

Silylenamine als Synthone für silylierte Heterocyclen¹⁾

Leonhard Birkofer* und Wilhelm Quittmann

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 14. Mai 1985

Die Silylenamine **1a–c** reagieren mit verschiedenen ungesättigten Elektrophilen zu cyclischen Addukten mit Schwefel (**2**, **4**, **17**), Sauerstoff (**10**, **14**, **22**) und Stickstoff (**19**, **20**, **21**) im Ring, mit Acetylendicarbonester unter Öffnung des Cyclobutens **8** zum Pentadien **9c**, wobei stets die für Enamine typische Regioselektivität beobachtet wird.

Silylenamines as Synthons for Silylated Heterocycles¹⁾

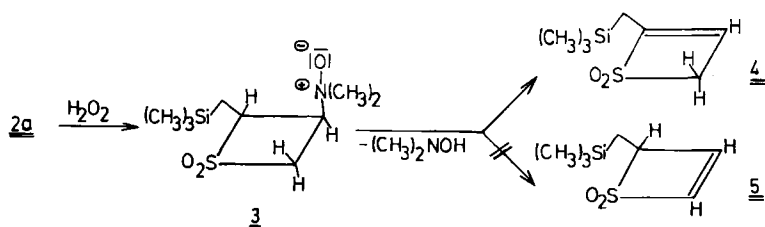
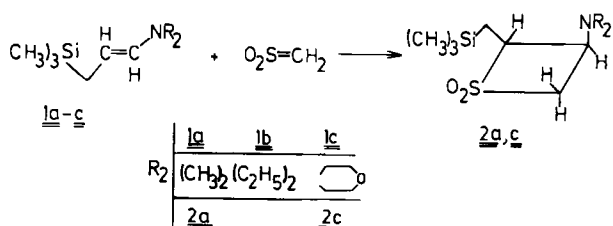
The silylenamines **1a–c** react with different unsaturated electrophiles to form cyclic adducts containing sulfur (**2**, **4**, **17**), oxygen (**10**, **14**, **22**), and nitrogen (**19**, **20**, **21**) in the ring. The reaction of **1a** with acetylenedicarboxylate leads to the cyclobutene **8** which is opened to the pentadiene **9c**, whereby the regioselectivity typical for enamines is always observed.

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ beschrieben wir die Synthese der Enamine *N,N*-Dimethyl- (**1a**), *N,N*-Diethyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (**1b**) und 4-[3-(Trimethylsilyl)-1-propenyl]morpholin (**1c**). Unser Ziel war mittels dieser Enamine Heterocyclen zu synthetisieren, die im Ring eine Alkylsilan-Gruppierung aufweisen. Da **1a–c** jedoch nicht nur Enamine sondern auch Allylsilane sind, war es interessant, ob ein Elektrophil wie bei nicht silylierten Enaminen am C-2-Atom²⁾ oder wie bei Allylsilanen am C-1- oder C-3-Atom³⁾ angreift. Der Silicium- β -Effekt⁴⁾ ließ erwarten, daß das C-2-Atom positiviert ist und durch das Elektrophil ein Angriff am C-1- oder C-3-Atom erfolgt.

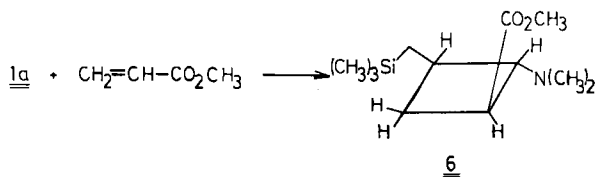
Wir haben zunächst die Enamine **1a** und **c** mit dem stark polarisierten Dipol Sulfen umgesetzt, wobei sich dieser regioselektiv unter Bildung von jeweils nur einem Isomeren, und zwar von 3-(Dimethylamino)- (**2a**) bzw. 3-Morpholino-2-[(trimethylsilyl)methyl]thietan-1,1-dioxid (**2c**) addierte. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von Chan und Kang⁵⁾ sowie von Corriu, Huynh und Moreau⁶⁾, die bei der Addition von Elektrophilen an Silylenamine eine Regioselektivität beobachteten. In unserem Fall greift die SO₂-Gruppe elektrophil am C-2-Atom an.

Um zu einem Heterocyclus mit einer Allylsilan-Gruppierung zu gelangen, führten wir **2a** in das 3-(Dimethylamino)-2-[(trimethylsilyl)methyl]thietan-*N*,1,1-trioxid (**3**) über, das durch Erhitzen eine Cope-Eliminierung erlitt, die in zwei Richtungen erfolgen konnte. Die ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte, daß nur das die gewünschte Allylsilan-Gruppierung enthaltende 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2*H*-thiet-1,1-dioxid (**4**) entstand, und nicht das 2-[(Trimethylsilyl)methyl]-2*H*-thiet-1,1-dioxid (**5**). Neben dem Signal der Protonen der Trimethylsilyl-Gruppe sind nur 3 Peaks eines AMX-Systems sichtbar. Das Spektrum des Isomeren **5** sollte

außer dem Trimethylsilyl-Peak drei andere Signale aufweisen, die durch vicinale, Allyl- und Homoallylkopplung eine leichte Aufspaltung zeigen müßten.



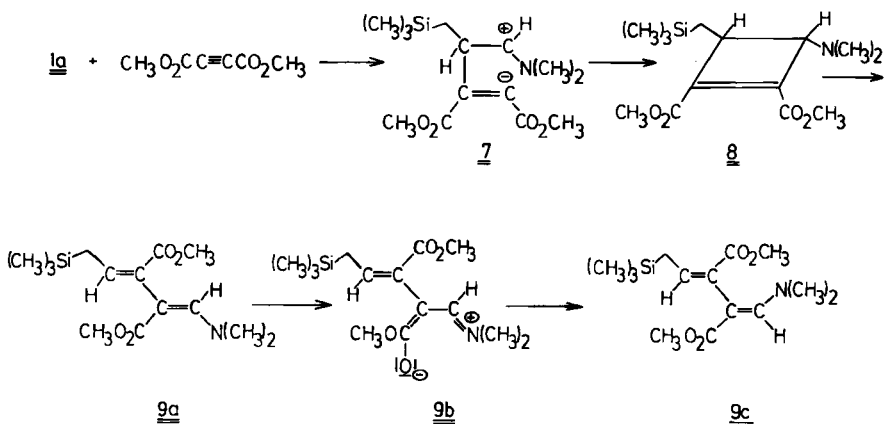
Weiterhin setzten wir das Enamin **1a** mit Acrylsäure-methylester um, wobei sich ausschließlich der 2-(Dimethylamino)-3-[(trimethylsilyl)methyl]-1-cyclobutancarbonsäure-methylester (**6**) bildete. Wegen der Komplexizität des ^1H -NMR-Spektrums sind die Signale der an den Ringkohlenstoffatomen gebundenen H-Atome nicht exakt zuzuordnen, während das ^{13}C -NMR-Spektrum eine eindeutige Zuordnung der Signale gestattete. Die genaue Konfiguration konnte allerdings mittels dieses Spektrums nicht ermittelt werden. Wir vermuten jedoch, daß die energieärmste Form (alle Substituenten in *trans*-Stellung) vorliegt.



