

[4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf, XVII<sup>1)</sup>**Oxepin und 2,7-Dimethyloxepin als Dienophile bei Diels-Alder-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf**

*Rajkumar Dhar, Waltraud Hühnermann, Thomas Kämpchen,  
Wolfgang Overheu und Gunther Seitz\**

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 5. April 1982

Cycloadditionsreaktionen von Oxepin (**1**) mit dem Tetrazin **3** oder dem Triazin **12** führen zum Dihydrooxepino[4,5-*d*]pyridazin **5** bzw. Oxepino[4,5-*c*]pyridin **13** via [2 + 4]-Cycloaddition und zum Phthalazin **9** bzw. Isochinolin **14** sehr wahrscheinlich via [6 + 4]-Cycloaddition. Mit 2,7-Dimethyloxepin (**15**) erhält man im Gegensatz dazu lediglich die Reaktionsprodukte **16** und **20**, die aus der [2 + 4]-Cycloaddition resultieren. Durch Oxidation von **16** mit Silber(I)-oxid entsteht das Oxepino[4,5-*d*]pyridazin **17**, das in Salzsäure ebenso wie **20** umgelagert wird in das Pseudoazulen **19** bzw. **21**.

[4 + 2] Cycloadditions with Inverse Electron Demand, XVII<sup>1)</sup>**Oxepin and 2,7-Dimethyloxepin as Dienophiles in Diels-Alder Cycloadditions with Inverse Electron Demand**

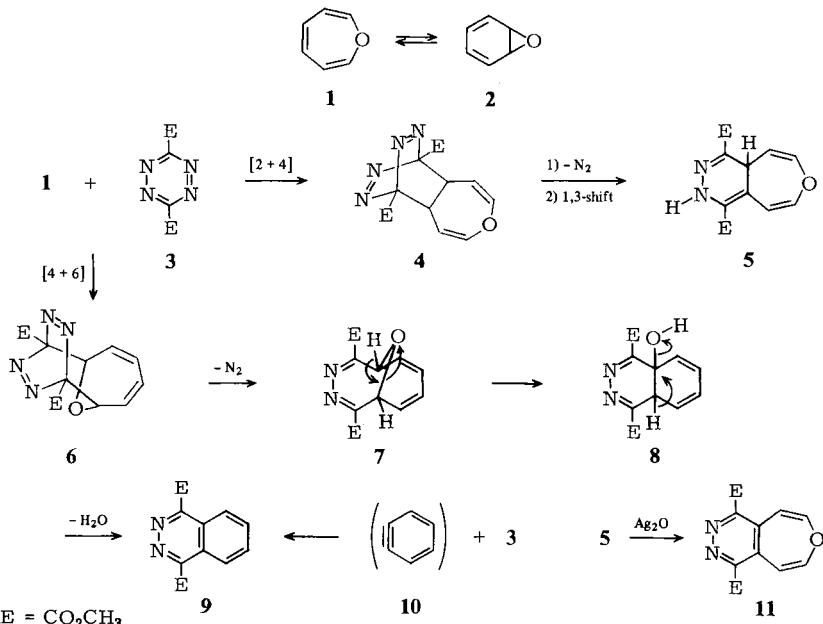
The cycloaddition reactions of oxepin (**1**) with the tetrazine **3** and the triazine **12** yield the dihydro-oxepino[4,5-*d*]pyridazine **5** and the oxepino[4,5-*c*]pyridine **13**, resp., via [2 + 4] cycloaddition as well as the phthalazine **9** and the isoquinoline **14**, resp., most probably via [6 + 4] cycloaddition. On the contrary, 2,7-dimethyloxepin (**15**) only gives the products **16** and **20**, which result from [2 + 4] cycloaddition. Oxidation of **16** by silver(I) oxide leads to the oxepino[4,5-*d*]pyridazine **17**, which as well as **20** in hydrochloric acid rearranges to the pseudoazulenes **19** and **21**, resp.

Das durch ein schnelles Valenztautomerie-Gleichgewicht charakterisierte System Oxepin (**1**)  $\rightleftharpoons$  Benzoloxid (**2**)<sup>2)</sup> zeigt als Edukt bei Diels-Alder-Additionen interessante Besonderheiten. Elektronenarme Dienophile wie z. B. Maleinsäureanhydrid reagieren in einer [2 + 4]-Cycloaddition ausschließlich mit dem bicyclischen Benzoloxid. Dies ist durch eine Reihe auch anderer Beispiele gut dokumentiert<sup>3)</sup>. Im Gegensatz dazu dominiert bei Reaktionen mit elektronenarmen Dienen, wie sie in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem oder neutralem Elektronenbedarf<sup>4)</sup> eingesetzt werden, das monocyclische Oxepin, und zwar sowohl als 2 $\pi$ - als auch als 6 $\pi$ -Dienophil<sup>5)</sup>.

