

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 87¹⁾

Zur Kenntnis des *N*-Phenylnitrilimins

Rolf Huisgen*, Werner Fliege²⁾ und Winfried Kolbeck³⁾

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

Eingegangen am 3. Januar 1983

Während disubstituierte Nitrilimine in großer Zahl als nicht isolierbare 1,3-Dipole in Cycloadditionen genutzt wurden, wird hier *N*-Phenylnitrilimin (**7**) als erster monosubstituierter, abfangbarer Vertreter vorgestellt. Die Photolyse des 2-Phenyltetrazols in Gegenwart von Acrylsäuremethylester führt zum 1-Phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäureester, der anschließender Photo-Ringöffnung unterliegt. Das Natriumsalz des α -Nitroformaldehyd-phenylhydrazons (**15**) spaltet in siedendem Acetonitril NaNO_2 ab, wobei **7** in situ von Acrylsäureester, Styrol und Norbornen aufgenommen wird. Acrylsäureester vermag auch mit der anionischen Vorstufe **15** zu reagieren und andere Produkte zu liefern. 1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin geht vermutlich auf die Umsetzung von **7** mit **15** zurück.

1,3-Dipolar Cycloadditions, 87¹⁾

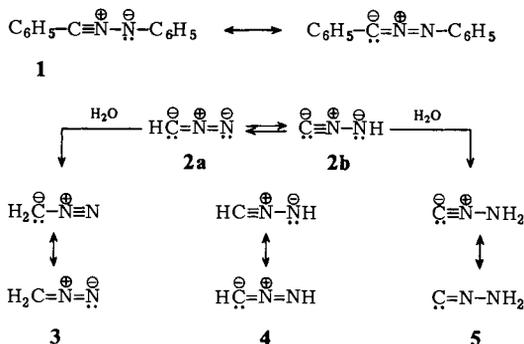
Contributions to the Chemistry of *N*-Phenylnitrilimine

The *N*-phenyl derivative **7** is introduced as the first monosubstituted and interceptible nitrilimine whereas the cycloadditions of disubstituted representatives have been preparatively utilized in the past. Photolysis of 2-phenyltetrazole in the presence of methyl acrylate gives rise to methyl 1-phenyl-2-pyrazoline-5-carboxylate which on further irradiation suffers ring cleavage. The sodium salt of α -nitroformaldehyde phenylhydrazone (**15**) eliminates NaNO_2 in refluxing acetonitrile whereby the intermediate **7** is accepted in situ by acrylic ester, styrene and norbornene. The interaction of methyl acrylate with the anionic precursor **15** furnishes further products. The formal dimer of **7**, the 1,4-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine, is probably formed by reaction of **7** with **15**.

Das nur in situ umsetzbare Diphenylnitrilimin (**1**) erwies sich als hochreaktiver 1,3-Dipol, der als Modell für die Klasse der *Nitrilimine* diente. Bereitwillig addiert sich **1** an CC-Doppel- und Dreifachbindungen⁴⁾ sowie an Heteromehrfachbindungen verschiedenster Art. Konkurrenzversuche mit Dipolarophilen-Paaren⁵⁾ ergaben eine U-förmige Aktivitätsfunktion von **1**, wenn man $\log k_2$ als Funktion der Elektronendichte der dipolarophilen Mehrfachbindung betrachtet. Diese U-Funktion charakterisiert **1** als elektrophil-nucleophilen 1,3-Dipol (Typ II der *Sustmann*schen Klassifizierung)^{6,7)}.

Den unsubstituierten Grundkörpern kommt stets besonderes Interesse zu. Dem farblosen Tautomeren des Diazomethans, welches *Müller* und *Kreutzmann*⁸⁾ 1934 beim Ansäuern des Diazomethylithiums erhielten, wurde die Struktur **4** des Formonitrilimins zugeschrieben. Die mangelnde Fähigkeit des „Isodiazomethans“, 1,3-dipolare Cycloadditionen einzugehen, ließ an der Formel **4** zweifeln. *Müller* et al.⁹⁾ leiteten 1968 aus den spektroskopischen und chemischen Eigen-

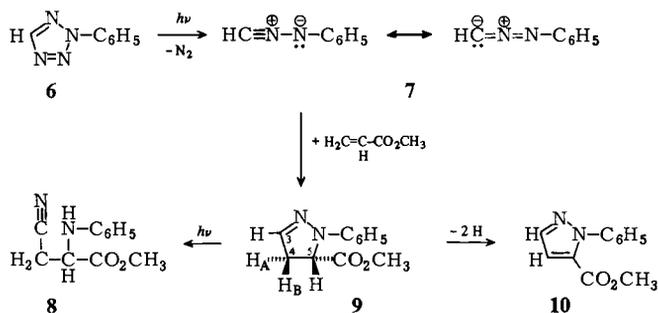
schaften ab, daß im Isodiazomethan das Aminoisonitril (5) (Knallsäureamid) vorliegt. Ob auch 4 im Rahmen der „Doppeltautomerie“ auftritt, blieb unsicher; für die thermodynamische Stabilität dürfte $3 > 5 > 4$ gelten.



Obwohl das *N*-Phenylnitrilimin (7) auch noch eine Tautomerie mit Anilinoisonitril möglich erscheinen läßt, zeigt es die Reaktivität des 1,3-Dipols. Die schon länger zurückliegenden Experimente werden aus äußeren Gründen erst jetzt publiziert, was auch für die nachstehenden Mitteilungen gilt.

A. Photolyse des 2-Phenyltetrazols

Die Thermolyse (160 °C)^{4,10} und Photolyse^{11,12} des 2,5-Diphenyltetrazols bieten ergebigere Wege zum Diphenylnitrilimin (1). Inter- und intramolekulare Konkurrenzversuche sicherten die Identität mit der Zwischenstufe 1, die bei der Dehydrohalogenierung des (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrazins auftrat¹¹. Die Photolyse des 2-Phenyltetrazols (6) bewährte sich auch als Zugang zum monosubstituierten Nitrilimin 7.



