

Synthesen von Pyrazolo-1,2,4-triazin-Derivaten des 1,6-Methano[10]annulens

Richard Neidlein* und Uwe Jäschke

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 5. Februar 1988

Syntheses of Pyrazolo-1,2,4-triazine Derivatives of 1,6-Methano[10]annulene

Coupling reactions of the diazonium betains **3**, **4**, **5** with 3-*tert*-butoxy-1,6-methano[10]annulene (**2**) under mild reaction conditions lead to elimination of *tert*-butyl alcohol with formation of the methano-bridged triazine dye stuffs **6a–c**. For comparison by coupling reactions of **3–5** with β -naphthol followed by cyclisation reactions the triazine dye stuffs **8a–c** are obtained. Their spectroscopic properties were compared with **6a–c**.

Kürzlich berichteten wir über Kupplungsreaktionen^{1,2)} von 3-Diazo-3*H*-pyrazolen³⁾ sowie von 3-Diazo-3*H*-indazol³⁾ mit 2-Alkoxy-1,6-methanol[10]annulenen-Derivaten. Die photochemische Cyclodehydrierung der Kupplungsprodukte führte zu Methano-überbrückten Pyrazolo-1,2,4-triazin-Derivaten der allgemeinen

Struktur 1. Entsprechende Kupplungsreaktionen von Diazoniumbetainen mit unsubstituierten 1,6-Methano[10]annulenen waren bisher nicht möglich⁴⁾.

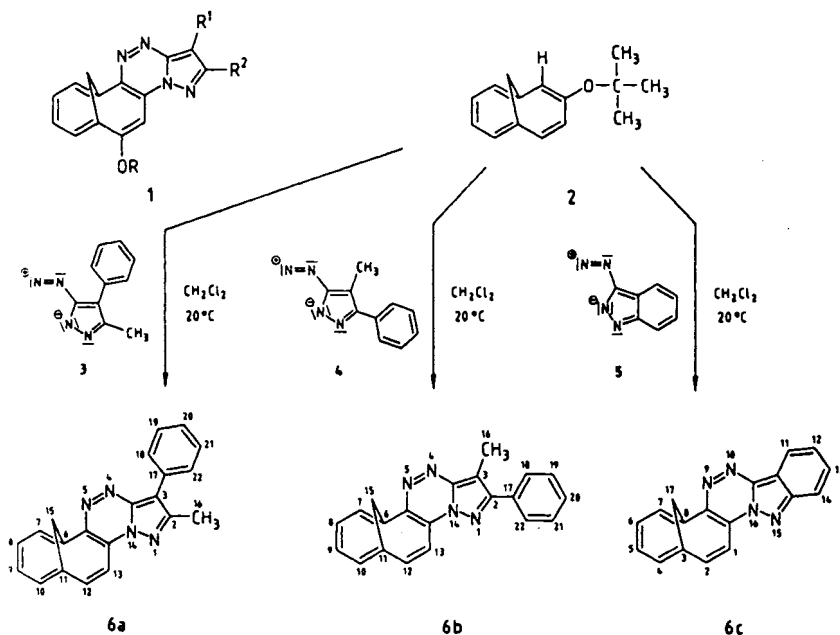
Hingegen reagiert 3-*tert*-Butoxy-1,6-methano[10]annulene (**2**)⁵⁾ mit den Diazoniumbetainen **3**, **4**, **5** unter sehr milden Bedingungen in CH₂Cl₂ unter Eliminierung von *tert*-Butylalkohol direkt zu den Alkylether-freien Pyrazolo-1,2,4-triazin-Derivaten **6a–c**. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Naphthotriazine **8a–c** im Eintopfverfahren synthetisiert, die Naphthalin als zentralen Molekülbestandteil enthalten. Zu diesem Zweck wurden die Diazoniumbetaine **3–5** bei 20°C in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel mit β -Naphthol zu den Azofarbstoffen **7a–c** umgesetzt, die kristallinen Azofarbstoffe abgetrennt und anschließend durch Erhitzen in ethanolischer Lösung – unter Protonenkatalyse sowie Eliminierung von 1 mol Wasser – zu den Naphthotriazinen **8a–c** cyclisiert.