Wir berichten hier über Cycloadditionen von Oxepin (**1**) und 2,7-Dimethyloxepin (**15**) an das im 1,2,4,5-Tetrazin **3** fixierte *s-cis*-Azinsystem sowie an das im 1,2,4-Triazin **12** vorhandene elektronenarme Azabutadiensystem.

### A. Oxepin als 2 π- und 6 π-Dienophil

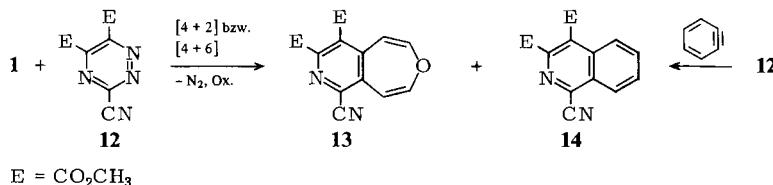
Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Oxepin (**1**) und 1,2,4,5-Tetrazin **3** lassen sich zwei Produkte im Ausbeuteverhältnis von etwa 2:1 isolieren. Nach Aussage der analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich dabei um das Dihydro-oxepino[4,5-*d*]pyridazin **5** und um das schon auf anderem Wege<sup>6)</sup> aus **3** und Dehydrobenzol (**10**) hergestellte Phthalazin **9**.



Offenbar kann **1** mit **3** auf zwei Wegen reagieren: Einerseits im Sinne einer [4 + 2]-Cycloaddition unter Bildung des tricyclischen Adduktes **4**, dessen hohe Ringspannung eine [4 + 2]-Cycloreversion zur schnellen Folgereaktion werden lässt. Nach Stickstoffeliminierung stabilisiert sich das primäre Reaktionsprodukt durch nachfolgende 1,3-Wasserstoffverschiebung zu **5**. Andererseits sind aber auch [4 + 6]-Cycloadditionen zwischen **1** und **3** symmetrieerlaubt. Mit dieser alternativen, bisher selten realisierten<sup>5c)</sup> Reaktionsmöglichkeit lässt sich die Bildung von **9** plausibel deuten. Danach sollte primär das Cycloadditionsprodukt **6** gebildet werden, das nach Stickstoffeliminierung und Valenzisomerisierung via **7** in **8** übergeht. Eliminierung von Wasser führt unter Aromatisierung zum Phthalazin **9**. Die Dihydroverbindung **5** lässt sich mit Silber(I)-oxid zum symmetrischen Oxepino[4,5-*d*]pyridazin **11** oxidieren.

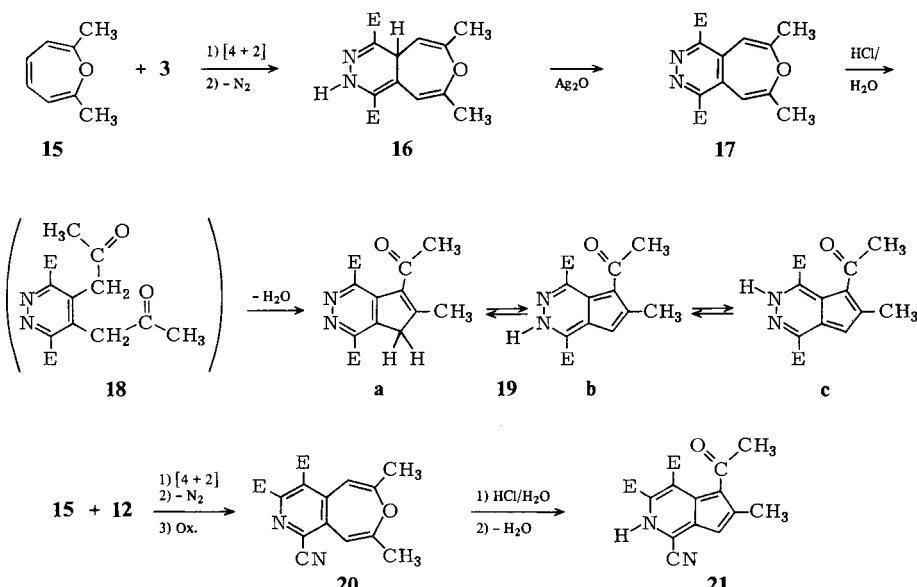
Analoges Reaktionsverhalten des Oxepins (**1**) beobachtet man, wenn man anstelle von **3** das 1,2,4-Triazin **12**<sup>7)</sup> als Reaktionspartner anbietet. Wiederum erhält man zwei Reaktionsprodukte, das Oxepino[4,5-*c*]pyridin **13** und das Isochinolin **14**; letzteres ist auch aus **12** und Dehydrobenzol zugänglich. **13** und **14** fallen im Ausbeuteverhältnis 1:1 an und konnten trotz intensiver Bemühungen dünnenschichtchromatographisch nicht voneinander getrennt werden. Möglicherweise gehen beide Spezies eine Molekülverbindung im Sinne eines Elektronendonator-Acceptorkomplexes ein.