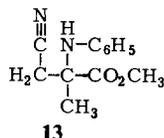
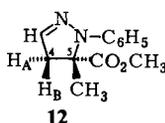
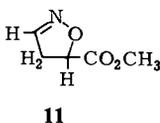
Als man 6 (0.08 M) in 0.5 M *Acrylsäure-methylester* in Benzol mit der Quecksilber-Hochdrucklampe im Quarzgefäß 10 Stunden bestrahlte, wurden 65% Stickstoff entwickelt; die Abscheidung eines braunen Films verlangsamte die Photolyse. Nach einem Vorlauf, der unverbrauchtes 6 enthielt, ergab die Hochvakuum-Destillation den 1-Phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäureester (9) und dessen Ringöffnungsprodukt, den 2-Anilino-3-cyanpropionsäure-methylester (8). Das NMR-Spektrum wies auf ein Verhältnis 9:8 von 74:26; die Ausbeute betrug 72%, auf verbrauchtes 6 bezogen. Die Ringöffnung 9 → 8 ist ein photochemischer Folgeschritt. Bei längerer Belichtung nahm der An-

teil von **8** auf Kosten von **9** zu, und eine Dehydrierung zum Pyrazol **10** wurde als weitere Folgereaktion beobachtbar. Nach 28stündiger Bestrahlung war die Stickstoff-Entbindung vollständig; das zu 60% erhaltene Produkt enthielt **8**, **9** und **10** im Verhältnis 70:21:9.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Pyrazolins **9** tritt das Triplett des 3-H bei δ 6.70 mit $J_{3,4} = 1.8$ Hz auf. Die Daten für die 4- und 5-ständigen Protonen sind denen des 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylesters¹³⁾ sehr ähnlich; die δ -Werte sind um 0.1–0.2 ppm nach höherem Feld verschoben. Das Kopplungsmuster des ABMX-Spektrums der Ringprotonen läßt keinen Zweifel an der Additionsrichtung. Das 5-H erscheint als Doppeldublett bei δ 4.56. Chloranil-Dehydrierung überführte **9** in den bekannten 1-Phenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester (**10**).

Das IR-Spektrum des ringoffenen Produkts **8** weist die NH-Schwingung bei 3410 und die Nitril-Absorption bei 2260 cm^{-1} auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschwindet das NH-Signal (δ 4.40) bei Deuterierung. CH_2 -Dublett und CH-Triplett fanden sich bei δ 2.85 und 4.40 mit $J_{2,3} = 5.5$ Hz.

Die Additionsrichtung des *N*-Phenylnitrilimins (**7**) an Acrylsäureester entspricht derjenigen des Diphenylnitrilimins; auch dort blieb der isomere 4-Carbonester unter der 1proz. Nachweisgrenze¹⁴⁾. Ringöffnungen vom Typ **9** \rightarrow **8** sind bei Isoxazolen und Isoxazolinen unter Basenkatalyse bekannt; beim 2-Isoxazolin-5-carbonsäureester (**11**) vollzog sie sich mit einer Spur Triethylamin bei Raumtemperatur¹⁵⁾. Es ist denkbar, daß es bei **9** im photoangeregten Zustand zu einer ähnlichen baseninduzierten Ringöffnung kommt. Die gleiche photochemische β -Eliminierung wurde schon von *Schrader*¹⁶⁾ bei phenylierten 2-Pyrazolinen beobachtet.



Bei 8stündiger Bestrahlung von **6** in 0.7 M benzolischem *Methacrylsäure-methylester* wurden 79% Stickstoff freigesetzt. Zu 67% fiel ein hochvakuumdestilliertes Gemisch an, das **12** und **13** in nahezu gleichen Mengen enthielt. Dickschicht-Chromatographie ermöglichte die Trennung. Wiederum stimmt die Orientierung bei der Cycloaddition mit der für **1** gefundenen¹⁴⁾ überein.

Die beiden 4-H im 2-Pyrazolin **12** treten als AB-Spektrum bei δ 3.32 und 2.87 mit $J_{AB} = -17.9$ Hz in Erscheinung, zusätzlich durch die Kopplung mit 3-H aufgespalten. Das Triplett des 3-H an der CN-Doppelbindung findet sich mit $J_{3,4} = 1.8$ Hz bei δ 6.68. Diese Kopplung ist immer klein; in zahlreichen Cyclopenten-Derivaten wird sie bei 60 MHz nicht mehr aufgelöst.

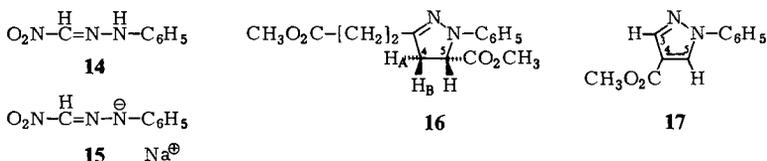
Das Anilinnitril **13** verrät sich im IR-Spektrum mit NH-Bande bei 3360 und Nitril-schwingung bei 2242 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führt die Diastereotopie der CH_2 -Protonen zu geringfügiger Aufspaltung; die breite NH-Absorption tritt bei δ 4.13 auf. Das Singulett des 2-Methyls erscheint bei δ 1.69, während das äquatoriale 5- CH_3 in der Envelope-Konformation des Pyrazolins **12** vom *N*-Phenyl nach δ 1.51 hochfeldverschoben wird.

Toubro und *Holm*¹⁷⁾ berichteten vor kurzem von der 6-Photolyse in Polyvinylchlorid bei 85 K. Eine IR-Absorption bei 2014 cm⁻¹ und ein UV-Maximum bei 310 nm wurden auf freies *N*-Phenylnitrilimin (**7**) zurückgeführt, das bei der weiteren Bestrahlung in Blausäure und 1-Azacyclohepta-1,2,4,6-tetraen übergehen soll.

B. Nitroformaldehyd-phenylhydrazon und Acrylsäure-methylester

Die HNO₂-Abspaltung aus (α -Nitrobenzyliden)phenylhydrazin mit Triethylamin diente früher als Quelle für freies Diphenylnitrilimin¹¹⁾; der Konkurrenzversuch zeigte die Übereinstimmung mit dem aus (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrazin freigesetzten **1**. Entsprechende Versuche mit Nitroformaldehyd-phenylhydrazon (**14**) zeigen interessante Abweichungen.

Das aus Nitromethan-natrium und Benzoldiazoniumchlorid bereitete **14** (*syn*- und *anti*-Form)^{18,19)} wurde mit Natrium-isopropylat in das rote Natriumsalz **15** übergeführt. Dessen Thermolyse in siedendem Acetonitril in Gegenwart von Acrylsäuremethylester war mit der Abscheidung von Natriumnitrit verbunden. Die quantitative ¹H-NMR-Analyse des hochvakuumdestillierten Rohprodukts ergab 14% des Pyrazolins **9**, 44% des 1:2-Addukts **16** und 4% des Pyrazols **17**, d. s. 62% des eingesetzten **15**.