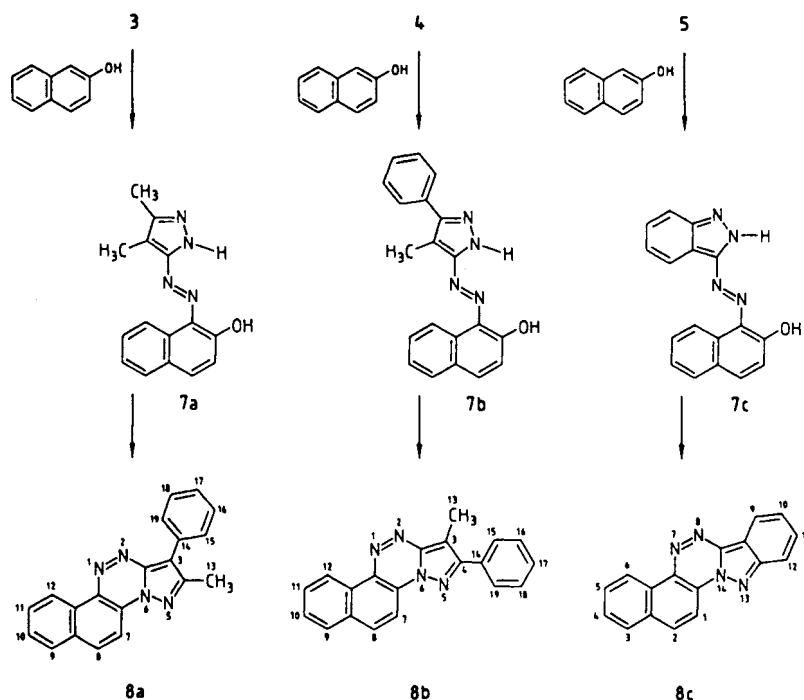
Tab. 1. Schmelzpunkte (°C), Ausbeuten (%) und Kristallfarbe der Pyrazolo-1,2,4-triazin-Derivate **6a–c** und **8a–c**

1,2,4-Triazin	Schmp.	Ausb.	Farbe
6a	200	60	rot
b	210	55	gelb
c	202	55	orange
8a	210	98	rot
b	206	95	gelb
c	250	97	orange

Tab. 2. Vergleich der UV/VIS-Spektren (CH₂Cl₂) (λ /nm)

6a	λ	250	288	310	—	401	448
	lg ϵ	4.50	4.41	4.48	—	3.95	3.72
8a	λ	229	256	284	—	305	4.31
	lg ϵ	4.34	4.55	4.45	—	4.27	3.84
6b	λ	230	256	312	—	403	
	lg ϵ	4.05	4.05	4.39	—	3.68	
8b	λ	229	286	344	363	405	
	lg ϵ	4.32	4.73	3.81	3.79	3.63	
6c	λ	226	—	357	—	—	467
	lg ϵ	4.31	—	3.93	—	—	4.54
8c	λ	232	285	324	377	392	425
	lg ϵ	4.67	4.53	4.29	3.86	3.97	3.99





Sowohl die überbrückten Pyrazolo-1,2,4-triazine **6a–c** als auch die Naphthotriazine **8a–c** sind sehr gut kristallisierende, rote, orange oder gelbe Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten (Tab. 1).

In den UV/VIS-Spektren (Tab. 2) treten die größten bathochromen Verschiebungen und Extinktionsunterschiede bei den längstwelligen Absorptionen auf.

Sehr charakteristisch für alle Pyrazolo-1,2,4-triazinderivate **6a–c** sowie **8a–c** scheinen ihre Fluoreszenzeigenschaften zu sein, die im experimentellen Teil enthalten sind.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren *Dr. W. Kramer*, *G. Beutel* sowie Frau *G. Baumann* für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *BAYER AG* und der *HOECHST AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktapparatur nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX 90 E, WM-250 (250 MHz bei ^1H , 62, 89 MHz bei ^{13}C) der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian Bremen. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 bis 0.020 mm) der Fa. Merck AG, Darmstadt. – Dünnschichtchromatographie: Polygram Sil G/UV₂₅₄-Fertigfolien (0,25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Fa. Macherey & Nagel.

Methano-cyclodeca-pyrazolo-triazin rac 6a: Zu einer Lösung von 920 mg (5 mmol) 3-Diazo-5-methyl-4-phenyl-3*H*-pyrazol (**3**) in 250 ml CH_2Cl_2 – erhalten aus 865 mg (5.0 mmol) 3-Amino-5-me-

thyl-4-phenylpyrazol durch Diazotierung – wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1070 mg (5.00 mmol) 3-*tert*-Butoxy-1,6-methano[10]annulene (**2**)²⁾ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich sofort orange, nach 5 min rot. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarzrote Öl durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH_2Cl_2). Umkristallisation aus Ether, rote Kristalle, Ausb. 970 mg (60%), Schmp. 200°C. – IR (KBr): 1489 cm^{-1} , 1410, 1290, 1155, 801, 756, 701. – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 250 nm (4.50), 288 (4.41), 310 (4.48), 401 (3.95), 448 (3.72). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{Ex} = 470 nm (25°C), λ_{Em} (lg ϵ) = 635 nm (1.56). – ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): δ = 0.15 (d, 2J = 9.8 Hz, 1H, 15-H_a), 0.58 (d, 2J = 9.7 Hz, 1H, 15-H_b), 2.79 (s, 3H, CH₃), 7.31–7.63 (m, 6H, 8, 9, 10, 19, 20, 21-H), 7.90–8.04 (m, 3H, 12, 18, 22-H), 8.20 (d, 3J = 10.4 Hz, 1H, 13-H), 8.35 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, 7-H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 14.35 (q, CH₃), 34.85 (t, C-15), 110.07 (s, C-6), 113.02 (s, C-3), 113.19 (d, C-13), 114.14 (s, C-11), 125.22 (s, C-13a), 126.46 (d, C-8), 127.17 (d, C-9), 128.20 (d, C-20), 128.36 (d, C-10), 128.71 (d, C-19, 21), 129.31 (d, C-18, 22), 130.55 (d, C-7), 131.25), (s, C-17), 140.05 (s, C-5a), 141.08 (d, C-12), 145.46 (s, C-2), 150.72 (s, C-3a). – MS (100 eV, 160°C): m/z (%) = 324 (100, M⁺), 254 (33), 240 (20), 153 (30), 139 (61), 127 (68), 115 (43).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (324.4) Ber. C 77.76 H 4.97 N 17.27