Analytische und spektroskopische Daten stehen im Einklang mit einer 1:1-Molekülverbindung aus **13** und **14**.



### B. 2,7-Dimethyloxepin als $2\pi$ -Dienophil

Im Gegensatz zur Reaktion mit Oxepin selbst erhält man mit 2,7-Dimethyloxepin (**15**) als Dienophil nur *ein* Reaktionsprodukt, nämlich ausschließlich das Dihydrooxepino[4,5-*d*]pyridazin **16**, das mit Silber(I)-oxid zum symmetrischen Oxidationsprodukt **17** reagiert. Hinweise für die Bildung eines [4 + 6]-Cycloadduktes bzw. dessen Folgeprodukte konnten nicht erhalten werden. Möglicherweise verhindern die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen in 2- und 7-Position des Oxepinsystems diesen alternativen Reaktionsweg. Benutzt man als Reaktionsmedium ein Solvens, z. B. Dichlormethan, bei dem nicht durch Vorbehandlung mit Kaliumhydroxid-Plätzchen alle Säurespuren entfernt wurden, erhält man neben **16** ein zweites Reaktionsprodukt **19**, das auch entsteht, wenn man **17** mit konz. Salzsäure behandelt. Analytische und spektroskopische Daten bestätigen Konstitution **19b,c** für das säurekatalysierte Umlagerungsprodukt von **17**. Dessen Bildung lässt sich plausibel deuten<sup>8)</sup>, wenn man primär Ringöffnung von **17** zu **18** annimmt, das anschließend intramolekular Aldolkondensation eingeht zum tautomeren Pseudoazulensystem **19a**  $\rightleftharpoons$  **b**  $\rightleftharpoons$  **c**. Anhand spektroskopischer



Daten lässt sich Konstitution **19a** eindeutig ausschließen, da im IR-Spektrum eine intensive N – H-Valenzschwingungsbande registriert wird; nicht endgültig lässt sich zwischen **19b** und **c** entscheiden.

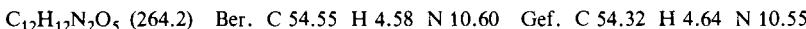
Die Reaktion von **15** mit dem Triazin **12** verläuft im wesentlichen analog, die Dihydrozwischenstufe wie **16** kann hier jedoch nicht isoliert werden. Man erhält gleich das oxidierte Oxepino[4,5-*c*]pyridin **20**, das mit konz. Salzsäure analog **17** in das Cyclopenta[*c*]pyridin **21** umgewandelt werden kann. Eine alternative Konstitution für **21** mit der Acetylgruppe in 7-Position kann anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Allylkopplung des Fünfringprotons mit den Methylprotonen <sup>4</sup>J = 1.3 Hz) ausgeschlossen werden.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Untersuchungen, der *Hoechst AG* und der *Bayer AG* für Chemikalien spenden.

## Experimenteller Teil

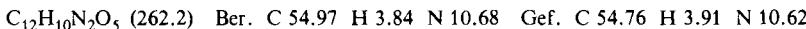
**2,4a-Dihydroxepino[4,5-*d*]pyridazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (5) und 1,4-Phthalazin-dicarbonsäure-dimethylester (9):** Eine Suspension von 2.0 g (10 mmol) **3** in einer Lösung von 0.94 g (10.0 mmol) **1** in 60 ml getrocknetem und säurefreiem Dichlormethan wird unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt, bis die rote Farbe von **3** verblaßt ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen gelbbrauen Kristallbrei, der nach Waschen mit wenig eiskaltem Methanol und Trocknen an der Luft 2.5 g eines gelben Kristallpulvers liefert, in dem sich durch DC zwei Produkte nachweisen lassen. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus Methanol werden 1.6 g (60%) des schwerer löslichen **5** und 0.8 g (34%) **9** gewonnen.