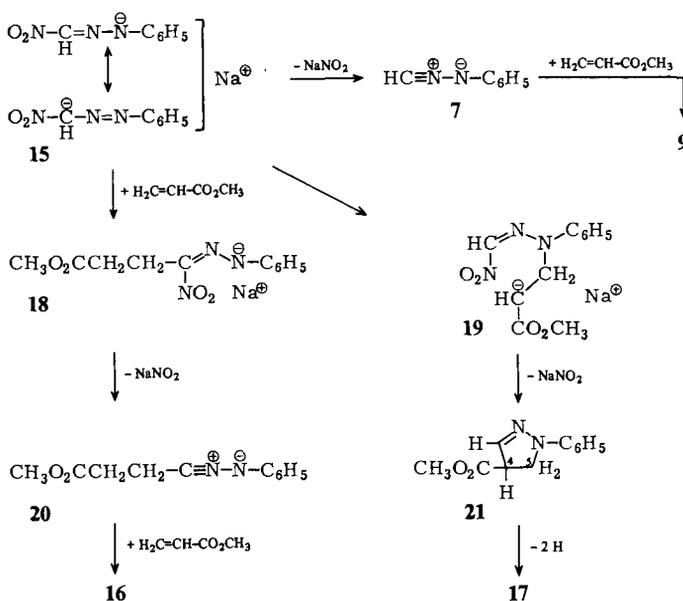
Im leichter flüchtigen 1:1-Addukt wurden **9** und **17** durch Kristallisation getrennt. Der hier neu auftretende 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure-methylester (**17**) zeigte ¹H-NMR-Singulets bei δ 8.45 und 8.13 für das 3-H und 5-H; der Vergleich mit einer authent. Probe sicherte die Struktur.

Das schwerer flüchtige, gleichfalls kristalline Bisaddukt **16** weist im ABX-Teil der 4- und 5-ständigen Protonen (δ 2.98, 3.23 und 4.58) große Ähnlichkeit mit dem Monoaddukt **9** auf, wenn man vom Fehlen einer 3,4-Kopplung absieht. Ein verbreitertes 4H-Singulett bei δ 2.70 geht auf die (zufällig) annähernd isochronen Protonen der 3-ständigen CH₂CH₂-Seitenkette zurück. Die beiden Estermethyl-Gruppen erscheinen bei δ 3.69 und 3.72.

Die naheliegende Annahme, daß das Bisaddukt **16** aus dem Monoaddukt **9** durch Michael-Addition an überschüssigen Acrylsäureester hervorgeht, erwies sich als unzutreffend. Das 2-Pyrazolin **9** reagierte in siedendem Acetonitril nicht mit Methylacrylat, auch nicht in Gegenwart von Triethylamin oder mit Natriummethanolat in siedendem Methanol. Nicht minder bezeichnend ist, daß an die Stelle des 1-Phenylpyrazol-5-carbonesters (**10**) aus der Tetrazol-Photolyse hier der 4-Carbonester **17** tritt.

Wir nehmen an, daß lediglich das 2-Pyrazolin **9** auf die Cycloaddition des Nitrilimins **7** zurückgeht. Parallel mit der Abgabe des Nitrit-Ions tritt das ambidente Diaza-allylanion **15** am Kohlenstoff und Stickstoff mit dem Acrylsäureester unter Bildung der Anionen **18** und **19** zusammen. Dem Übergang **15** \rightarrow **7** entsprechend, geht das disubstituierte Nitrilimin **20** durch Nitrit-Abgabe aus **18** hervor. Die 1,3-dipolare Cycloaddition

von **20** an Acrylsäure-methylester vollzieht sich mit der für Nitrilimine üblichen Orientierung; es entsteht der 2-Pyrazolin-5-carbonsäureester, d.i. das Bisaddukt **16**.

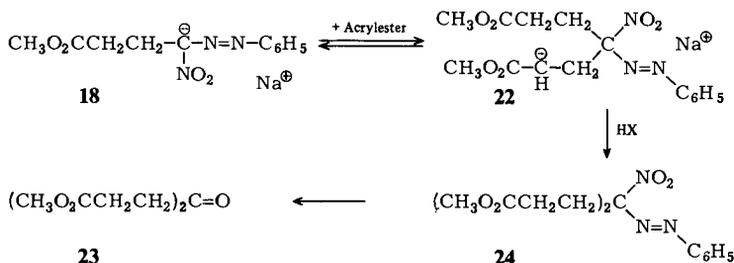


Im zweiten Reaktionszweig entsteht das Anion **19**, das wohl nach der Cyclisierung das Nitrit-Ion abgibt und den 2-Pyrazolin-4-carbonsäureester **21** erwarten läßt. Dessen Dehydrierung könnte für das Auftreten des Pyrazol-4-carbonsäureesters **17** verantwortlich sein. Warum unterliegen nicht auch die 2-Pyrazolin-5-carbonsäureester **9** und **16** der Aromatisierung unter den Bedingungen der Reaktion und Aufarbeitung? In der nachfolgenden Mitteilung wird gezeigt, daß 2-Pyrazolin-4-carbonsäureester viel leichter der Dehydrierung – schon im Kontakt mit Luftsauerstoff – anheimfallen als die isomeren 5-Carbonsäureester.

Bei dem oben erwähnten Weg zum Diphenylnitrilimin wurde (α -Nitrobenzyliden)-phenylhydrazin mit Triethylamin und Natriumiodid in siedendem Acetonitril behandelt¹¹⁾. Der Zusatz des Natriumiodids diente der Abscheidung des Natriumnitrits, um nachträgliche Oxidationen mit dem löslichen Triethylammonium-nitrit zu vermeiden. Behandelte man unter diesen Reaktionsbedingungen das Nitroformaldehyd-phenylhydrazon (**14**) mit Acrylsäure-methylester, so fehlte das Monoaddukt **9** im Reaktionsprodukt. Neben dem Bisaddukt **16** (68% Hochvakuum-Destillat) traten 12% 4-Oxopimeleinsäure-dimethylester (**23**) auf. Das IR-Spektrum von **23** zeigt die C=O-Schwingung der Estergruppen bei 1744 und die des Ketoncarbonyls als Doppelbande bei 1704 und 1713 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet sich das Singulett der beiden Estermethylgruppen bei δ 3.67 und das symmetrische AA'BB'-Spektrum der beiden CH_2-CH_2 ist um 2.70 zentriert.