Die Addition des Enamins an Acrylsäureester verlief bei uns somit in einer anderen Weise als bei *Corriu, Huynh und Moreau*⁶⁾. Diese Autoren isolierten bei der Umsetzung des 1-[3-(Trimethylsilyl)-1-propenyl]pyrrolidins mit Acrylester kein Cyclobutan-Derivat, sondern 4-Formyl-5-(trimethylsilyl)pentansäure-ethylester.

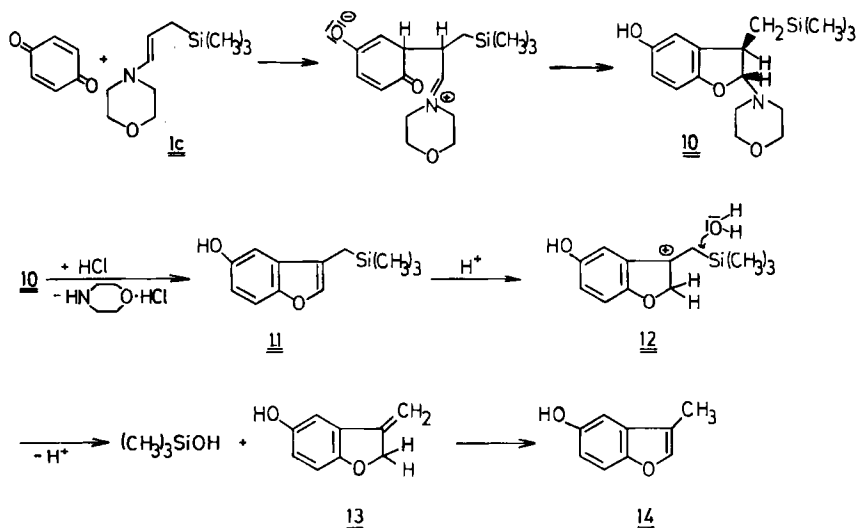
*Branñock, Burpitt, Goodlett und Thweatt*⁷⁾ fanden, daß Alkine wie z. B. Acetylendicarbonsäureester mit Enaminen, die sich von aliphatischen Ketonen oder Aldehyden ableiten, z. B. dem *N,N*-Dimethylisobutenylamin, offenkettige 1,3-Dien-Derivate wie 2-[(Dimethylamino)methylen]-3-isopropylidenbernsteinsäuredimethylester lieferten, während Enamine cyclischer Ketone bicyclische Derivate

ergeben, die sehr instabil sind und unter Spaltung einer C–C-Bindung in cyclische 1,3-Diene übergehen: So entsteht aus 1-(1-Cyclohexen-1-yl)pyrrolidin mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester der 1-(1-Pyrrolidinyl)bicyclo[4.2.0]oct-7-en-7,8-dicarbonsäure-dimethylester, der bei etwa 80°C in 3-(1-Pyrrolidinyl)-2,8-cyclooctadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester umgewandelt wird. Bei der Reaktion des Silylenamins **1a** mit Acetylendicarbonsäureester war ¹H-NMR-spektroskopisch selbst bei 25°C keine Ringbildung festzustellen. Der entstandene 1-(Dimethylamino)-5-(trimethylsilyl)-1,3-pentadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester deutet darauf hin, daß über eine ionisierte Zwischenstufe **7** zwar der Cyclobutanring **8** auftritt, der aber äußerst kurzlebig ist und sich spontan zu 1-(Dimethylamino)-5-(trimethylsilyl)-1Z,3Z-pentadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**9a**) konrotatorisch öffnet. **9a** isomerisiert jedoch sehr leicht über **9b** zu dem energetisch günstigeren 1-(Dimethylamino)-5-(trimethylsilyl)-1E,3Z-pentadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**9c**). Die Isomerisierung konnte auch bei Raumtemperatur ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Während im Spektrum, das etwa 30 min nach Zusammengeben der Komponenten aufgenommen wurde, noch die Signale des 1Z,3Z-Diens **9a** zu sehen waren, wurden nach der destillativen Reinigung nur noch die Protonensignale des 1E,3Z-Diens **9c** aufgefunden.

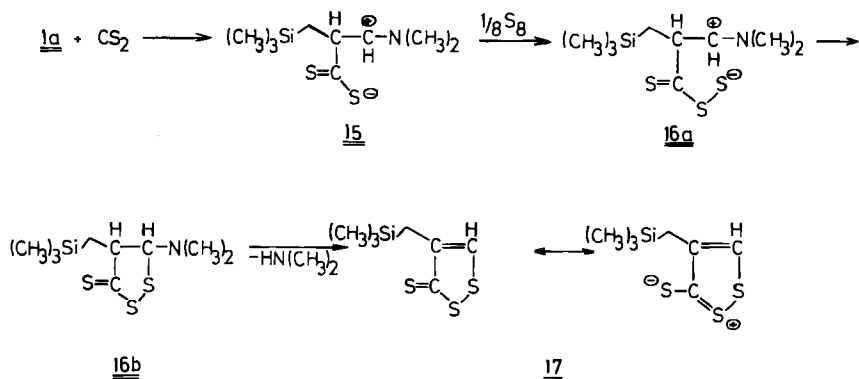


Eine weitere Reaktion, bei der ein elektrophiler Angriff am C-2-Atom des Enamins stattfindet, ist die Addition von **1c** an *p*-Benzochinon, wobei 2,3-Dihydro-2-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]benzofuran-5-ol (**10**) entstand. In **10** sind der (Trimethylsilyl)methyl- und der Morpholinrest *trans*-ständig, wie aus dem Protonenresonanzspektrum anhand der Kopplungskonstanten der am Dihydrofuranring gebundenen Protonen hervorgeht. Der von uns gefundene Wert ($J = 5.1$) für die Kopplungskonstante *trans*-ständiger Protonen am Dihydrofuranring kommt dem von Binsch, Huisgen und König⁸⁾ gefundenen ($J = 5.7$) beim 4,5,6,7-Tetrachlor-2,3-dihydro-2,3-diphenylbenzofuran sehr nahe. Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß die Protonen der am Silicium gebundenen Methylengruppe nicht als Dublett erscheinen, sondern wegen des benachbarten Asymmetriezentrums als diastereotope Protonen in Form eines Multipletts auftreten.