**5:** Schmp. 187°C. – IR (KBr): 3350, 1720, 1700, 1482, 1350, 1271, 1105 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 395 (3.74), 279 nm (4.19). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.83 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), AMX-Signal ( $\delta_X$  = 4.57, q, 4a-H,  $J_{MX}$  = 6 Hz,  $J_{AX}$  = 2 Hz;  $\delta_M$  = 5.1, t, 5-H,  $J_{AX}$  =  $J_{MX}$  = 6 Hz;  $\delta_A$  = 6.35, q, 6-H,  $J_{AX}$  = 2 Hz,  $J_{AM}$  = 6 Hz), AB-Signal ( $\delta_A$  = 6.3,  $\delta_B$  = 6.57,  $J$  = 7.5 Hz, 8- und 9-H). – MS (70 eV): *m/e* = 264 (32%, M<sup>+</sup>).



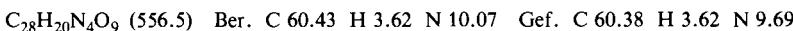
**9:** Schmp. 177°C (aus Methanol) (Lit.<sup>6)</sup> 176 – 177°C), identisch mit authentischem Material<sup>6)</sup>.

**Oxepino[4,5-*d*]pyridazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (11):** Man löst 0.88 g (3.00 mmol) **5** in 50 ml Chloroform, fügt 2.3 g (10 mmol) Silberoxid hinzu und röhrt die Suspension bei Raumtemp. solange, bis **5** durch DC nicht mehr nachweisbar ist. Man filtriert, wäscht den Rückstand mehrfach mit Chloroform, engt ein und filtriert anschließend durch eine Kieselgelsäule (10 cm, Ø 1.5 cm). Das orangegelbe Filtrat wird eingeeengt, die orangefarbenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 168°C, Ausb. 0.54 g (63%). – IR (KBr): 1712, 1440, 1275, 1215, 1085 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.7 (s, 6H, 2OCH<sub>3</sub>), AB-Signal ( $\delta_A$  = 5.83, 5-, 9-H,  $\delta_B$  = 6.13, 6-, 8-H,  $J$  = 7 Hz). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 254 (4.19), 306 nm (3.55). – MS (70 eV): *m/e* = 262 (30%, M<sup>+</sup>).

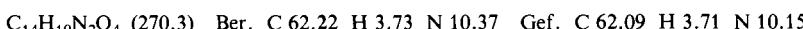


**1-Cyanoxepino[4,5-*c*]pyridin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (13) und 1-Cyan-3,4-isochinolin-dicarbonsäure-dimethylester (14) als 1:1-Molekülverbindung:** Eine Lösung von 2.20 g (10.0 mmol) **12**<sup>7)</sup> und 0.94 g (10.0 mmol) **1** in 50 ml getrocknetem Benzol wird unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt, bis **12** durch DC nicht mehr nachweisbar ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer Kieselgelsäule (30 cm, Ø 3 cm) mit Essig-

säure-ethylester/Benzol (3 : 2) chromatographiert. Man erhält 472 mg (16%) eines 1:1-Gemisches von **13** und **14**, das sich durch DC nicht auftrennen lässt und einen Schmp. von 174°C zeigt. – IR (KBr): 3070, 2960, 2235, 1722, 1668, 1552, 1537, 1505, 1440, 1400, 1385, 1365, 1325, 1288, 1242, 1228, 1167, 1091, 1050, 980, 935, 810, 775 cm<sup>-1</sup>. – UV (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 250 (4.14), 271 (4.15), 318 (3.25), 324 nm (3.28). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.97 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.1 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.0–6.05 (zwei einander überlappende AB-Systeme, 4H, Oxepin-H), 7.9–8.6 (m, 4H, Aromaten-H).

