

Donor/Akzeptor-substituierte aromatische Systeme, IV<sup>1)</sup>

## 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine

Rudolf Gompper\* und Karl Schönafinger<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. August 1978

Tetrachlor- und Tetrabromcyclopropen reagieren mit Trimethylsilylazid zu 4,5,6-Trichlor- (**2**) bzw. 4,5,6-Tribrom-1,2,3-triazin (**5**). Die Trihalotriazine werden von Nucleophilen zuerst in 4-, dann in 6-Position angegriffen. Der Austausch aller Chloratome gelingt mit Na-Methanolat und Na-Ethanthiolat. – 1,2-Dichlor-3,3-difluor-1-cyclopropen (**6**) setzt sich mit Diisopropylamin zu 1-Chlor-2-diisopropylamino-3,3-difluor-1-cyclopropen (**7**) um.

Donor/Acceptor-substituted Aromatic Systems, IV<sup>1)</sup>

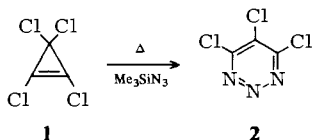
## 4,5,6-Trihalo-1,2,3-triazines

Tetrachloro- and tetrabromocyclopropene react with trimethylsilyl azide to give 4,5,6-trichloro- (**2**) and 4,5,6-tribromo-1,2,3-triazine (**5**), respectively. Trihalotriazines are substituted by nucleophiles first at 4- then at 6-position. All chlorine atoms are substituted with sodium methanolate and sodium ethanthiolate. – The reaction of 1,2-dichloro-3,3-difluoro-1-cyclopropene (**6**) with diisopropylamine yields 1-chloro-2-diisopropylamino-3,3-difluoro-1-cyclopropene (**7**).

Wie aus der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> zu ersehen, ist die Synthese von 1,2,3-Triazinen, die in 4- und 6-Position Donorreste und in 5-Stellung einen Akzeptorrest tragen, ausgehend von Cyclopropenylum-aziden nicht zu erreichen. Umsetzungen von 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazinen mit geeigneten Nucleophilen sollten aber das gewünschte Substituentenmuster zugänglich machen. 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine mußten, da bisher unbekannt, allerdings zuerst synthetisiert werden.

Die Umsetzungen von Tetrachlorcyclopropen (**1**) und Trichlorcyclopropenylum-tetrachloroaluminat mit Natriumazid in Acetonitril oder Dimethylformamid führten sofort zu einer kräftigen Gasentwicklung. Aus den dunkel gefärbten Reaktionsmischungen ließ sich kein definiertes Produkt abtrennen.

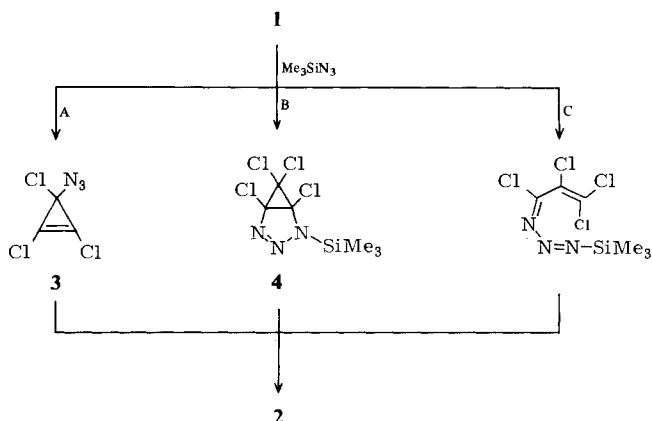
Aus **1** und Diazomethan erhält man Trichlorpyridazin<sup>3)</sup>; der analoge Versuch, aus **1** und Stickstoffwasserstoffsäure zum Trichlortriazin **2** zu gelangen, scheiterte. Zum Erfolg führte jedoch die Verwendung von Trimethylsilylazid<sup>4)</sup>.



Variation der Lösungsmittel zeigte, daß eine Reaktion in polaren Solvenzien wie Dimethylformamid oder Acetonitril bereits bei Raumtemperatur stattfindet, jedoch kein **2** liefert. In unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Cyclohexan, Toluol und Benzol) entstand **2** in geringen Ausbeuten. Das beste Ergebnis (40 %) wurde durch Erhitzen der beiden Reaktanten ohne Lösungsmittel auf 80–90°C erzielt. Auch die Verwendung von Tributylstannylazid<sup>5)</sup> ist möglich; die Ausbeuten von **2** sind dabei allerdings schlechter.