Der nachstehende Reaktionsweg für die überraschende Bildung von **23** verzichtet auf die Detaillierung der Stufen **24** \rightarrow **23** und sieht den Schlüsselschritt in einer zweiten Michael-Reaktion des Acrylsäureesters mit dem mesomeren Anion **18**. Warum bleibt

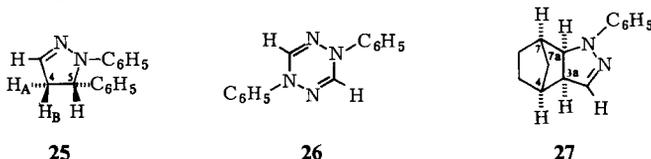
diese Reaktionsfolge **18** → **22** → **24** bei der Umsetzung des Natriumsalzes **15** mit Acrylsäureester aus? Vermutlich ist die Bildung des Anions **22** reversibel und erst die Protonierung liefert **24**. Beim Zutropfen des Triethylamins zu **14** treten dessen Anion und anschließend das Anion **18** nur in geringer Konzentration auf. Das Nitrohydrazon **14** vermag als Säure HX die Protonierung **22** → **24** zu leisten, während es bei der Umsetzung des Natriumsalzes **15** mit Acrylsäureester eines Protonendonators ermangelt.



Das Fehlen des 2-Pyrazolins **9** unter den Produkten lehrt, daß im System **14** + Triethylamin + Acrylsäureester die Stufe des Nitrilims gar nicht erreicht wird. Die Ursache sehen wir in der Mehrstufigkeit der Michael-Reaktion **15** → **18**. Die abschließende 1,3-Prototropie ist intermolekular und bedarf wiederum einer Protonenquelle. Die Verfügbarkeit einer solchen im Nitrohydrazon **14** macht die Michael-Reaktion **15** → **18** so rasch, daß die Nitrit-Eliminierung **15** → **7** nicht konkurrenzfähig bleibt. Bei der Reaktion des Natriumsalzes **15** mit Acrylsäureester wird die Michael-Addition durch die Verlangsamung der abschließenden Protonenübertragung gebremst.

C. Weitere Reaktionen des Nitroformaldehyd-phenylhydrazon-natriums

Die anionischen Vorstufen des *N*-Phenylnitrilims (**7**) lassen eine Wechselwirkung mit Norbornen oder Styrol nicht erwarten; die beobachteten Additionen gehen daher eindeutig auf **7** zurück.



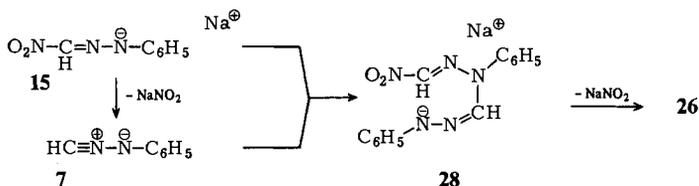
Die Thermolyse des Natriumsalzes **15** in siedendem Acetonitril in Gegenwart von Styrol erlaubte die Isolierung von 12% des Addukts **25** und 41% **26**, des formalen Dimeren von **7**. Das 1,5-Diphenyl-2-pyrazolin (**25**) zeigte im ¹H-NMR-Spektrum das 3-H als Triplett bei δ 6.74 mit $J_{3,4} = 1.7$ Hz, während das 5-H als Doppeldublett bei 4.97 mit *trans*- und *cis*-Kopplungen von 8.3 und 12.0 Hz erscheint. Damit ergab sich die Additionsrichtung und **25** wurde mit einem authent. Präparat verglichen.

Im NMR-Spektrum des 1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazins (**26**) belegt das scharfe Singulett bei δ 6.96 für die beiden Ringprotonen den symmetrischen Bau. Die physikalischen Eigenschaften zeigten die Identität mit dem früher in anderem Zusammenhang gesicherten **26**²⁰.

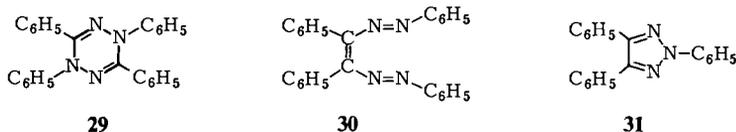
Die Umsetzung von **15** mit Norbornen erfolgte in Benzol bei 100–110°C. Aus dem Hochvakuum-Destillat gewann man 33% **27** sowie 15% des gelben **26**. Das NMR-

Spektrum von **27** weist im Vergleich mit demjenigen des 1-Addukts an Norbornen²¹⁾ die erwarteten Änderungen auf. Das 3-H führt zu einem Dublett bei δ 6.54 mit $J_{3,3a} = 1.2$ Hz. Die Ringprotonen 3a-H und 7a-H bilden ein AB-Spektrum bei δ 3.15 und 3.80 mit $J = 9.5$ Hz, wobei das 3a-H-Dublett zusätzlich durch die Kopplung mit 3-H aufgespalten ist. Die fehlende Kopplung mit dem Brückenkopf-H bestätigt die übliche *exo*-Angliederung des Heteroringes.

Die relativen Additionskonstanten des Diphenylnitrilims (**1**) an Acrylsäureester, Norbornen und Styrol verhalten sich wie 100:6.5:3⁵⁾; in allen drei Fällen wurden nahezu quantitative Adduktausbeuten beobachtet. Muß man aus dem Auftreten des Dimeren **26** schließen, daß das *N*-Phenylnitrilimin (**7**) in der 1,3-dipolaren Aktivität hinter dem Diphenylnitrilimin (**1**) zurücksteht?



Das formale Dimere **26** geht wahrscheinlich nur untergeordnet, wenn überhaupt, aus der Dimerisation des freien Nitrilims **7** hervor. Vielmehr wird das gebildete **7** von der anionischen Vorstufe **15** abgefangen. Der Cyclisierung des Anions **28** folgt die Ablösung des Nitrit-Anions unter Bildung des Dihydropyridazins **26**. Man darf daher aus dem Nebeneinander von Cycloaddukt und Dimerem lediglich schließen, daß **15** als Abfangreagens für das Nitrilimin **7** zwischen Norbornen und Styrol, aber weit hinter Acrylsäureester rangiert.



Wie die Freisetzung des Nitrilims **7** aus **14** über das Anion **15** zweistufig abläuft, so kommt auch die HCl-Abspaltung aus (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrazin mit Triethylamin zweistufig über ein Diaza-allylanion zustande¹¹⁾. Versuche mit Variation der Bedingungen machten wahrscheinlich, daß dieses Diaza-allylanion sowohl mit dem Nitrilimin **1** als auch mit dem (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrazin selbst zum Tetraphenyl-1,4-dihydropyridazin **29** zusammentreten kann²²⁾. Als dritter Weg tritt möglicherweise auch die Dimerisation von **1** auf.