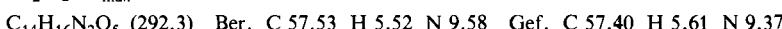


**1-Cyan-3,4-isochinolinindicarbonsäure-dimethylester (14):** Zu einer Lösung von 1.1 g (5.0 mmol) **12** in 50 ml getrocknetem Benzol gibt man ca. 1.5 g (10 mmol) frisch bereitetes, noch feuchtes Benzoldiazonium-2-carboxylat<sup>9)</sup> und erhitzt die Suspension 12 h unter Röhren. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ether erhält man 1.2 g (89%) farbloser Kristalle vom Schmp. 174°C. – IR (KBr): 3075, 3030, 2960, 2240, 1710, 1615, 1565, 1500, 1435, 1395, 1385, 1360, 1285, 1235, 1200, 1165, 1152, 1035, 978, 939, 888, 822, 812, 775, 760, 728, 660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.10 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.9–8.6 (m, 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 271 (5.7%, M<sup>+</sup>), 154 (100%).



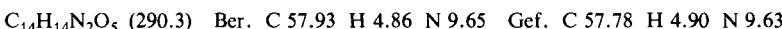
**2,4a-Dihydro-6,8-dimethyloxepino[4,5-d]pyridazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (16):** Eine Suspension von 0.7 g (3.5 mmol) **3** in 50 ml trockenem Dichlormethan wird mit 0.4 g (3.5 mmol) **15** 20 h unter Rückfluß und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit erhitzt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Kristallgemisch enthält laut DC Spuren von **17**, geringe Mengen Dihydrotetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester sowie **16** und **19**. Das Gemisch wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CCl<sub>4</sub>/Isobutylalkohol (50 + 5), zweimal entwickelt, Elutionsmittel Methanol) getrennt.

1. Fraktion: 0.5 g (49%) **16**, Schmp. 156°C. – IR (KBr): 3362, 1715, 1445, 1355, 1190 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7 (mc, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 2 Hz), 3.87 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.33 (mc, 1H, 5-H), 4.83 (mc, 1H, 4a-H), 6.2 (verbreitertes s, 1H, 9-H), 8.17 (br. s, 1H, NH). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 284 (4.18), 402 nm (3.79). – MS (70 eV): *m/e* = 292 (29%, M<sup>+</sup>).



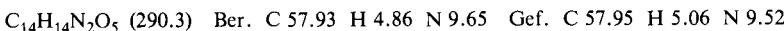
2. Fraktion: 90 mg (9%) **19**, Schmp. 224°C (Zers.), identisch mit dem durch saure Hydrolyse aus **17** entstandenen Umlagerungsprodukt.

**6,8-Dimethyloxepino[4,5-d]pyridazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (17):** Herstellungsvorschrift analog der für **11**. Ausb. 0.2 g (41%) aus 0.4 g **16**. Schmp. 158°C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): 2965, 1736, 1685, 1538, 1449, 1409, 1383, 1331, 1278, 1223, 1200, 1161, 1141, 1003, 990, 938, 921, 830, 822, 804, 782, 735 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 262 (4.35), 330 nm (3.38). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.03 (d, 6H, CH<sub>3</sub>, *J* = 1 Hz), 4.01 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.17 (q, 2H, Oxepin-H, *J* = 1 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 290 (72%, M<sup>+</sup>), 232 (100%).

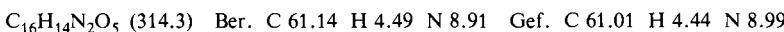


**5-Acetyl-6-methyl-2H-cyclopenta[d]pyridazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (19):** Man löst 290 mg (1.0 mmol) **17** in 30 ml Methanol, fügt 5 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und röhrt das Reaktionsgemisch 1 h. Die ausgefallenen, orangefarbenen Kristalle werden aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 260 mg (90%), Schmp. 224°C (Zers.) (Nitromethan). – IR (KBr): 3200, 2870, 1733, 1718, 1640, 1535, 1498, 1436, 1404, 1358, 1322, 1285, 1208, 1170, 1050, 1006, 985, 940, 862, 830, 812, 755 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 308 (4.3), 364 nm (3.5). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.77 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 0.6 Hz), 4.0 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.17 (s,

$3\text{H}, \text{OCH}_3)$ , 7.29 (q, 1H, Fünfring-H,  $J = 0.6$  Hz), 7.36 (s, 1H, NH). – MS (70 eV):  $m/e = 290$  (24%),  $M^+$ , 275 (100%).