Für die Bildung von **2** sind drei Mechanismen zu erwägen. Der Weg A mit **3** als Zwischenprodukt entspricht dem früher<sup>1)</sup> besprochenen Mechanismus. Der Weg B führt in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition über den Bicyclus **4**.

Einen diesem Weg entsprechenden Mechanismus schlägt *Cohen*<sup>3)</sup> für die Bildung des Trichlorpyridazins vor. Aufgrund unserer experimentellen Ergebnisse läßt sich keiner der beiden Wege ausschließen, wenngleich das Mißlingen der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Natriumazid, die gemäß Weg A ebenfalls zum Ziele führen sollte, den Weg B wahrscheinlicher macht. Die Isolierung von bicyclischen Cycloaddukten aus Tetrachlorcyclopropen und Diazoalkanen<sup>6)</sup> stellt eine starke Stütze für B dar. Als Argument für den Weg C kann das Verhalten von Aminocyclopropenen<sup>7)</sup> und Cyclopropen-Fp-Komplexen<sup>8)</sup> gegenüber Elektrophilen gewertet werden.



Mit dem 4,5,6-Trichlor-1,2,3-triazin (**2**) liegt nun das dritte und letzte der isomeren Trichlortriazine vor.

In derselben Weise wie **2** ist das 4,5,6-Tribrom-1,2,3-triazin (**5**) aus Tetrabromcyclopropen<sup>9)</sup> und Trimethylsilylazid zugänglich.



Die gelungene Synthese der Trihalogen-triazine weckte die Hoffnung, daß auch andere 3,3-Dihalogen-1-cyclopropene mit Trimethylsilylazid entsprechende 1,2,3-Triazine liefern könnten.

Beim Erhitzen von 2-Aryl-1,3,3-trichlor-1-cyclopropenen<sup>10)</sup> und 3,3-Dichlor-1,2-diphenyl-1-cyclopropen<sup>11)</sup> mit Trimethylsilylazid trat jedoch Gasentwicklung auf. Kristalline Anteile waren nach Abkühlen der dunklen Reaktionsmischungen nicht zu entdecken. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Benzol und Ether) war in allen drei Fällen eine Vielzahl von Produkten zu beobachten.

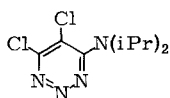
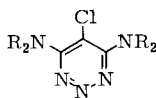
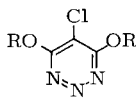
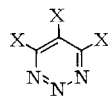
Das Cyclopropen **6**<sup>12)</sup> ließ sich selbst bei seinem Siedepunkt nicht mit Trimethylsilylazid umsetzen. Aus **6** und Diisopropylamin ist aber das cyclische Enamin **7** zu erhalten.

Auch die Umsetzung von **7** mit Trimethylsilylazid führte nur zu einem nicht auftrennbaren, dunkel gefärbten Reaktionsgemisch.

## Reaktionen der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine mit Nucleophilen

Die Reaktivität der einzelnen Zentren der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine gegenüber Nucleophilen sollte ähnlich wie bei denen des bekannten 3,5,6-Trichlor-1,2,4-triazins<sup>13)</sup> bestimmt werden von der relativen Stabilität der intermediären  $\sigma$ -Komplexe. Demnach ist Reaktion bevorzugt in 4(6)-Position zu erwarten. Das Experiment bestätigt diese Erwartung.

Die Umsetzung von **2** mit Diisopropylamin führt zum 4,5-Dichlor-6-diisopropylamino-1,2,3-triazin (**8**). Die sterisch weniger behinderten Amine Dimethylamin und Pyrrolidin liefern ebenso wie Methanolat und Phenolat die 4,6-disubstituierten Derivate **9a, b** und **10a, b**. Durch Erhitzen von **2** mit Natrium-methanolat oder Natrium-ethanthiolat lassen sich auch die trisubstituierten 1,2,3-Triazine **11a, b** herstellen.

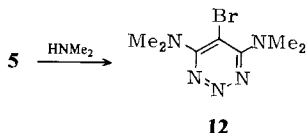
**8****9a:** R = Me**b:** R<sub>2</sub> = -[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-**10a:** R = Me**b:** R = Ph**11a:** X = OMe**b:** X = SEt

Die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen sind fast immer nahezu quantitativ. Nur die Verbindung **8** wurde in etwa 40 % Ausbeute als gelbes, zähes Öl erhalten, das auch nach mehrfachem Chromatographieren keine korrekte Elementaranalyse lieferte. Ebenfalls nicht analysenrein konnte das Triazin **10a** erhalten werden, da es stets mit dem Trimethoxytriazin **11a** verunreinigt ist und von dieser Verbindung nicht vollständig abzutrennen war.