Im wesentlichen scheinen *freie* Nitrilimine aber zu Bis-azoethylenen zu dimerisieren. *Scheiner* und *Dinda*²³⁾ wiesen eine Spur des rotbraunen **30** im Photolyseprodukt des 2,5-Diphenyltetrazols nach; eine Spur nur, da **30** rascher Photoumwandlung in 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**31**) und Anilin unterliegt; **30** ist als Oxidationsprodukt des Benzil-osazons bekannt. *Meier*, *Heinzelmann* und *Heimgartner*²⁴⁾ beobachteten jüngst bei der Photolyse des 2,5-Diphenyltetrazols in der Matrix bei 77 K eine Lichtabsorption, die dem Diphenylnitrilimin (**1**) zugeschrieben wurde. Diese Lichtabsorption soll bei 170 K in diejenige des Dimeren **30** übergehen. *George* et al.²⁵⁾ wiesen bei der thermischen Umwandlung **30** \rightarrow **31** ein Azomethin-imin als Zwischenstufe nach.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung des Arbeitsprogramms bestens gedankt. Herrn *H. Huber* gilt unser Dank für die Aufnahme der Spektren sowie Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Ausführung der Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Modell III der Firma Leitz. Der Molekülmasse-Bestimmung diente das Mechrolab-Dampfdruckosmometer. Für die Photoreaktionen wurde der Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen-Ges. Hanau, im Quarz-Doppelmantel-Gefäß verwendet. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Temperaturen der Hochvak.-Destillation wurden im Bad gemessen.

2-Phenyltetrazol (6)²⁶⁾: 850 mg (4.47 mmol) 2-Phenyltetrazol-5-carbonsäure²⁷⁾ wurden im Mikrodestillationskolben auf 150–170 °C (Bad)/12 Torr erhitzt, wobei in 5 min 570 mg (87%) **6** als farbloses Öl übergingen, das beim Abkühlen kristallisierte, Schmp. 7–9 °C (Öl²⁶⁾. – IR (KBr): 1597 m und 1497 st (aromat. Ringschwingungen); 1010 und 989 st; 681 und 758 cm^{-1} sst (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.33\text{--}7.70$ und $7.95\text{--}8.30$ (2 m, 3 H und 2 H, C_6H_5), 8.66 (s, 5-H).

Nitroformaldehyd-phenylhydrazon (14)¹⁸⁾, modifizierte Darstellung: 37.2 g (0.40 mol) Anilin in 460 ml 2 N HCl wurden bei 0 °C mit 28.0 g (0.41 mol) Natriumnitrit in 120 ml Wasser diazotiert und mit eiskalter 2 N NaOH auf pH 5 gebracht. Unter Rühren und Eiskühlung ließ man die Nitromethan-natrium-Lösung einfließen, die man unmittelbar zuvor durch Vereinigen von 0.40 mol Natriumhydroxid in 80 ml Wasser mit 24.4 g (0.40 mol) Nitromethan in 200 ml Ethanol bei –5 °C und anschließendem Verdünnen mit Eiswasser auf 2 l bereitet hatte. Das abgeschiedene rote Öl war nach 4 h bei 0 °C kristallisiert, wurde abfiltriert und in 1 l eiskalter N NaOH aufgenommen. Man versetzte die filtrierte Lösung unter Rühren und Eiskühlung mit 2 N HCl, bis ein Farbumschlag der anfangs tiefbraunen Lösung nach Rot eingetreten war. Nach Absaugen des *C-Nitro-N,N'-diphenylformazans* schied sich beim weiteren Ansäuern des Filtrats das orangerote **14** ab, 45–48 g (68–73%). Zur Trennung von (*E*)- und (*Z*)-Form kochte man 10.0 g Rohprodukt mit 350 ml Petrolether (40–80 °C) auf und filtrierte heiß von 2.6 g gelbem, feinkristallinem (*E*)-**14**, Schmp. 87–88 °C (Lit. 84.5–85.5 °C¹⁸⁾, 90 °C¹⁹⁾). Beim Erkalten der Petroletherlösung kristallisierten 5.8 g (*Z*)-**14** in roten glänzenden Blättchen vom Schmp. 73–74 °C (Lit. 74.5–75.5 °C¹⁸⁾, 73–74 °C¹⁹⁾).

Natriumsalz 15: Der gerührten Lösung von 8.25 g (50 mmol) (*Z*)- oder (*E*)-**14** in 250 ml siedendem absol. Isopropylalkohol tropfte man die Lösung von 1.10 g (48 mmol) Natrium in 150 ml Isopropylalkohol zu. Der orangefarbene Niederschlag wurde nach Abkühlen abgesaugt, mit absol. Isopropylalkohol gewaschen und zuerst über konz. Schwefelsäure, dann über Diphosphor-pentoxid getrocknet: 8.1 g (87%) rotes Pulver.

Photolyse des 2-Phenyltetrazols (6)

7 und Acrylsäure-methylester: 1.77 g (12.1 mmol) **6** und 6.9 ml (76 mmol) Methylacrylat wurden in 150 ml Benzol unter Zusatz von 30 mg Hydrochinon gelöst und 10 h bei 15 °C (Kühlwassertemp.) bestrahlt; dabei wurden 210 ml Stickstoff bei 25 °C/720 Torr (65%) freigesetzt. Aus der eingeeengten braunen Lösung destillierten bei 70–110 °C (Bad)/0.001 Torr 0.80 g gelben Vorlaufs, der laut $^1\text{H-NMR}$ überschüssiges **6** und Acrylester-Oligomere enthielt. Bei 115–150 °C/0.001 Torr folgten 1.15 g (72%, auf verbrauchtes **6** bezogen) orangefarbenes Öl; die Estermethyl-Singulets des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (CDCl_3) zeigten $\mathbf{9:8} = 74:26$ an. Mehrfache Tieftemperatur-Kristallisation aus Methanol erbrachte die farblosen verfilzten Nadeln des *2-Anilino-3-cyanpropionsäure-methylesters (8)*, Schmp. 66–68 °C. – IR (KBr): 3410 m scharf

(N-H), 2260 schw (C≡N), 1741 st scharf (C=O); 1607 st, 1588 schw, 1512 st (aromat. Ringschwingungen); 1224, 1312 st (C-O); 764, 705 cm^{-1} st (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.85 (d, $J_{2,3}$ = 5.5 Hz, 3-H₂), 3.80 (s, OCH₃), 4.40 (fällt mit NH zusammen und wird mit D₂O scharf, t, 2-H), 6.57–7.42 (m, C₆H₅).