Von den 2-Amino-2,3-dihydrobenzofuranen⁹⁾ war bekannt, daß sie durch Kochen mit Salzsäure unter Aminspaltung leicht zu den entsprechenden Benzofuranen dehydriert werden. Bei der hydrolytischen Spaltung von **10** trat jedoch nicht nur Abspaltung des Morpholinrestes ein, sondern gleichzeitig auch Entsilylierung. Es ist anzunehmen, daß primär 3-[(Trimethylsilyl)methyl]benzofuran-5-ol (**11**) gebildet wurde, das als Allylsilan in 2-Position elektrophil angegriffen wird unter Bildung eines Carbenium-Ions **12**. Aufgrund des Silicium- β -Effektes findet durch die „harte Base“ Wasser eine Fragmentierung der Si-C-Bindung statt, wobei über **13** 3-Methylbenzofuran-5-ol (**14**) entstand.

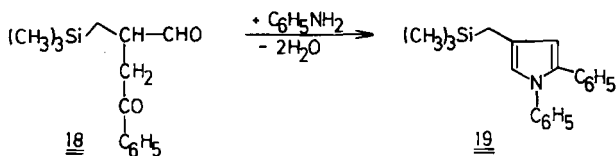
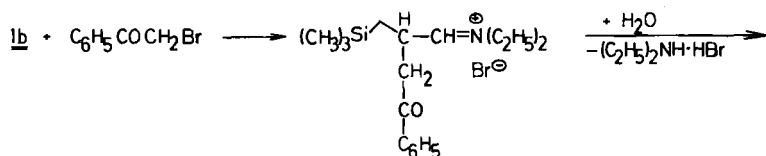


Ebenso wie andere Enamine¹⁰⁾ reagierte **1a** auch mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel unter Bildung von 4-[(Trimethylsilyl)methyl]trithion (**17**). Ein Mechanismus der Trithionsynthese ist bisher in der Literatur noch nicht erörtert worden. Wir vermuten, daß das elektrophile C-Atom des Schwefelkohlenstoffs am negativ polarisierten C-2-Atom von **1a** angreift, wobei das Zwitterion **15** entsteht. Der

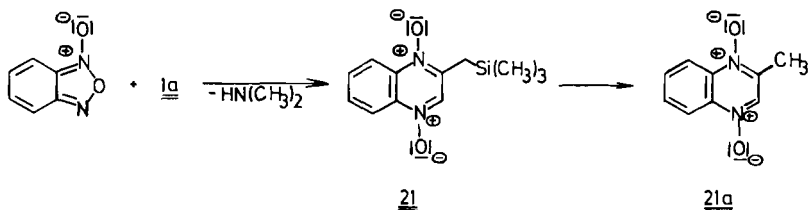
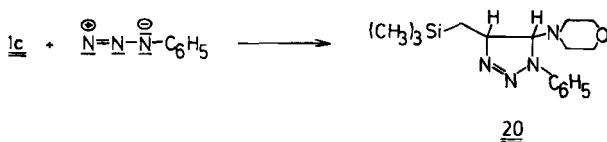


negativ geladene, nucleophile Schwefel in **15** spaltet ein Schwefelmolekül, ähnlich der Spaltung von elementarem Schwefel durch Sulfit-Ionen, wobei **16a** auftritt, das unter Ringschluß in **16b** übergeht. Die sich anschließende Aminabspaltung führt zu dem Trithion **17**.

Während Ketonenamine in β -Stellung zur Aminofunktion leicht elektrophil alkyliert werden¹¹), lassen sich Aldoenamine nur schlecht alkylieren¹²⁻¹⁴). Wendet man jedoch Aldoenamine an, die am N-Atom sperrige Gruppen tragen, gelingt mit Alkyliodiden eine Alkylierung¹⁵). In unserem Falle war es möglich, das Enamin **1b** am C-2-Atom mit Phenacylbromid zu 3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]propionaldehyd (**18**) zu alkylieren. Es handelt sich hier um eine 1,4-Dicarbonylverbindung, aus der sich mit Anilin bequem das 1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol (**19**) gewinnen ließ.



Die 1,3-dipolare Addition des Phenylazids an das Silylenamin **1c** verläuft ebenso regioselektiv wie an die C-analogen Enamine¹⁶) und an den Propenylpropyl-ether¹⁷). Es entstand nur ein Isomeres, und zwar das 4,5-Dihydro-5-morpholino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1H-1,2,3-triazol (**20**).



Enamine^{18,19}) erweisen sich im allgemeinen als geeignete Dienophile bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf, wobei z. B. mit dem Heterodien

Benzofuroxan Chinoxalin-1,4-dioxide entstehen. Bei der Reaktion des Silylenamins **1a** mit Benzofuroxan konnte jedoch nicht das erwartete 2-[(Trimethylsilyl)methyl]chinoxalin-1,4-dioxid (**21**) isoliert werden, sondern ausschließlich 2-Methylchinoxalin-1,4-dioxid (**21a**). Das während der Reaktion freiwerdende Dimethylamin bewirkt eine nucleophile Abspaltung der Silylgruppe, die bei heteroanalogen Benzylsilanen, und ein solches liegt bei **21** vor, besonders begünstigt ist.

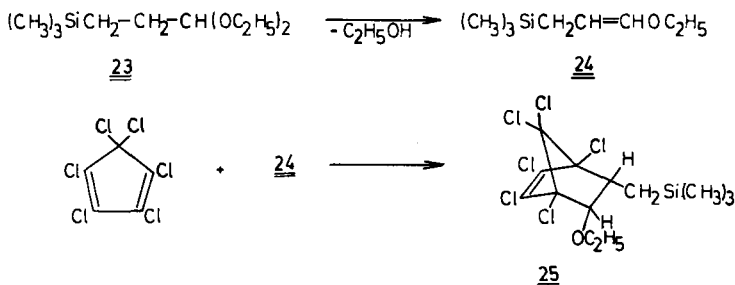
Die Addition des Heterodiens Acrolein verlief mit dem Silylenamin **1a** ebenso regioselektiv wie mit nicht silylierten Enaminen²⁰⁾ und führte zu 2-(Dimethylamino)-2,3-dihydro-3-[(trimethylsilyl)methyl]pyran (**22**).



In gleicher Weise sollte **1a** mit dem elektronenarmen Hexachlorcyclopentadien reagieren, dessen ausgezeichnete Reaktivität bei Diels-Alder-Reaktionen bekannt ist²¹⁾. Es zeigte sich jedoch, daß lediglich verharzte Produkte, die nicht gereinigt werden konnten, auftraten.

Deshalb stellen wir aus 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd-diethylacetal (**23**)¹⁾ durch Alkoholabspaltung den entsprechenden Enolether, das 1-Ethoxy-3-(trimethylsilyl)-1-propen (**24**) her, das als *cis-trans*-Isomerengemisch (86:14) vorliegt.