Die Triazine **9** und **10** besitzen im Hinblick auf die Synthese donor/akzeptor-stabilsierter Azete das erforderliche Substituentenmuster der Donorreste. Um noch einen Akzeptorrest in die 5-Position einzuführen, wurde die Umsetzung mit Natriumcyanid versucht, allerdings sowohl in Dimethylformamid als auch in Dimethylsulfoxid ohne Erfolg. Auch der Versuch, durch Verwendung von Kupfercyanid in Dimethylformamid oder Ether<sup>14)</sup> zu 1,2,3-Triazin-5-carbonitrilen zu gelangen, scheiterte. Die Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurückgehalten.

Eine weitere Möglichkeit, in die 5-Position einen Akzeptor einzubauen, bestand in der Umsetzung von **9a** mit Natrium-methanthiolat und nachfolgender Oxidation des gebildeten Sulfids zu einem Sulfon. Doch selbst mit Thiolat gelang der Austausch des Chloratoms in **9a** nicht.

Auch die Reaktivität des 5-Brom-1,2,3-triazinderivats **12**, das aus Tribromtriazin und Dimethylamin erhältlich ist, reicht für Umsetzungen mit Natriumcyanid, Kupfercyanid und Thiolaten nicht aus.



### Versuche zur Reduktion der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine

Mit der Synthese der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine eröffnete sich die Aussicht, den Grundkörper, das 1,2,3-Triazin, durch Reduktion in die Hand zu bekommen.

Als ein besonders mildes Reduktionsmittel bot sich Tributylzinnhydrid<sup>15)</sup> an. Nach eintägigem Erhitzen in Benzol war keine Reaktion mit **2** zu beobachten. Das wesentlich reaktivere Lithium-aluminiumhydrid hingegen führte, ähnlich wie im Falle der Reduktion von Cyanurchlorid<sup>16)</sup>, zur vollständigen Zerstörung des Triazingerüsts, selbst wenn man bei  $-78^\circ\text{C}$  arbeitete. Mit Natrium-borhydrid und Lithium-*tri-tert*-butoxy-aluminiumhydrid entstanden schmutzig gefärbte Reaktionsgemische, die noch Ausgangsprodukte enthielten. Reduzierte Produkte ließen sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die Einwirkung von Triphenylphosphin und Wasser ließ **2** und auch **5** unverändert.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

### Experimenteller Teil

Verwendete Geräte s. Lit.<sup>1)</sup>

**4,5,6-Trichlor-1,2,3-triazin (2):** In einem sorgfältig getrockneten Schlenk-Kolben wurden unter  $\text{N}_2$  5.34 g Tetrachlorcyclopropen (**1**) (30 mmol) und 3.80 g Trimethylsilylazid (33 mmol) 8 h auf  $85^\circ\text{C}$  erhitzt. Beim Abkühlen auf  $-15^\circ\text{C}$  fielen nahezu farblose Kristalle aus. Ausb. 2.2 g (40 %). Farblose Nadeln (aus Petrolether), Schmp.  $110-112^\circ\text{C}$ .

IR(KBr): 1455, 1288, 1050,  $825\text{ cm}^{-1}$ . — UV( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 238$  ( $\lg \epsilon = 3.72$ ), 285 (Sch), 317 nm (Sch).

$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$  (184.4) Ber. C 19.54 H 0.00 N 22.78 Gef. C 19.79 H 0.08 N 22.72

**4,5,6-Tribrom-1,2,3-triazin (5):** 3.55 g Tetrabromcyclopropen (10 mmol) und 1.26 g Trimethylsilylazid (11 mmol) wurden 3 h auf  $85^\circ\text{C}$  erhitzt. Beim Abkühlen auf  $-15^\circ\text{C}$  fielen aus dem Reaktionsgemisch goldbraune Blättchen aus. Ausb. 1.46 g (46 %). Gold-gelbe Blättchen (aus Chloroform/Benzol), Schmp.  $204-206^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 1432, 1250, 1200, 1020,  $770\text{ cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 226$  ( $\lg \epsilon = 4.28$ ), 255 (Sch), 291 nm (Sch).

