H, Ph), 6.23 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
8d	2160 (C≡N), 1580, 1560	2.65 (s, 10H, Ph), 2.78 (mc, 15H, Ph), 6.46 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
8e	2160 (C≡N), 1645 (CO), 1580, 1550	2.43, 2.62 (s, 10H, Ph), 6.53, 6.61 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> /OCH <sub>3</sub> )
9a	2180 (C≡N), 1600, 1560, 1150 (ClO <sub>4</sub> )	2.95 (s, 20H, Ph), 4.70 (s, 1H, CH), 6.40 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
9b	1600, 1560, 1140 (ClO <sub>4</sub> )	2.60, 3.08 (s, 10H, Ph), 6.41 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 8.19 (s, 6H, COCH <sub>3</sub> )
9c	1620, 1580, 1150 (ClO <sub>4</sub> )	3.00 (mc, 30H, Ph), 6.44 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )
9d	2150 (C≡N), 1600, 1560, 1140 (ClO <sub>4</sub> )	3.10 (mc, 25H, Ph), 6.58 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.41 (s, 1H, CH)
9e	2180 (C≡N), 1750 (CO), 1600, 1560, 1130 (ClO <sub>4</sub> )	2.86, 3.03 (s, 10H, Ph), 5.00 (s, 1H, CH), 6.41, 6.65 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> /OCH <sub>3</sub> )

## LITERATUR

- <sup>1</sup>R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. Peterson und J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1320 (1965)
- <sup>2</sup>P. T. Izzo und A. S. Kende, *Chem. and Ind.* 839 (1964)
- <sup>3</sup>Th. Eicher und E. v. Angerer, *Chem. Ber.* **103**, 339 (1970)
- <sup>4</sup>R. S. Pyron und W. M. Jones, *J. Org. Chem.* **32**, 4048 (1967)
- <sup>5</sup>J. W. Lown, T. W. Maloney und G. Dallas, *Can. J. Chem.* **48**, 584 (1970)
- <sup>6</sup>J. W. Lown, R. K. Smalley, G. Dallas und T. W. Maloney, *Ibid.* **48**, 89 (1970)
- <sup>7</sup>Th. Eicher und A. Hansen, *Tetrahedron Letters* 1169 (1967)
- <sup>8</sup>Th. Eicher, E. v. Angerer und A. Hansen, *Liebigs Ann. Chem.* **746**, 102 (1971)
- <sup>9</sup>In Arbeit befindliche Dissertation V. Schäfer, Univ. Würzburg.
- <sup>10</sup>R. Huisgen, H. O. Bayer, H. Gotthardt und F. C. Schäfer, *Chem. Ber.* **103**, 2611 (1970)
- <sup>11</sup>H. Gotthardt und R. Huisgen, *Ibid.* **103**, 2625 (1970)
- <sup>12</sup>K. T. Potts und J. Baum, *J. C. S. Chem. Commun.* 3396 (1973)
- <sup>13</sup>A. R. Katritzky und R. A. Jones, *J. Chem. Soc.* 2947 (1960)
- <sup>14</sup>Siehe dazu S. Hünig, G. Bernhardt, W. Liptay und W. Brenninger, *Liebigs Ann.* **690**, 9 (1965); *Ibid.* **600**, 176 (1956)
- <sup>15</sup>C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965)
- <sup>16</sup>K. Dimroth, C. Reichardt, Th. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann.* **661**, 1 (1962)
- <sup>17</sup>C. Paal und G. Otten, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **23**, 2587 (1890)
- <sup>18</sup>3a: Lit.<sup>1</sup>; 3b/c: A. W. Krebs, private Mitteilung; 3d: P. Metzner und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3138 (1972); 7a/d/e: Th. Eicher, Th. Pfister und N. Krüger, *Organic preparations and procedures international* **6**, 63 (1974); 7b/c: Th. Eicher und A. Löschner, *Z. Naturforsch.* **21B**, 899 (1966)
- <sup>19</sup>N. Ishibe und J. Masui, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3396 (1973)