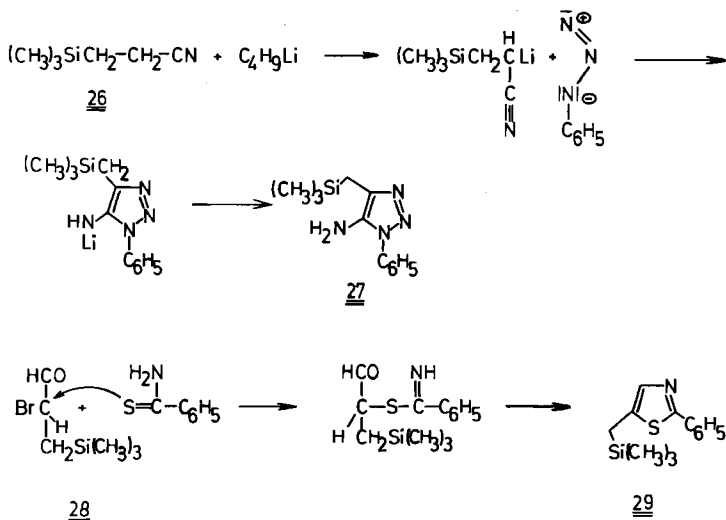
Bei der Umsetzung des *cis-trans*-Gemisches von **24** mit Hexachlorcyclopentadien erhielten wir durch mehrmaliges Umkristallisieren 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5-ethoxy-6-[(trimethylsilyl)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**25**), das ausschließlich aus der *cis*-Form von **24** entstand, wie aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervorgeht.



Zwei weitere Derivate des 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyds, die wir zur Heterocyclensynthese einsetzen, sind das 3-(Trimethylsilyl)propionitril (**26**)¹⁾ und der 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (**28**)¹⁾. **26** läßt sich in 2-Stellung mit Butyllithium lithieren und mit Phenylazid zu 1-Phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1*H*-1,2,3-triazol-5-amin (**27**) umsetzen.

Der Bromaldehyd **28** ergab mit Thiobenzamid das 2-Phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]thiazol (**29**). Bei dieser Reaktion erfolgt ein nucleophiler Angriff des Thio-

benzamidischwefels an dem C-2-Atom des Aldehyds **28**. Im allgemeinen bewirken Nucleophile bei Si-Verbindungen, die ein Halogen zum Si in β -Stellung tragen, Fragmentierung²²). Da es sich beim Schwefel nach *Pearson*²³) jedoch um eine weiche Base handelt, trat offenbar keine Fragmentierung ein. Alle bisher festgestellten Fragmentierungen von β -funktionellen halogensubstituierten Silanen traten mit harten Basen ein.



Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. A. Steigel herzlich.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521, der Firma Perkin-Elmer. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer XL-100 der Firma Varian; interner Standard Tetramethylsilan; alle Messungen in CDCl_3 . — Massenspektren: Varian MAT Bremen, Modell CH 5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen, Modell 5750; 2,50-m-Stahlsäulen von 2 mm innerem Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb W (AWDMCS), 80–100 mesh.

3-(Dimethylamino)- (2a) und 3-Morpholino-2-[(trimethylsilyl)methyl]thietan-1,1-dioxid (2c): In einem mit Magnetrührer, Trockenrohr und Tropftrichter ausgestatteten 250-ml-Dreihalskolben löst man 12.60 g (80 mmol) *N,N*-Dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1-propen-1-amin (**1a**) bzw. 8.97 g (45 mmol) 4-[3-(Trimethylsilyl)-1-propenyl]morpholin (**1c**) und 8.88 g (88 mmol) bzw. 4.60 g (45 mmol) über CaH_2 destilliertes Triethylamin in 50 ml absol. Diethylether und tropft langsam unter Rühren eine Lösung von 9.16 g (80 mmol) bzw. 5.20 g (45 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 20 ml absol. Diethylether hinzu. Während bei **2a** eine Reaktionstemp. von 5–10°C einzuhalten ist, wird bei **2c** bei Raumtemp. gearbeitet. Das Reaktionsgemisch, aus dem allmählich Triethylamin-hydrochlorid ausfällt, wird nach beendeter Zugabe von Methansulfonsäurechlorid noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach

Abtrennen des Salzes wird die etherische Phase mit Wasser ausgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet, der Ether i. Vak. abgezogen und der jeweilige Rückstand umkristallisiert.

2a: Ausb. 14.0 g (74%); Schmp. 55–56°C [aus Ligroin (140–160°C)]. – IR (KBr): 2950 (CH, aliph.), 1460 (NMe_2), 1249 (SiMe_3), 1318 (SO_2), 1142 (SO_2), 850 cm^{-1} (SiMe_3). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.13 (s; 9H, SiMe_3), 1.00 (dd, $J_{\text{AX}} = 4.9$, $J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz; 1H, SiCH_AH_B), 1.43 (dd, $J_{\text{AB}} = 15.0$, $J_{\text{BX}} = 10.9$ Hz; 1H, SiCH_AH_B), 2.26 (s; 6H, NMe_2), 2.71 (q, $J_{2,3} = 7.1$, $J_{3,4} = 8.0$ Hz; 1H, CHNMe_2), 3.92 (d; $J_{3,4} = 8.0$ Hz; 2H, SO_2CH_2), 4.20 (ddd, $J_{\text{AX}} = 4.9$, $J_{\text{BX}} = 10.9$, $J_{2,3} = 7.1$ Hz; 1H, SiCH_2CH).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SSi}$ (235.4) Ber. C 45.92 H 8.99 N 5.95 Gef. C 45.94 H 9.03 N 5.92

2c: Ausb. 7.24 g (58%); Schmp. 96°C (aus Cyclohexan). – IR (KBr): 2955 (CH, aliph.), 1310 (SO_2), 1245 (SiMe_3), 1143 cm^{-1} (SO_2). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = –1.5 (SiMe_3), 17.6 (SiCH_2), 50.9 (NCH_2), 56.0 (CHN), 63.0 (SO_2CH_2), 66.3 (OCH_2), 77.1 (SiCH_2C).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{SSi}$ (277.5) Ber. C 47.62 H 8.36 N 5.05 S 11.56 Si 10.12
Gef. C 47.67 H 8.18 N 5.01 S 11.72 Si 9.98

3-(Dimethylamino)-2-[(trimethylsilyl)methyl]thietan-*N*,1,1-trioxid (3): Zu einer Lösung von 13.0 g (55.2 mmol) **2a** in 15 ml Methanol werden bei –10°C unter Rühren 18.0 g 30proz. Wasserstoffperoxid langsam zugetropft, so daß sich die Reaktionstemp. zwischen 0 und 5°C bewegt. Anschließend wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, 24 h stehengelassen, mit Platinschwamm versetzt und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der ausgefallene Rückstand wird i. Vak. bei 3 Torr getrocknet, zur weiteren Reinigung in Aceton/Methanol (1:1) gelöst und mit Petrolether wieder ausgefällt. Ausb. 13.8 g (99%), Schmp. 87–89°C.