$\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_3$  (317.8) Ber. C 11.34 H 0.00 N 13.22 Gef. C 11.37 H 0.04 N 13.08

**1-Chlor-2-diisopropylamino-3,3-difluor-1-cyclopropen (7):** 7.25 g **6** (50 mmol) wurden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wurden 10.1 g Diisopropylamin (100 mmol), gelöst in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugetropft und die Mischung 1 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4mal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt und die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das zurückgebliebene Öl destilliert. Ausb. 6.75 g (65 %). Farbloses Öl, Sdp.  $80-84^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$ .

IR (KBr): 1825, 1300, 1270,  $990\text{ cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 268$  ( $\lg \epsilon = 4.42$ ), 310 nm (4.24). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (d, 12H), 3.47 (sept, 2 H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClF}_2\text{N}$  (209.7) Ber. C 51.55 H 6.73 N 6.68 Gef. C 51.74 H 6.79 N 6.13

**4,5-Dichlor-6-diisopropylamino-1,2,3-triazin (8):** Zu 1.84 g **2** (10 mmol) in 20 ml Benzol wurde die Lösung von 4.0 g Diisopropylamin (40 mmol) in 10 ml Benzol getropft und die Mischung 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Benzols und des überschüssigen Diisopropylamins im Rotationsverdampfer wurde das ölige Rohprodukt in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung 2mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene rote Öl wurde durch mehrfaches Säulenchromatographieren (Laufmittel Benzol/Ether) gereinigt (eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden). Ausb. 1.0 g (40%). Rot-gelbes Öl.

IR (Film): 1530, 995  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.50 (d, 12H), 4.20 (sept, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4$  Molmasse Ber. 249.15 Gef. 249 (MS)

**5-Chlor-4,6-bis(dimethylamino)-1,2,3-triazin (9a):** Zu 1.84 g **2** (10 mmol) in 30 ml Ether wurde ein 10facher Überschuß an 40proz. wäßriger Dimethylaminlösung getropft und das Zweiphasensystem 30 min kräftig gerührt. Dann schüttelte man mit je 50 ml Wasser 3mal aus, trocknete die etherische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und verdampfte das Lösungsmittel. Ausb. 1.6 g (79%). Farblose Nadeln (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 106–108°C.

IR (KBr): 1550, 1427, 1097  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 267 (lg  $\epsilon$  = 4.26), 325 nm (Sch). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.27 (s, 12H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClN}_5$  (201.7) Ber. C 41.70 H 6.00 N 34.73 Gef. C 42.00 H 6.18 N 34.67

**5-Chlor-4,6-dipyrrolidino-1,2,3-triazin (9b):** Wie **9a** aus 1.84 g **2** (10 mmol) in 10 ml Ether und 3.5 g Pyrrolidin (49 mmol) in 20 ml Ether. Ausb. 2.15 g (85%). Farblose Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan), Schmp. 155–158°C.

IR (KBr): 1550, 1340, 1100  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 267 (lg  $\epsilon$  = 4.50), 320 nm (Sch). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.97 (mc, 8H), 3.80 (mc, 8H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClN}_5$  (253.7) Ber. C 52.07 H 6.36 N 27.60 Gef. C 52.29 H 6.50 N 27.39

**5-Chlor-4,6-dimethoxy-1,2,3-triazin (10a):** 460 mg Natrium (20 mmol) wurden in 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung von 1.84 g **2** (10 mmol) in 10 ml Methanol wurde bei Raumtemp. zugetropft und die Mischung anschließend 1 h gerührt. Nach Verdampfen des Methanols wurde in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, dann eingedampft. Mehrmals aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert, war das Produkt immer noch mit **11a** verunreinigt. Ausb. 1.5 g (86%). Farblose Nadeln.

IR (KBr): 1555, 1325, 1125  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.30 (s, 6H).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_2$  Molmasse Ber. 175.58 Gef. 175 (MS)

**5-Chlor-4,6-diphenoxy-1,2,3-triazin (10b):** 1.84 g **2** (10 mmol), 1.88 g Phenol (20 mmol) und 4 g Triethylamin (36 mmol) wurden in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde 2mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel sowie das überschüssige Amin abgedampft. Ausb. 2.2 g (73%). Farblose Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether), Schmp. 188–191°C.