*1-Cyan-6,8-dimethyloxepino[4,5-c]pyridin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (**20**): Eine Lösung von 1.1 g (5.0 mmol) **12** und 0.61 g (5.0 mmol) **15** in 50 ml trockenem Benzol wird solange (ca. 10 h) unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit erhitzt, bis **12** durch DC nicht mehr nachweisbar ist. Durch SC an Kieselgel, zunächst mit *n*-Hexan, dann mit *n*-Hexan/Benzol (1:1) und schließlich mit *n*-Hexan/Essigsäure-ethylester (95 + 5) erhält man 440 mg **20** (28%), Schmp. 168°C. (Mit Benzol/Essigsäure-ethylester/Aceton (1:1:1) erhält man 110 mg eines zweiten Reaktionsproduktes, dessen Struktur bisher nicht geklärt werden konnte.) – IR (KBr): 3007, 2958, 2235, 1723, 1672, 1538, 1432, 1392, 1371, 1325, 1315, 1288, 1255, 1225, 1212, 1172, 1050, 1036, 1020, 975, 968, 948, 928, 871, 860, 845, 811, 800, 761, 682 cm<sup>-1</sup>. – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 274 (4.21), 348 nm (3.24). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 1.95 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J < 1$  Hz), 2.01 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J < 1$  Hz), 3.95 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.46 (q, 1H, Oxepin-H,  $J < 1$  Hz), 5.91 (q, 1H, Oxepin-H,  $J < 1$  Hz). – MS (70 eV):  $m/e = 314$  (100%,  $M^+$ ).



*S-Acetyl-1-cyan-6-methyl-2H-cyclopenta[c]pyridin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester* (**21**): Man führt eine Suspension von 314 mg (1.0 mmol) **20** solange in 50 ml konz. Salzsäure, bis alles gelöst ist, läßt 8 h bei Raumtemp. stehen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in Aceton auf, wonach orangegelbe Kristalle in analysenreiner Form ausfallen. Ausb. 130 mg (41%), Schmp. > 350°C. – IR (KBr): 3180, 3070, 2960, 1725, 1675, 1617, 1440, 1362, 1312, 1296, 1238, 1208, 1180, 1155, 1075, 1008, 968, 888, 842, 819, 793, 781, 659, 651 cm<sup>-1</sup>. – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 256 (4.24), 332 (4.12), 345 (sh; 4.08), 405 nm (3.79). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ): δ = 2.84 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.28 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.30 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.19 (br. s. 1H, Fünfring-H), NH-Signal nicht sichtbar. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 70°C):  $\text{CH}_3$ -Signale vom Lösungsmittelsignal überdeckt, δ = 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.77 (qc, 1H, Fünfring-H, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz), 11.9 (br.s, 1H, NH). – MS (70 eV):  $m/e = 314$  (71%,  $M^+$ ), 198 (100%).



<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: G. Seitz, R. Dhar und W. Hühnermann, Chem.-Ztg. **106**, 100 (1982).

<sup>2)</sup> Zusammenfassungen: <sup>2a)</sup> E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967). – <sup>2b)</sup> L. A. Paquette, in J. P. Snyder: Non-benzenoid Aromatics, Bd. 1, S. 249, Academic Press, London 1969. – <sup>2c)</sup> D. M. Jerina, H. Yagi und J. W. Daly, Heterocycles **1**, 267 (1973). – <sup>2d)</sup> G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

<sup>3)</sup> Zusammenfassungen: H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

<sup>4)</sup> J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 779 (1980), und dort zitiertes Schrifttum.

<sup>5a)</sup> G. Seitz und T. Kämpchen, Chem.-Ztg. **99**, 503 (1975). – <sup>5b)</sup> A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, S. J. Girgenti und M. Schaefer-Ridder, J. Org. Chem. **43**, 315 (1978). – <sup>5c)</sup> T. Bau, Y. Wakita und K. Kanematsu, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5415 (1980). – <sup>5d)</sup> T. Bau und K. Kanematsu, Heterocycles **15**, 373 (1981).

<sup>6)</sup> J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. **1966**, 4979.

<sup>7)</sup> G. Seitz, R. Dhar und T. Kämpchen, Arch. Pharm. (Weinheim) **315**, 697 (1982).

<sup>8)</sup> K. Dimroth, G. Pohl und H. Follmann, Chem. Ber. **99**, 634 (1966); sowie R. Huisgen, E. Laschtuvka, I. Ugi und A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. **630**, 128 (1960).

<sup>9)</sup> M. Stiles und R. G. Miller, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3802 (1960).