

[4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf, XVII¹⁾

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, XVII¹⁾

Oxepin and 2,7-Dimethyloxepin as Dienophiles in Diels-Alder Cycloadditions with Inverse Electron Demand

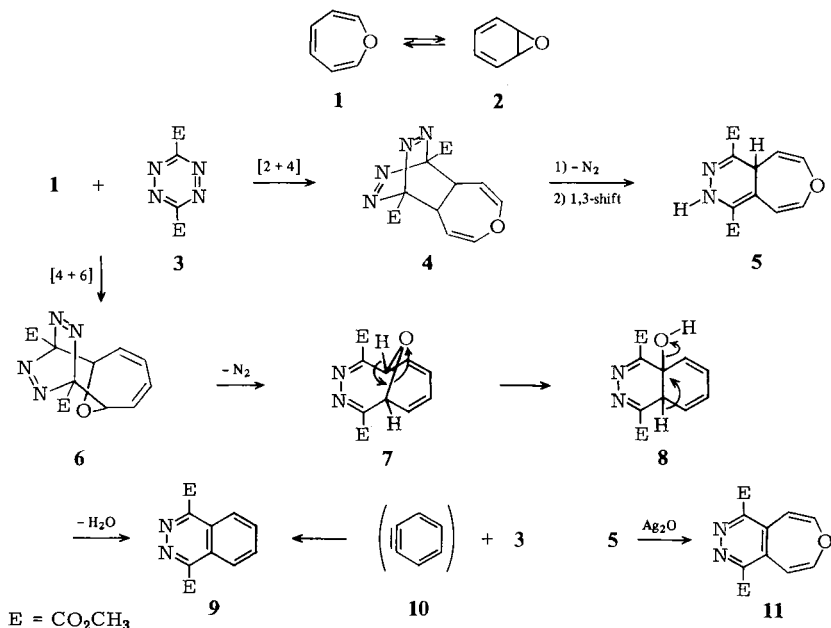
The cycloaddition reactions of oxepin (**1**) with the tetrazine **3** and the triazine **12** yield the dihydro-oxepino[4,5-*d*]pyridazine **5** and the oxepino[4,5-*c*]pyridine **13**, resp., via [2 + 4] cycloaddition as well as the phthalazine **9** and the isoquinoline **14**, resp., most probably 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**)²⁾ 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 dokumentiert³⁾. Im Gegensatz dazu dominiert bei Reaktionen mit elektronenarmen Dienenen, wie sie in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem oder neutralem Elektronenbedarf⁴⁾ eingesetzt werden, das monocyclische Oxepin, und zwar sowohl als 2 π - als auch als 6 π -Dienophil⁵⁾.

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

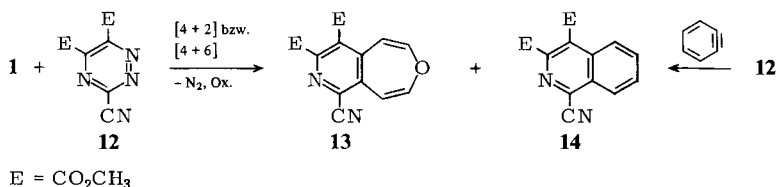
Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Oxepin (**1**) und 1,2,4,5-Tetrazin **3** lassen sich zwei Produkte im Ausbeuteverhältnis von etwa 2:1 isolieren. Nach Aussage der analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich dabei um das Dihydro-oxepino[4,5-*d*]pyridazin **5** und um das schon auf anderem Wege⁶⁾ 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^{5c)} 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.