IR (KBr): 1532, 1482, 1310, 1188  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 235 (Sch), 285 (Sch), 315 nm (Sch). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.30 (mc, 10H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$  (299.7) Ber. C 60.11 H 3.36 N 14.02 Gef. C 59.82 H 3.42 N 13.92

**4,5,6-Trimethoxy-1,2,3-triazin (11a):** Zur Lösung von 0.46 g Natrium (20 mmol) in 10 ml Methanol wurden 0.76 g **2** (4 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 1 d unter Rühren zum Sieden erhitzt und dann das gebildete Natriumchlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel Ether) gereinigt. Ausb. 580 mg (84%). Farblose Nadeln, Schmp. 115–117°C.

IR (KBr): 1553, 1325, 1130, 980  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 259$  ( $\lg \epsilon = 3.73$ ), 270 nm (Sch). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.10$  (s, 3H), 4.20 (s, 6H).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  (171.2) Ber. C 42.11 H 5.30 N 24.55 Gef. C 42.19 H 5.35 N 24.69

**4,5,6-Tris(ethylthio)-1,2,3-triazin (11b):** Zu 508 mg Natrium (22 mmol) in 5 ml Ether wurden vorsichtig bei Raumtemp. 4.2 g Ethanthiol (26 mmol) getropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurden 700 mg **2** (3.8 mmol) portionsweise zugegeben und das Gemisch unter Rühren über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 30 ml Ether verdünnt, 2mal mit je 40 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und chromatographiert (Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausb. 770 mg (78%). Blaßgelbe Nadeln (aus Pentan), Schmp. 40–43°C.

IR (KBr): 1450, 1194, 820  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 276$  nm ( $\lg \epsilon = 4.41$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (t, 3H), 1.44 (t, 6H), 3.00 (q, 2H), 3.33 (q, 4H).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_3$  (261.4) Ber. C 41.35 H 5.78 N 16.07 Gef. C 41.75 H 5.84 N 15.82

**5-Brom-4,6-bis(dimethylamino)-1,2,3-triazin (12):** Die Lösung von 2.0 g **5** (6.3 mmol) in 30 ml Ether wurde auf –30°C abgekühlt und in diese Lösung 1.4 g Dimethylamin (31 mmol) einkondensiert. Nachdem sich die Mischung auf Raumtemp. erwärmt hatte, wurde 2mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die Etherphase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Ausb. 1.35 g (88%). Blaßgelbe Blättchen (aus Ether), Schmp. 106–108°C.

IR (KBr): 1550, 1425, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 272$  nm ( $\lg \epsilon = 4.27$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.25$  (s, 12H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrN}_5$  (246.1) Ber. C 34.16 H 4.91 N 28.45 Gef. C 34.55 H 4.83 N 27.20

## Literatur

- <sup>1)</sup> III. Mitteil.: R. Gompper und K. Schönafinger, Chem. Ber. **112**, 1514 (1979), vorstehend.
- <sup>2)</sup> Dissertation, Univ. München 1977.
- <sup>3)</sup> H. M. Cohen, J. Heterocycl. Chem. **4**, 130 (1967).
- <sup>4)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).
- <sup>5)</sup> H. R. Kricheldorf und E. Leppert, Synthesis **1976**, 329.
- <sup>6)</sup> E. V. Dehmlow und Naser-Ud-Din, J. Chem. Res. S **1978**, 40.
- <sup>7)</sup> R. Weiss und P. Kempcke, unveröffentlicht; P. Kempcke, Dissertation, Univ. München 1977.
- <sup>8)</sup> R. Gompper, E. Bartmann und H. Nöth, Chem. Ber. **112**, 218 (1979); E. Bartmann, Dissertation, Univ. München 1978.
- <sup>9)</sup> S. W. Tobey und R. West, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2481 (1966).
- <sup>10)</sup> J. S. Chickos, E. Patton und R. West, J. Org. Chem. **39**, 1647 (1974).
- <sup>11)</sup> W. C. Perkins und D. H. Wadsworth, Synthesis **1972**, 205.
- <sup>12)</sup> J. Sepiol und R. L. Soulen, J. Org. Chem. **40**, 3791 (1975).
- <sup>13)</sup> A. Piskala und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **41**, 465 (1976).
- <sup>14)</sup> D. E. Ames und C. J. A. Byrne, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1976**, 592.
- <sup>15)</sup> G. J. M. VanDerKerk, J. G. Noltes und J. G. H. Suijten, J. Appl. Chem. **7**, 366 (1937).
- <sup>16)</sup> C. Grundmann und E. Beyer, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1948 (1954).