4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2*H*-thiet-1,1-dioxid (4): Man löst 12.82 g (50.9 mmol) **3** in 100 ml absol. THF, rührt unter Ausschluß von Feuchtigkeit 18 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren einer leichten Trübung wird die Lösung i. Vak. eingeengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, die Lösung mit 20 ml 1 N HCl geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Ether abgezogen. Die zurückbleibenden blättchenförmigen Kristalle werden durch Sublimation (50°C/16 Torr) gereinigt. Ausb. 6.10 g (62%); Schmp. 52°C. – IR (KBr): 3088 (C=CH), 2950 (CH, aliph.), 1610 (C=C), 1300 (SO_2), 1247 (SiMe_3), 1119 (SO_2), 840 cm^{-1} (SiMe_3). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.17 (s; 9H, SiMe_3), 1.83 (dt, $J_{\text{AX}} = J_{\text{AM}} = 1.6$ Hz; 2H, SiCH_2), 4.36 (dt, $J_{\text{MX}} = J_{\text{AM}} = 1.6$ Hz; 2H, SO_2CH_2), 6.45 (tt, $J_{\text{AX}} = J_{\text{MX}} = 1.6$ Hz; 1H, =CH).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{SSi}$ (190.3) Ber. C 44.17 H 7.40 S 16.84 Gef. C 44.23 H 7.41 S 16.70

2-(Dimethylamino)-3-[(trimethylsilyl)methyl]-1-cyclobutancarbonsäure-methylester (6): 49.30 g (570 mmol) über Hydrochinon destillierter Acrylsäure-methylester und 90.0 g (570 mmol) **1a** werden zusammen in 165 ml absol. Acetonitril gelöst. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß zunächst 3 d stehen und erhitzt es anschließend noch 2 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 96.0 g (69%), Sdp. 78–82°C/0.01 Torr; $n_D^{20} = 1.4452$. – IR (Film): 2050 (CH, aliph.), 1732 (CO), 1250, 840 cm^{-1} (SiMe_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = –1.1 (q; SiMe_3), 24.2 (t; SiCH_2), 27.2 (t; $\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$), 34.0 (d; SiCH_2CH), 39.5 (d; CHCO_2Me), 41.9 (q; NMe_2), 51.3 (q; CO_2Me), 73.6 (d; CHN), 174.5 (s; CO_2Me).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ (243.4) Ber. C 59.21 H 10.35 N 5.75 Gef. C 59.26 H 10.29 N 6.05

1-(Dimethylamino)-5-(trimethylsilyl)-1*E*,3*Z*-pentadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (9c): Zu einer Lösung von 15.73 g (100 mmol) **1a** in 50 ml absol. Dichlormethan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren tropfenweise 14.21 g (100 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, gelöst in 30 ml absol. Dichlormethan so zu, daß die Reaktions-

temp. 15°C nicht überschreitet. Nach 12 h Stehenlassen bei 0°C wird das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 12.15 g (41%); Sdp. 124–127°C/0.04 Torr, $n_D^{20} = 1.5218$. – IR (Film): 2950 (CH, aliph.), 1690 (CO), 1605 (C=C), 1248 cm^{-1} (SiMe₃). – ¹³C-NMR: $\delta = -1.3$ (q; SiMe₃), 22.9 (t; SiCH₂), 42.7 (q; NMe₂), 50.6 und 50.9 (2 q; 2 CO₂Me), 97.7 (s; C=CN), 123.5 (s; C=CCO₂Me), 146.5 (d; CH₂CH=C), 148.7 (d; C=CN), 168.1 (s; CH₂CH=CCO₂Me), 170.2 (s; NCH=CCO₂Me). – ¹H-NMR: $\delta = 0.08$ (s; 9H, SiMe₃), 2.28 (d, $J = 9.5$ Hz; 2H, SiCH₂), 2.95 (s; 6H, NMe₂), 3.64 und 3.69 (jeweils s; 6H, 2 CO₂Me), 6.10 (t, $J = 9.5$ Hz; 1H, CH₂CH=C), 7.40 (s; 1H, C=CHN).

C₁₄H₂₅NO₄Si (299.4) Ber. C 56.16 H 8.42 N 4.68 Gef. C 56.49 H 8.25 N 4.73

¹H-NMR-Signale des 1Z,3Z-Diens **9a**, die nach der Reaktion von **1a** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und vor der Destillation noch zusätzlich zu sehen waren: ¹H-NMR: $\delta = 0.06$ (s; 9H, SiMe₃), 2.17 (d, $J = 9.5$ Hz; 2H, SiCH₂), 3.00 (s; 6H, NMe₂), 3.64 und 3.69 (jeweils s; 6H, 2 CO₂Me), 5.94 (t, $J = 9.5$ Hz; 1H, CH₂CH=C), 6.48 (s; 1H, C=CHN).

2,3-Dihydro-2-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]benzofuran-5-ol (**10**): 29.91 g (150 mmol) **1c** werden in 100 ml absol. Dichlormethan gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren 13.51 g (125 mmol) *p*-Benzochinon, gelöst in 150 ml Dichlormethan, tropfenweise zugefügt, wobei eine Reaktionstemp. von 2 bis 5°C eingehalten wird. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 20 min bei Raumtemp., zieht anschließend im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel und dann bei etwa 3 Torr und 100°C das restliche **1c** ab. Der verbleibende Rückstand wird in wenig heißem Toluol gelöst und nach Erkalten durch langsame Zugabe von 200 ml Pentan wieder ausgefällt. Das zunächst ausfallende Öl erstarrt nach etwa 12 h zu einem Kristallbrei, der mit Pentan gewaschen wird. Ausb. 21.0 g (55%); Schmp. 98–99°C (Methylcyclohexan). – ¹H-NMR: $\delta = 0.06$ (s; 9H, SiMe₃), 0.82–1.04 (m; 2H, SiCH₂), 2.50–2.98 (m; 4H, N[CH₂]₂), 3.15–3.44 (m, $J = 5.1$ Hz; 1H, SiCH₂CH), 3.72 (t; 4H, O[CH₂]₂), 4.93 (d, $J = 5.1$ Hz; 1H, NCHO), 5.65–6.02 (s; 1H, OH), 6.54–6.64 (m; 3H, arom. H).