C₁₁H₁₂N₂O₂ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.60 H 5.68 N 13.61
Molmasse 206 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

Nach erneuter Hochvak.-Destillation des Mutterlaugen-Rückstandes erhielt man aus Methanol die farblosen Kristalle des *1-Phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylesters* (**9**), Schmp. 55–57 °C. – IR (KBr): 1739 st (C=O); 1596 st, 1568 schw, 1500 st (aromat. Ringschwingungen); 1208, 1357 st (C-O); 742, 685 cm^{-1} st (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.82–7.80 (m, C₆H₅), 6.70 (t, schlecht aufgelöst, 3-H), 4.56 (dd, $J_{4A,5}$ = 8.8 Hz, $J_{4B,5}$ = 11.1 Hz, 5-H); 3.68 (s, OCH₃); 3.00 und 3.21 (2 ddd, $J_{4A,4B}$ = –18.1 Hz, $J_{3,4A}$ = $J_{3,4B}$ = 1.8 Hz, 4-H_A und 4-H_B). Die Auswertung des ABMX-Spektrums als AB-Spektrum ergab $\delta(4\text{-H}_A)$ und $\delta(4\text{-H}_B)$. Die Estergruppe entschirmt das *trans-vic.* 4-H_B (δ 3.21) stärker als das *cis-vic.* 4-H_A (3.00), allgemeiner Erfahrung in der 2-Pyrazolin-Reihe¹³) entsprechend. Dies sowie $J_{cis} > J_{trans}$ liegt der Zuordnung von 4-H_A und 4-H_B zugrunde.

C₁₁H₁₂N₂O₂ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.87 H 5.91 N 13.88

Zwei weitere Bestrahlungsversuche mit 22 bzw. 28 h Reaktionszeit erbrachten N₂-Volumina, die 96 bzw. 100% Umsatz entsprachen; die Ausb. an den hochvak.-destillierten Rohprodukten betragen 67 bzw. 60%. Als drittes Produkt trat nunmehr im ¹H-NMR-Spektrum der *1-Phenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester* (**10**) auf, wurde aber hier nicht isoliert. Die ¹H-NMR-Analyse der Rohprodukte ergab folgende relativen Ausb. (Parallelversuch in Klammern): 67% (70%) **8**, 29% (21%) **9**, 4% (9%) **10**.

Dehydrierung von 9: 306 mg (1.50 mmol) **9** wurden mit 555 mg (2.26 mmol) Chloranil in 15 ml Xylol 5 h rückflußgekocht. Nach Erkalten verdünnte man mit Ether und zog mit n NaOH aus, bis die wäßrige Phase farblos blieb. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Solvens destillierten bei 120–140 °C (Bad)/0.001 Torr 230 mg (76%) blaßgelbes, teilkristallines Öl. Tieftemperatur-Kristallisation aus Methanol erbrachte 180 mg farblose Nadeln vom Schmp. 65–67 °C (Lit. 67 °C²⁸). Misch.-Schmp. und IR-Spektrum zeigten die Identität mit einem nach Claisen und Roosen²⁸) bereiteten Präparat von *1-Phenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester* (**10**). – IR (KBr): 1728 st (C=O); 1598 schw und 1501 st (aromat. Ringschwingungen); 1241, 1281, 1315, 1102 st (C-O); 805, 813 m (Pyrazol-CH-Wagging?); 764 st, 688 cm^{-1} m (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.78 (s, OCH₃), 7.04 (d, $J_{3,4}$ = 2.1 Hz, 4-H), 7.72 (d, 3-H), 7.46 (s, verbreitert, C₆H₅).

Photolyse von 9: Nach 10stdg. Bestrahlung von 300 mg (1.47 mmol) **9** in 40 ml Benzol destillierten bei 120–140 °C (Bad)/0.001 Torr 210 mg (70%) blaßgelben Öls; aus Methanol bei –78 °C kristallisierten 180 mg farblose Nadeln mit Schmp. 64–66 °C, in Mischprobe und IR-Spektrum mit dem offenkettigen **8** identisch. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohdestillats ließ etwas **10** erkennen.

7 und Methacrylsäure-methylester: Bei 8stdg. Bestrahlung von 1.50 g (10.3 mmol) **6** mit 12.0 ml (113 mmol) Methylmethacrylat und 30 mg Hydrochinon in 140 ml Benzol bei 15 °C wurden 213 ml N₂ (80%) bei 25 °C/730 Torr entbunden. Ein dunkler Belag auf der Gefäßwand brachte die Photolyse zum Erliegen. Nach einem Vorlauf bei 70–90 °C/0.001 Torr (310 mg **6**) erhielt man bei 105–150 °C (Bad)/0.001 Torr 1.19 g gelben Öls (67%, bezogen auf verbrauchtes **6**). Dickschicht-Chromatographie an Silikagel mit Benzol erbrachte bei Elution der rascher wandernden Zone mit Ether 360 mg gelbes Öl; daraus erhielt man mit Methanol bei –50 °C farblose Kristalle des *5-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylesters* (**12**), Schmp. 29.5–30.5 °C. – IR (Film):

1735 st (C=O); 1601 st, 1575 schw, 1501 st (aromat. Ringschwingungen); 1270, 1201, 1349 st (C–O); 750, 695 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.51$ (s, 5- CH_3); 2.87 und 3.32 (AB-Spektrum mit $J_{4A,4B} = -17.9$ Hz, zusätzlich aufgespalten mit $J_{3,4A} = J_{3,4B} = 1.8$ Hz, 4- H_B und 4- H_A); 3.69 (s, OCH_3), 6.68 (t, 3-H); 6.77–7.40 (m, C_6H_5). Die Methylgruppe verschiebt das *cis-vic*. Ringproton nach hohem Feld und beeinflusst das *trans-vic*. H kaum¹³⁾; das Signal bei 2.87 ist also dem zu CH_3 *cis*-ständigen 4- H_B zuzuordnen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.32 H 6.48 N 12.46

Aus der langsamer wandernden Zone eluierte Ether 402 mg Öl, das nach Wiederholung der Dickschicht-Chromatographie bei 120–135 °C (Bad)/0.001 Torr destilliert wurde. Aus Methanol bei –50 °C kamen die farblosen Nadeln des 2-Anilino-3-cyan-2-methylpropionsäure-methylesters (13), Schmp. 71–72 °C. – IR (KBr): 3360 m, scharf (N–H), 2242 schw ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 st (C=O); 1604, 1500, 1512 st (aromat. Ringschwingungen); 1274, 1249, 1124 st (C–O); 745, 751, 694 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.69$ (s, 2- CH_3), 3.09 (Zentrum des AB-Spektrums, nur die mittleren Linien bei 3.08 und 3.10 beobachtet, 3- H_2), 3.76 (s, OCH_3), 4.13 (s, breit, NH), 6.43–7.40 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.22 H 6.77 N 12.90