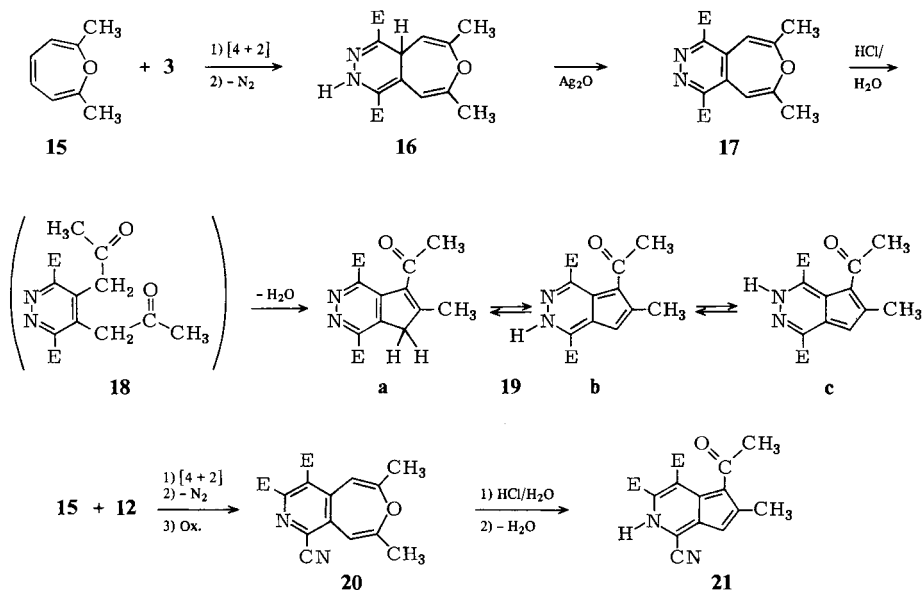
Analoges Reaktionsverhalten des Oxepins (**1**) beobachtet man, wenn man anstelle von **3** das 1,2,4-Triazin **12**⁷⁾ als Reaktionspartner anbietet. Wiederum erhält man zwei Reaktionsprodukte, das Oxepino[4,5-*c*]pyridin **13** und das Isochinolin **14**; letzteres ist auch aus **12** und Dehydrobenzol zugänglich. **13** und **14** fallen im Ausbeuteverhältnis 1:1 an und konnten trotz intensiver Bemühungen dünnschichtchromatographisch 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 π -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 deuten⁸⁾, 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 $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Allylkopplung des Fünfringprotons mit den Methylprotonen $^4J = 1.3\text{ Hz}$) 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 Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

2,4a-Dihydrooxepino[4,5-*d*]pyridazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (5) und 1,4-Phthalazindicarbonsäure-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 Rühren und Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt, bis die rote Farbe von **3** verblaßt ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen gelbbraunen 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^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 395 (3.74), 279 nm (4.19). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.83 (s, 6H, OCH_3), AMX-Signal (δ_{X} = 4.57, q, 4a-H, J_{MX} = 6 Hz, J_{AX} = 2 Hz; δ_{M} = 5.1, t, 5-H, J_{AX} = J_{MX} = 6 Hz; δ_{A} = 6.35, q, 6-H, J_{AX} = 2 Hz, J_{AM} = 6 Hz), AB-Signal (δ_{A} = 6.3, δ_{B} = 6.57, J = 7.5 Hz, 8- und 9-H). – MS (70 eV): m/e = 264 (32%, M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (264.2) Ber. C 54.55 H 4.58 N 10.60 Gef. C 54.32 H 4.64 N 10.55

9: Schmp. 177°C (aus Methanol) (Lit.⁶⁾ $176 - 177^\circ\text{C}$), identisch mit authentischem Material⁶⁾.

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 rührt 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, \varnothing 1.5 cm). Das orangefarbene Filtrat wird eingengt, die orangefarbenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 168°C , Ausb. 0.54 g (63%). – IR (KBr): 1712, 1440, 1275, 1215, 1085 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.7 (s, 6H, 2 OCH_3), AB-Signal (δ_{A} = 5.83, 5-, 9-H, δ_{B} = 6.13, 6-, 8-H, J = 7 Hz). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 254 (4.19), 306 nm (3.55). – MS (70 eV): m/e = 262 (30%, M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ (262.2) Ber. C 54.97 H 3.84 N 10.68 Gef. C 54.76 H 3.91 N 10.62

1-Cyanoxepino[4,5-*c*]pyridin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (13) und 1-Cyan-3,4-isochinolindicarbonsäure-dimethylester (14) als 1:1-Molekülverbindung: Eine Lösung von 2.20 g (10.0 mmol) **12**⁷⁾ und 0.94 g (10.0 mmol) **1** in 50 ml getrocknetem Benzol wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt, bis **12** durch DC nicht mehr nachweisbar ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer Kieselgelsäule (30 cm, \varnothing 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^{-1} . – UV (CD_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 250 (4.14), 271 (4.15), 318 (3.25), 324 nm (3.28). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.97 (s, 6H, OCH_3), 4.1 (s, 3H, OCH_3), 4.13 (s, 3H, OCH_3), 5.0–6.05 (zwei einander überlappende AB-Systeme, 4H, Oxepin-H), 7.9–8.6 (m, 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_9$ (556.5) Ber. C 60.43 H 3.62 N 10.07 Gef. C 60.38 H 3.62 N 9.69

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-carboxylat⁹⁾ und erhitzt die Suspension 12 h unter Rühren. 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^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.10 (s, 3H, OCH_3), 4.13 (s, 3H, OCH_3), 7.9–8.6 (m, 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 271 (5.7%, M^+), 154 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.3) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.09 H 3.71 N 10.15