C₁₆H₂₅NO₃Si (307.5) Ber. C 62.50 H 8.20 N 4.56 Gef. C 62.43 H 8.34 N 4.72

3-Methylbenzofuran-5-ol (**14**): 6.15 g (20 mmol) **10** werden in 20 ml 15proz. Salzsäure 15 min unter Rückfluß erhitzt und die Reaktionslösung nach dem Abkühlen mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte wäscht man mit NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Abziehen des Ethers hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Digerieren mit 50proz. Ethanol beim Kühlen kristallin erstarrt. Ausb. 1.47 g (50%); Schmp. 90°C (aus Ethanol/Wasser 1:1) (Lit.⁹) Schmp. 92°C). – IR (KBr): 3300–3205 (OH), 1600 (C=C), 1485 cm^{-1} (C=C, arom.). – ¹H-NMR: $\delta = 2.14$ (d, $J = 1.3$ Hz; 3H, CH₃), 5.39 (s; 1H, OH), 6.81 (dd, $J_{4,6} = 2.5$, $J_{6,7} = 8.6$ Hz; 1H, 6-H), 6.93 (dd, $J_{4,6} = 2.5$, $J_{4,7} = 0.7$ Hz; 1H, 4-H), 7.30 (dd, $J_{4,7} = 0.7$, $J_{6,7} = 8.6$ Hz; 1H, 7-H), 7.37 (q, $J = 1.3$ Hz; 1H, 2-H).

4-[(Trimethylsilyl)methyl]-3H-1,2-dithiol-3-thion (**17**): Zu einer Suspension von 3.05 g (95 mmol) Schwefelpulver in 20 ml absol. DMF werden zunächst unter Rühren tropfenweise 22.84 g (300 mmol) Schwefelkohlenstoff und anschließend 15.73 g (100 mmol) **1a** zugefügt, wobei die Reaktionstemp. zwischen 5 und 10°C gehalten wird. Nach weiteren 2 h Rühren gießt man die Reaktionsmischung in 200 ml Wasser. Das sich als rotes Öl abscheidende **17** wird in 50 ml Chloroform aufgenommen, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Chloroform abgezogen und der Rückstand über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Zur weiteren Reinigung wird an einer Kieselgelsäule (Länge 40 cm, Durchmesser 2 cm, Kieselgel 60; 35–70 mesh ASTM der Firma Merck, Darmstadt) mit Ethylacetat/*n*-Hexan (1:1) chromatogra-

phiert und erneut destilliert. Ausb. 8.80 g (40%); Sdp. 135–137°C/0.01 Torr. — IR (Film): 3030 (C=CH), 2940, 2880 (CH, aliph.), 1245 und 840 cm^{-1} (SiMe₃). — ¹H-NMR: δ = 0.07 (s; 9H, SiMe₃), 2.29 (s; 2H, SiCH₂), 8.01 (s; 1H, CHS). — MS (70 eV): m/e = 220 (64%, M⁺), 205 (100, M⁺ – CH₃), 73 (84, SiMe₃⁺).

C₉H₁₂S₃Si (220.5) Ber. C 38.14 H 5.49 Si 12.74 Gef. C 38.37 H 5.50 Si 13.01

3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]propionaldehyd (18): Zu 23.9 g (120 mmol) Phenacylbromid in 50 ml absol. Acetonitril fügt man 22.3 g (120 mmol) **1b** hinzu und erhitzt 40 min unter Rühren und Rückfluß. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung mit 90 ml Wasser, kocht erneut 2 h unter Rückfluß und trennt nach dem Abkühlen die organische Phase ab. Nach Ausetern der wäßrigen Phase werden die vereinigten organischen Extrakte über Na₂SO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Rohausb. 22.5 g (75%); Sdp. 125–132°C/0.03 Torr. Das Rohprodukt wird in Ligroin (40–60°C) gelöst und auf –18°C gekühlt, wobei das Produkt kristallin ausfällt. Nach Wiederholung der Prozedur erhält man 16.0 g (54%) **18** vom Schmp. 30°C. — IR (KBr): 3030 (CH, arom.), 2950 (CH, aliph.), 1725 (CO), 1685 (C₆H₅CO), 1598 (C=C, arom.), 1252 und 841 cm^{-1} (SiMe₃). — MS (70 eV): m/e = 248 (1%, M⁺), 233 (44, M⁺ – CH₃), 105 (92, C₆H₅CO⁺), 77 (94, C₆H₅⁺), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₄H₂₀O₂Si (248.4) Ber. C 67.70 H 8.12 Gef. C 67.75 H 8.17

1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol (19): 2.10 g (8.45 mmol) **18**, 0.79 g (8.45 mmol) Anilin und 3 Tropfen Eisessig werden zusammen geschüttelt, bis eine homogene Lösung entsteht. Nach kurzer Zeit fällt unter Erwärmung **19** als Kristallbrei aus. Ausb. 2.45 g (95%); Schmp. 102°C (aus Methanol). — IR (KBr): 2950 (CH, aliph.), 1595 und 1498 (C=C, arom.), 1245 (SiMe₃), 760 cm^{-1} (C₆H₅, monosubst.). — ¹H-NMR: δ = 0.07 (s; 9H, SiMe₃), 1.91 (b, d, J = 0.7 Hz; 2H, SiCH₂), 6.21 (b, d, $J_{3,5}$ = 2.0 Hz; 1H, 3-H), 6.62 (dt, $J_{3,5}$ = 2.0, J_{Alyl} = 0.7 Hz; 1H, 5-H), 7.03–7.43 (m; 10H, arom.-H). — MS (70 eV): m/e = 305 (100%, M⁺), 290 (19, M⁺ – CH₃), 232 (78, M⁺ – SiMe₃), 77 (12, C₆H₅⁺), 73 (34, SiMe₃⁺).

C₂₀H₂₃NSi (305.5) Ber. C 78.63 H 7.59 N 4.58 Gef. C 78.81 H 7.73 N 4.48

4,5-Dihydro-5-morpholino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1H-1,2,3-triazol (20): 19.94 g (100 mmol) **1c** werden mit 11.91 g (100 mmol) Phenylazid versetzt und gerührt, wobei nach 8–12 h das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei erstarrt. Ausb. 15.43 g (48%); Schmp. 86°C (aus Cyclohexan). — ¹H-NMR: δ = 0.16 (s; 9H, SiMe₃), 0.60–0.95 (m; 2H, SiCH₂), 2.37 (m; 4H, CH₂NCH₂), 3.59 (m; 4H, CH₂OCH₂), 4.30–4.55 (m; 2H, SiCH₂CH und CHN-morph.), 6.95–7.55 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = –0.7 (q; SiMe₃), 21.6 (t; SiCH₂), 46.6 (t; 2C, CH₂NCH₂), 66.6 (t; 2C, CH₂OCH₂), 73.0 und 80.7 (jeweils d; SiCH₂CHCHN-morph.), 115.6 (d; 2 o-C), 122.5 (p-C), 128.9 (d; 2 m-C), 140.7 (s; i-C).