Umsetzungen des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons

15 und Acrylsäure-methylester: Die gerührte Suspension von 2.24 g (12.0 mmol) des Natriumsalzes 15 in 40 ml Acetonitril wurde mit 4.2 ml (46 mmol) Acrylsäure-methylester 4 h rückfließend gekocht, wobei sich die Farbe der Suspension von Orangerot nach Hellbraun wandelte. Nach Erkalten saugte man von 810 mg (98%) Natriumnitrit ab; die flüchtigen Anteile entfernte man unter 12 Torr. Das dunkelbraune Öl wurde in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und vom Solvens befreit. Bei 125–140 °C (Bad)/0.001 Torr destillierten 603 mg gelbes, teilkristallines Öl, das die Monoaddukte enthält. Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol reicherte sich der 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure-methylester (17) als schwerer löslicher Anteil an: farblose Nadeln vom Schmp. 123–125 °C, durch Misch.-Schmp. und Spektren mit einem Präparat identifiziert, das aus *N*-Phenylsydnon und Methylpropiolat²⁹⁾ bereitet wurde (Schmp. 130.5–131 °C²⁹⁾). – IR (KBr): 1706 st (C=O); 1599 schw, 1497 m (C_6H_5 -Ringschwingungen); 1558 m (Pyrazol-Ringschwingung); 1250, 1140 st (C–O); 1010 st; 804 m (Pyrazol-CH-Wagging); 765, 690 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.91$ (s, OCH_3), 7.1–7.9 (m, C_6H_5), 8.13 (s, 5-H), 8.45 (s, 3-H).

Aus der Mutterlauge wurde nach Hochvak.-Destillation aus Methanol reines 9 gewonnen, Schmp. 55–57 °C, übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Präparat.

Die bei 155–180 °C (Bad) übergehende Fraktion enthält das Bisaddukt; aus 2.07 g rotem Öl gewann man durch mehrfaches Umlösen aus Methanol farblose Nadeln des 3-(5-Methoxycarbonyl-1-phenyl-2-pyrazolin-3-yl)propionsäure-methylesters (16), Schmp. 37–39 °C. – IR (KBr): 1752, 1733 st (C=O); 1602 st, 1579 schw, 1503 st (aromat. Ringschwingungen); 1162, 1176, 1207, 1318 st (C–O); 750, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.70$ (s, verbreitert, CH_2CH_2 der 3-Seitenkette); 2.98 und 3.23 (AB-Teil eines ABM-Spektrums, $J_{4A,4B} = -17.5$ Hz, 4- H_A und 4- H_B); 3.69 und 3.72 (2 s, 2 OCH_3); 4.58 (dd, $J_{4A,5} = 8.5$ Hz, $J_{4B,5} = 11.0$ Hz, 5-H), 6.8–7.47 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (290.3) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.09 H 6.38 N 9.65

Bei einem zweiten, gleichartigen Versuch wurden beide Fraktionen bei 135–185 °C (Bad)/0.001 Torr gemeinsam destilliert: 2.59 g orangefarbenes Öl. Die quantitat. NMR-Analyse mit 2-Methylnaphthalin als zugewogenem Standard ergab folgende absol. Ausbeuten (Signale in Klammern): 14% 9 (q, 5-H), 44% 16 (s, CH_2CH_2) und 4% 17 (s, OCH_3).

Zur Bildung des Bisaddukts **16**: 300 mg (1.47 mmol) **9** kochte man mit 2.6 ml (29 mmol) Acrylsäure-methylester in 20 ml Acetonitril 10 h. Bei 120–140 °C (Bad)/0.001 Torr gingen rückstandsfrei 250 mg (83%) farblosen, kristallin erstarrenden Öls über; der Schmp. 53–55 °C und das IR-Spektrum zeigten unverändertes **9** an. Einem zweiten Versuch wurden 3.6 mmol Triethylamin zugesetzt; man gewann 84% **9** zurück. Bei einem dritten Versuch wurden 1.47 mmol **9** und 22 mmol Acrylsäure-methylester mit der Lösung von 70 mg Natrium in 15 ml absol. Methanol 10 h rückflußgekocht; 74% **9** zurück.

14 und Acrylsäure-methylester: Der siedenden Lösung von 1.98 g (12 mmol) **14**, 3.2 ml (36 mmol) Methylacrylat und 3.6 g (24 mmol) Natriumiodid in 25 ml Acetonitril tropfte man in 45 min 5.0 ml (36 mmol) Triethylamin in 10 ml Acetonitril zu. Man kochte weitere 3 h, ließ erkalten und saugte von 650 mg (79%) Natriumnitrit ab. Das Filtrat wurde unter 12 Torr eingengt, in Ether aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und vom Solvens befreit. Bei 130–160 °C (Bad)/0.001 Torr destillierten 310 mg (12%) blaßgelben Öls, das sofort zu langen Nadeln erstarrte. Aus Methanol umgelöst, schmolz der farblose *4-Oxopimelinsäure-dimethylester* (**23**) bei 49–51 °C (Lit. 51–52 °C³⁰). – IR (KBr): 1744 st (Ester-C=O); 1713, 1704 st (Keton-C=O); 1331, 1203, 1104 cm⁻¹ st (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 (mc AA'BB', 8 Signale aufgelöst, 8H, 2 CH₂CH₂), 3.67 (s, 2 OCH₃).

C₉H₁₄O₅ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.61 H 7.02

Molmasse 210 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

Als zweite Fraktion gingen bei 165–180 °C (Bad)/0.001 Torr 2.36 g rotes Öl über, aus dem mit Methanol nach mehrfachem Umkristallisieren 1.28 g (37%) **16** in farblosen Nadeln, Schmp. 37–39 °C, gewonnen wurden (Mischprobe, IR-Spektrum).

15 und Styrol: 2.24 g (12.0 mmol) Natriumsalz **15** wurden mit 4.1 ml (36 mmol) Styrol in 45 ml Acetonitril unter N₂ 30 h rückflußgekocht. Nach 12 h bei Raumtemp. saugte man ab und löste Natriumnitrit mit Wasser aus der Kristallmasse heraus. Es blieben 420 mg (30%) *1,4-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin* (**26**), Schmp. 189–192 °C, zurück. Aus Benzol/Cyclohexan umgelöst, schmolzen die gelben Blättchen bei 192–194 °C (Lit. 193.5–195 °C²⁰); Misch.-Schmp. und IR-Vergleich bestätigten die Struktur. – IR (KBr): 1595, 1573, 1486 (C=N und aromat. Ringschwingungen); 1311, 1152, 904, 889 st; 753, 750, 693 cm⁻¹ st (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.96 (s, scharf, 3-H und 6-H), 7.05–7.6 (m, 2 C₆H₅).