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 Dihydropyrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester sowie **16** und **19**. Das Gemisch wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Laufmittel $\text{CCl}_4/\text{Isobutylalkohol}$ (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^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.7 (mc, 3H, CH_3), 2.0 (d, 3H, CH_3 , J = 2 Hz), 3.87 (s, 6H, OCH_3), 4.33 (mc, 1H, s-H), 4.83 (mc, 1H, 4a-H), 6.2 (verbereitertes s, 1H, 9-H), 8.17 (br. s, 1H, NH). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 284 (4.18), 402 nm (3.79). – MS (70 eV): m/e = 292 (29%, M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (292.3) Ber. C 57.53 H 5.52 N 9.58 Gef. C 57.40 H 5.61 N 9.37

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^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 262 (4.35), 330 nm (3.38). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.03 (d, 6H, CH_3 , J = 1 Hz), 4.01 (s, 6H, OCH_3), 6.17 (q, 2H, Oxepin-H, J = 1 Hz). – MS (70 eV): m/e = 290 (72%, M^+), 232 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (290.3) Ber. C 57.93 H 4.86 N 9.65 Gef. C 57.78 H 4.90 N 9.63

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 rührt 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^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 308 (4.3), 364 nm (3.5). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 2.53 (s, 3H, CH_3), 2.77 (d, 3H, CH_3 , J = 0.6 Hz), 4.0 (s, 3H, OCH_3), 4.17 (s,

3 H, OCH₃), 7.29 (q, 1 H, Fünfring-H, $J = 0.6$ Hz), 7.36 (s, 1 H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 290$ (24%, M⁺), 275 (100%).

C₁₄H₁₄N₂O₅ (290.3) Ber. C 57.93 H 4.86 N 9.65 Gef. C 57.95 H 5.06 N 9.52

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⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 274 (4.21), 348 nm (3.24). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.95$ (d, 3 H, CH₃, $J < 1$ Hz), 2.01 (d, 3 H, CH₃, $J < 1$ Hz), 3.95 (s, 6 H, OCH₃), 5.46 (q, 1 H, Oxepin-H, $J < 1$ Hz), 5.91 (q, 1 H, Oxepin-H, $J < 1$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 314$ (100%, M⁺).

C₁₆H₁₄N₂O₅ (314.3) Ber. C 61.14 H 4.49 N 8.91 Gef. C 61.01 H 4.44 N 8.99

5-Acetyl-1-cyan-6-methyl-2H-cyclopenta[c]pyridin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (21): Man rührt 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⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 256 (4.24), 332 (4.12), 345 (sh; 4.08), 405 nm (3.79). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): $\delta = 2.84$ (s, 3 H, CH₃), 2.91 (s, 3 H, CH₃), 4.28 (s, 3 H, OCH₃), 4.30 (s, 3 H, OCH₃), 7.19 (br. s, 1 H, Fünfring-H), NH-Signal nicht sichtbar. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 70 °C): CH₃-Signale vom Lösungsmittelsignal überdeckt, $\delta = 3.88$ (s, 3 H, OCH₃), 3.92 (s, 3 H, OCH₃), 6.77 (qc, 1 H, Fünfring-H, ⁴ $J = 1.3$ Hz), 11.9 (br. s, 1 H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 314$ (71%, M⁺), 198 (100%).

C₁₆H₁₄N₂O₅ (314.3) Ber. C 61.14 H 4.49 N 8.91 Gef. C 60.96 H 4.50 N 8.83

- ¹⁾ XVI. Mitteil.: G. Seitz, R. Dhar und W. Hühnemann, Chem.-Ztg. **106**, 100 (1982).
- ²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967). – ^{2b)} L. A. Paquette, in J. P. Snyder: Non-benzenoid Aromatics, Bd. 1, S. 249, Academic Press, London 1969. – ^{2c)} D. M. Jerina, H. Yagi und J. W. Daly, Heterocycles **1**, 267 (1973). – ^{2d)} G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- ³⁾ Zusammenfassungen: H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- ⁴⁾ J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 779 (1980), und dort zitiertes Schrifttum.
- ⁵⁾ ^{5a)} G. Seitz und T. Kämpchen, Chem.-Ztg. **99**, 503 (1975). – ^{5b)} A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, S. J. Girgenti und M. Schaefer-Ridder, J. Org. Chem. **43**, 315 (1978). – ^{5c)} T. Bau, Y. Wakita und K. Kanematsu, J. Am. Chem. Soc. **108**, 5415 (1980). – ^{5d)} T. Bau und K. Kanematsu, Heterocycles **15**, 373 (1981).
- ⁶⁾ J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. **1966**, 4979.
- ⁷⁾ G. Seitz, R. Dhar und T. Kämpchen, Arch. Pharm. (Weinheim) **315**, 697 (1982).
- ⁸⁾ 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).
- ⁹⁾ M. Stiles und R. G. Miller, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3802 (1960).

[101/82]