C₁₆H₂₆N₄O₂Si (318.5) Ber. C 60.34 H 8.23 N 17.59 Gef. C 60.31 H 8.41 N 17.59

2-Methylchinoxalin-1,4-dioxid (21a): Eine Lösung von 6.81 g (50 mmol) Benzofuroxan in 25 ml Dioxan und 15 ml Methanol wird auf 50°C erwärmt und unter Rühren 7.87 g (50 mmol) **1a** zugefügt, wobei spontan eine blutrote Farbe auftritt. Nach 15 min. Erhitzen unter Rückfluß und weiteren 10 min. Rühren wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand bei 145–160°C/12 Torr sublimiert. Ausb. 3.6 g (41%), gelbe Blättchen; Schmp. 181°C (Lit.¹⁸⁾ 181°C). — ¹H-NMR: δ = 2.64 (s; 3H, CH₃), 7.78–7.95 (m; 2H, arom. H), 8.33 (s; 1H, CH=NO), 8.49–8.75 (m; 2H, peri-H).

2-(Dimethylamino)-2,3-dihydro-3-[(trimethylsilyl)methyl]pyran (22): Zu 15.73 g (100 mmol) **1a**, gelöst in 10 ml Dioxan, fügt man tropfenweise unter Rühren 5.60 g (100 mmol)

Acrolein hinzu, läßt das Reaktionsprodukt 30 h bei Raumtemp. stehen und fraktioniert nach Abziehen des Lösungsmittels den Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen. Ausb. 17.5 g (82%); Sdp. 57–58°C/0.6 Torr, $n_D^{20} = 1.4672$. – IR (KBr): 2950, 2900 (CH, aliph.), 1655 (C=C), 1249 und 840 cm^{-1} (SiMe₃). – ¹H-NMR: $\delta = 0.04$ (s; 9H, SiMe₃), 0.24 (dd, $J = 14.6$ Hz; CH_AH_BSiMe₃), 1.07 (dd, $J_{AB} = 14.6$, $J_{BX} = 1.9$ Hz; CH_AH_BSiMe₃), 2.4–1.6 (m; 3H, Me₃SiCH₂CHCH₂), 2.39 (s; 6H, NMe₂), 4.12 (d, $J = 8.8$ Hz; 1H, CHN), 4.59 (t, $J = 5.5$ Hz; C=CHCH₂), 6.37 (d, $J = 6.0$ Hz; OCH=C).

C₁₁H₂₃NOSi (213.4) Ber. C 61.91 H 10.86 N 6.56 Gef. C 61.76 H 10.69 N 6.53

cis-trans-1-Ethoxy-3-(trimethylsilyl)-1-propen (**24**): 60.0 g (300 mmol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd-diethylacetal (**23**)¹, 0.72 g absol. Pyridin und 0.30 g 85proz. Phosphorsäure werden zusammen erhitzt (Badtemp. 180–200°C) und die bei 143–145°C übergehende Flüssigkeit aufgefangen. Das Destillat wird dreimal mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, mit dem gleichen Volumen Diethylether verdünnt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und zweimal fraktioniert. Ausb. 30.5 g (66%); Sdp. 73–76°C/51 Torr, $n_D^{20} = 1.4300$. – IR (Film): 2960 (CH, aliph.), 1658 (C=C), 1248 und 840 cm^{-1} (SiMe₃). – ¹³C-NMR: $\delta = -2.1$ (q; *trans*-SiMe₃), -1.8 (q; *cis*-SiMe₃), 14.2 (t; *cis*-Me₃SiCH₂), 14.9 (q; *trans*-OCH₂CH₃), 15.3 (q; *cis*-OCH₂CH₃), 16.3 (t; *trans*-Me₃SiCH₂), 64.6 (t; *trans*-OCH₂), 67.0 (t; *cis*-OCH₂), 100.3 (d; *trans*-SiCH₂CH=), 102.5 (d; *cis*-SiCH₂CH=), 143.0 (d; *cis*-CHOEt), 144.6 (d; *trans*-CHOEt). – ¹H-NMR: $\delta = 0.00$ (s; 9H, SiMe₃), 1.22 (t, $J = 8.0$ Hz; 3H, CH₃CH₂O), 1.43 (dd, $J_{vic} = 8.6$, $J_{allyl} = 1.3$ Hz; 2H, SiCH₂CH, *trans*), 3.74 (q, $J = 7.0$ Hz; 2H, OCH₂CH₃), 4.35 (dt, $J_{MA} = 8.6$, $J_{MX} = 6.2$ Hz; 1H, SiCH₂CH, *cis*), 4.79 (dt, $J_{MA} = 8.3$, $J_{MX} = 12.5$ Hz; 1H, SiCH₂CH, *trans*), 5.91 (dt, $J_{MX} = 6.2$, $J_{AX} = 1.3$ Hz; 1H, EtOCH, *cis*), 6.08 (dt, $J_{MX} = 12.5$, $J_{AX} = 1.3$ Hz; 1H, EtOCH, *trans*). – MS (70 eV): $m/e = 158$ (100%, M⁺), 143 (28, M⁺ – CH₃), 114 (95, M⁺ – (CH₃)₂C₂H₅), 85 (27, M⁺ – SiMe₃), 73 (98, SiMe₃⁺).

C₈H₁₈OSi (158.3) Ber. C 60.69 H 11.46 Gef. C 60.42 H 11.57

1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5-ethoxy-6-[(trimethylsilyl)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**25**): 20.0 g (126.33 mmol) **24** und 34.4 g (100 mmol) Hexachlorcyclopentadien werden unter Feuchtigkeitsausschluß 26 h bei 95°C (Badtemp.) gerührt. Nach dem Erkalten nimmt man das Reaktionsgemisch in Diethylether auf und filtriert über eine Kieselgelsäule (Länge 10 cm, Durchmesser 1 cm, Kieselgel E. Merck, Korngröße 0.063–0.20 mm). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand umkristallisiert. Ausb. 29.0 g (53%); Schmp. 78°C (aus Methanol). – IR (KBr): 2980, 2940 (CH, aliph.), 1600 (C=C), 1249 und 841 (SiMe₃), 730 cm^{-1} (CCl). ¹H-NMR: $\delta = 0.01$ (s; 9H, SiMe₃), 0.64–0.75 (m; 2H, SiCH₂), 1.18 (t, $J = 7.5$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 3.02 (m; 1H, SiCH₂CH), 3.57 (dq, $J_{AB} = 8.7$, $J_{vic} = 7.0$ Hz; 1H, OCH_AH_BCH₃), 4.10 (dq, $J_{AB} = 8.7$, $J_{vic} = 7.0$ Hz; 1H, OCH_AH_BCH₃), 4.33 (d, $J = 7.8$ Hz; 1H, CHOEt). – MS (70 eV): $m/e = 413$ (4.3%, M⁺ – CH₃, ³⁵Cl), 158 (36.5, M⁺ – C₃Cl₆), 73 (100, SiMe₃⁺), 29 (87.9, C₂H₅⁺).