Das unter 12 Torr eingengte Filtrat wurde in Benzol aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Verjagen des Solvens destillierten bei 115–160 °C (Bad)/0.001 Torr 330 mg (12%) gelben Öls, das kristallin erstarrte. Aus Methanol kamen die farblosen Nadeln des *1,5-Diphenyl-2-pyrazolins* (**25**) mit Schmp. 137.5–138.5 °C (Lit. 137–138 °C³¹); Mischprobe und IR-Vergleich mit Präparat unabhängiger Synthese³¹). – IR (KBr): 1597 st, 1567 m, 1499 st, 1488 m (aromat. Ringschwingungen und C=N); 745, 697, 687 cm⁻¹ st (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.74 und 3.40 (2 ddd, AB-Teil eines ABMX-Spektrums, J_{4A,4B} = 18.0 Hz, J_{4B,5} = 12.0 Hz, J_{4A,5} = 8.3 Hz, J_{3,4A} = J_{3,4B} = 1.7 Hz, 4-H_A und 4-H_B); 4.97 (dd, 5-H), 6.74 (t, 3-H), 6.83–7.45 (m, N–C₆H₅), 7.29 (s, C–C₆H₅).

Aus einer zweiten, bei 175–200 °C (Bad)/0.001 Torr destillierenden Fraktion wurden weitere 160 mg **26** gewonnen, zusammen 41%.

1-Phenyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydroindazol (**27**): 2.24 g (12.0 mmol) **15** wurden mit 4.5 g (48 mmol) Norbornen in 40 ml absol. Benzol im Einschlußrohr 14 d auf 100–110 °C erhitzt. Nach Absaugen von Natriumnitrit und nicht umgesetztem **15** wurde die Lösung mit Wasser gewaschen und vom Solvens und überschüssigem Dipolarophil befreit. Bei 110–140 °C (Bad)/0.001 Torr gingen 1.07 g rotes, kristallin erstarrendes Öl über. Aus Methanol gewann man 850 mg (33%) blaßgelbe Prismen mit Schmp. 58–60 °C; nach mehrfachem Umkristallisieren schmolz das farblose **27** bei 60–62 °C. – IR (KBr): 1599 st, 1563 m, 1499 st (aromat. Ringschwingungen

und C=N), 853 st (3-H-Wagging); 742, 692 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95–1.78 (m, 3 CH_2); 2.33 und 2.65 (2 s, verbreitert, 4-H und 7-H), 3.15 und 3.80 (AB-Spektrum mit $J_{4,7}$ = 9.5 Hz, Hochfeldast breiter, weil durch 3,3a-Kopplung aufgespalten, 3a-H und 7a-H), 6.54 (d, $J_{3,3a}$ = 1.2 Hz, 3-H), 6.6–7.5 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (212.3) Ber. C 79.20 H 7.60 N 13.20 Gef. C 78.93 H 7.55 N 12.93

Bei 180–200 °C (Bad)/0.001 Torr destillierte eine zweite Fraktion: 220 mg (16%) rote kristalline Masse. Aus Methanol gelbe Blättchen von **26** mit Schmp. 189–192 °C (IR-Vergleich).

Thermolyse von 15: Die Suspension von 2.24 g (12.0 mmol) **15** wurde in 40 ml absol. Acetonitril unter N_2 gerührt und 48 h rückflußgekocht. Nach Erkalten wurde vom Kristallbrei abgesaugt; Digerieren mit Wasser ließ 620 mg (44%) gelbbraune Kristalle von **26**, Schmp. 190–193 °C, ungelöst.

14 und Triethylamin: Die Lösung von 1.98 g (12.0 mmol) (*Z*)-**14** in 30 ml Acetonitril wurde mit 5 ml (36 mmol) Triethylamin 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Solvens nahm man in Ether auf, wusch mit Wasser und befreite vom Lösungsmittel. Bei 105–130 °C (Bad)/0.001 Torr gingen 1.13 g (57%) **14** über; aus Methanol kristallisierten die orangefarbenen Prismen von (*E*)-**14**, Schmp. 83–85 °C. Ein bei 170–190 °C/0.001 Torr destillierter Anteil bestand aus 160 mg (11%) **26**; Schmp. 192–194 °C (Benzol/Cyclohexan).

- 1) 86. Mittel.: R. Huisgen und F. Palacios Gamba, Chem. Ber. **115**, 2242 (1982).
- 2) Dissertat. W. Fliege, Univ. München 1969.
- 3) W. Kolbeck, Versuche Univ. München 1965.
- 4) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962), sowie zahlreiche spätere Mitteilungen.
- 5) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, Chem. Ber. **100**, 2192 (1967).
- 6) R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 7) R. Huisgen, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- 8) E. Müller und W. Kreuzmann, Liebigs Ann. Chem. **512**, 264 (1934); s. a. E. Müller und D. Ludsteck, Chem. Ber. **87**, 1887 (1954).
- 9) E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. **713**, 87 (1968); E. Müller, R. Beutler und B. Zeeh, ebenda **719**, 72 (1968).
- 10) R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961).
- 11) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).
- 12) P. Scheiner, J. Org. Chem. **34**, 199 (1969).
- 13) R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).
- 14) R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. **100**, 1786 (1967).
- 15) R. Huisgen und M. Christl, Chem. Ber. **106**, 3291 (1973).
- 16) L. Schrader, Tetrahedron Lett. **1971**, 2977.
- 17) N. H. Toubro und A. Holm, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2093 (1980).
- 18) E. Bamberger und O. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 574, 2001 (1901).
- 19) K. A. Jensen und P. Bak, J. Prakt. Chem. [2] **151**, 167 (1938).
- 20) R. Huisgen, E. Aufderhaar und G. Wallbillich, Chem. Ber. **98**, 1476 (1965).
- 21) R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1580 (1967).
- 22) R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer und G. Wallbillich, Monatsh. Chem. **98**, 1618 (1967).
- 23) P. Scheiner und J. F. Dinda, Tetrahedron **26**, 2619 (1970).
- 24) H. Meier, W. Heinzlmann und H. Heimgartner, Chimia **34**, 504 (1980).
- 25) K. B. Sukumaran, C. S. Angadiyavar und M. V. George, Tetrahedron **28**, 3987 (1972).
- 26) J. A. Bladin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 2907 (1885).
- 27) O. Dimroth und S. Merzbacher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2899 (1910).
- 28) L. Claisen und P. Roosen, Liebigs Ann. Chem. **278**, 274 (1894).
- 29) R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem. Ber. **101**, 536 (1968).
- 30) P. D. Gardner, L. Rand und G. R. Haynes, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3425 (1956).
- 31) H. Laubmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1212 (1888).

[2/83]