C₁₃H₁₈Cl₆OSi (431.1) Ber. C 36.22 H 4.21 Gef. C 36.14 H 4.06

1-Phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1H-1,2,3-triazol-5-amin (**27**): 20.36 g (160 mmol) 3-(Trimethylsilyl)propionitril (**26**)¹ löst man in einem mit Argon gefüllten Kolben in 250 ml THF, kühlt unter weiterem Zuleiten von Argon auf –78°C und fügt langsam tropfenweise 100 ml einer 0.16 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu, so daß die Temp. des Reaktionsgemisches –70°C nicht übersteigt. Anschließend rührt man eine weitere h im Kältebad und tropft dann 19.06 g (160 mmol) Phenylazid so zu, daß die Temp. nicht höher geht als –65°C. Anschließend hält man das Reaktionsgemisch 48 h bei 0°C, fügt 100 ml 95proz. Ethanol hinzu, versetzt unter Rühren mit einer dem Butyllithium äquivalenten Menge Essigsäure und schüttelt dreimal mit Wasser aus. Die über Na₂SO₄ getrocknete organische Phase wird im Rotationsverdampfer zunächst bei 12 Torr und anschließend bei

2 Torr eingengt, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Dieses erstarrt beim Digerieren mit Petrolether (40–60°C) bei 0°C zu einer Kristallmasse, die nach dreimaligem Umkristallisieren 15.5 g (40%) **27** ergibt. Schmp. 102–103°C (aus Cyclohexan/Benzol 1:1). – IR (KBr): 2950 (CH, aliph.), 1660 (C=C, arom.), 1240 und 840 cm⁻¹ (SiMe₃). – ¹³C-NMR: δ = -1.2 (q; 3C, SiMe₃), 13.6 (t; 1C, SiCH₂), 123.6 (d; 2 o-C), 128.5 (d; p-C), 128.8 (s; 1C, C-4), 129.4 (d; 2 m-C), 135.9 (s; i-C), 136.2 (s; 1C, C-5).

C₁₂H₁₈N₄Si (246.4) Ber. C 58.50 H 7.36 N 22.74 Gef. C 58.58 H 7.09 N 23.05

2-Phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]thiazol (**29**): 23.34 g (111.6 mmol) 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (**28**)¹⁾ und 23.77 g (173.5 mmol) Thiobenzamid werden zusammen mit 10.0 g basischem Magnesiumcarbonat [MgCO₃ · Mg(OH)₂] in 50 ml absol. Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß bei 50°C 16 h gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Diethylether fällt ein Niederschlag aus. Das nach Abtrennen des Niederschlages erhaltene Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und der ölige Rückstand mit 100 ml *n*-Pentan versetzt, wobei erneut ein Niederschlag auftritt, der wiederum abfiltriert wird. Das eingengte Filtrat fraktioniert man über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 16.0 g (58%); Sdp. 116°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5895$. – IR (Film): 3080 (Ar-H), 2950 (CH, aliph.), 1493 (C=N), 1250, 840 cm⁻¹ (SiMe₃). – ¹H-NMR: δ = 0.08 (s; 9H, SiMe₃), 2.60 (s; 2H, SiCH₂), 7.30–7.62 (m; 4H, 1 Thiazol-H, 3 arom. H), 7.88–8.12 (2H, arom. o-H). – ¹³C-NMR: δ = -2.0 (q; 3C, SiMe₃), 17.1 (t; 1C, SiCH₂), 125.8 (d; 2 o-C), 128.6 (d; 2 m-C), 129.1 (d; p-C), 133.8 (s; i-C), 136.8 (s; 1C, C-5), 139.3 (d; 1C, C-4), 164.4 (s; 1C, C-2). – MS (70 eV): *m/e* = 247 (100%, M⁺), 232 (20, M⁺ - 15), 115 (39), 73 (98, SiMe₃⁺).

C₁₃H₁₇NSSi (247.4) Ber. C 63.11 H 6.93 Si 11.35 Gef. C 62.93 H 6.89 Si 11.16

¹⁾ LXXXVII. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; LXXXVI. Mittel.: L. Birkofer und W. Quittmann, Chem. Ber. **118**, 2874 (1985).

²⁾ G. Opitz und H. Adolph, Angew. Chem. **74**, 77 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 118 (1962).

³⁾ T. H. Chan und J. Fleming, Synthesis **1979**, 761.

⁴⁾ A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 167 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 146 (1972).

⁵⁾ T. H. Chan und G. J. Kang, Tetrahedron Lett. **23**, 3011 (1982).

⁶⁾ R. J. P. Corriu, V. Huynh und J. J. E. Moreau, J. Organomet. Chem. **259**, 283 (1983).

⁷⁾ K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett und J. G. Thweatt, J. Org. Chem. **28**, 1464 (1963).

⁸⁾ G. Binsch, R. Huisgen und H. König, Chem. Ber. **97**, 2893 (1964).

⁹⁾ G. Domschke, J. Prakt. Chem. **32**, 144 (1966).

¹⁰⁾ R. Mayer, P. Wittig, J. Fabian und R. Heitmüller, Chem. Ber. **97**, 654 (1964).

¹¹⁾ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szuskovicz und R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. **85**, 207 (1963).

¹²⁾ E. Elkkik, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 972.

¹³⁾ K. C. Brannock und R. D. Burpitt, J. Org. Chem. **26**, 3576 (1961).

¹⁴⁾ G. Opitz und H. Mildenerger, Liebigs Ann. Chem. **649**, 26 (1961); **650**, 115 (1961).

¹⁵⁾ T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5715 (1971).

¹⁶⁾ R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, Gazz. Chim. Ital. **91**, 849, 933 (1961); **92**, 1040 (1962).

¹⁷⁾ R. Huisgen und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1153 (1965).

¹⁸⁾ K. Ley und F. Seng, Synthesis **1975**, 415.

¹⁹⁾ M. J. Haddadin und C. H. Issidorides, Tetrahedron Lett. **1965**, 3253.

²⁰⁾ G. Opitz und J. Löschmann, Angew. Chem. **72**, 523 (1960).

²¹⁾ H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, S. 66f., Verlag G. Thieme, Stuttgart 1972.

²²⁾ L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg und F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 488 (1946).

²³⁾ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).

[105/85]