6a Gef. C 77.01 H 5.13 N 16.89

6b Gef. C 77.11 H 5.02 H 16.91

Methano-cyclodeca-pyrazolo-triazin rac 6b: Zu einer Lösung von 920 mg (5 mmol) 3-Diazo-4-methyl-5-phenyl-3*H*-pyrazol (**4**) in 250 ml CH_2Cl_2 – erhalten aus 865 mg 3-Amino-4-methyl-5-phenylpyrazol durch Diazotierung³⁾ – wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1070 mg (5.0 mmol) **2**²⁾ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich zunächst orange, nach einer 1/2 h rot. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarzrote Öl durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH_2Cl_2). Umkristallisation aus Ether, gelbe Kristalle, Ausb. 890 mg (55%), Schmp. 210°C. – IR (KBr): 1488 cm^{-1} , 1407, 1292, 1212, 1151, 799, 775, 700. – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (4.05), 256 (4.05), 312 (4.39), 403 (3.68). – Fluoreszenz (CHCl_3):

$\lambda_{\text{Ex}} = 400 \text{ nm}$ (25°C), $\lambda_{\text{Em}} (\text{lg}\epsilon) = 578 \text{ nm}$ (3.25). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.12$ (d, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$, 1H, 15-H_a), 0.59 (d, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$, 1H, 15-H_b), 2.87 (s, 3H, CH₃), 7.34–7.61 (m, 6H, 8, 9, 10, 19, 20, 21-H), 7.98–8.03 (m, 3H, 12, 18, 22-H), 8.30 (d, $^3J = 10.4 \text{ Hz}$, 1H, 13-H), 8.39 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.82$ (q, CH₃), 34.82 (t, C-15), 107.66 (s, C-3), 110.26 (s, C-6), 113.39 (d, C-13), 114.23 (s, C-11), 125.32 (s, C-13a), 126.40 (d, C-8), 128.17 (d, C-9), 128.27 (d, C-10), 128.39 (d, C-18, 22), 128.62 (d, C-20), 128.76 (d, C-19, 21), 130.36 (d, C-7), 133.07 (s, C-17), 139.68 (s, C-5a), 140.49 (d, C-12), 147.22 (s, C-2), 152.50 (s, C-3a). — MS (100 eV, 155°C): m/z (%) = 324 (100, M⁺), 193 (5), 154 (7), 139 (17), 127 (6).

Methano-cyclodeca-triazino-indazol rac 6c: Zu einer Lösung von 720 mg (5.0 mmol) 3-Diazo-3H-indazol (**5**) in 250 ml CH_2Cl_2 — erhalten aus 665 mg 3-Aminoindazol durch Diazotierung³⁾ — wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 1070 mg (5.00 mmol) **2**²⁾ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung wird nach 10 min deutlich dunkler; nach 40 min ist sie dunkelrot. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarzrote Öl durch SC gereinigt (Silicagel, 30 cm × 3 cm, Laufmittel CH_2Cl_2). Umkristallisation aus Ether, orange Kristalle, Ausb. 780 mg, (55%), Schmp. 202°C. — IR (KBr): 1633 cm^{-1} , 1480, 1470, 1406, 1360, 1295, 1160, 1111, 800, 760, 480 cm^{-1} . — UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\text{lg}\epsilon) = 226 \text{ nm}$ (4.31), 357 (3.93), 467 (4.54). — Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{Ex}} = 469 \text{ nm}$ (25°C), $\lambda_{\text{Em}} (\text{lg}\epsilon) = 588 \text{ nm}$ (4.49). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.08$ (d, $^2J = 9.8 \text{ Hz}$, 1H, 17-H_a), 0.68 (d, $^2J = 9.8 \text{ Hz}$, 1H, 17-H_b), 7.33–7.77 (m, 5H, 4, 5, 12, 13, 6-H), 8.06 (br. d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, 2, 11-H), 8.39 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 8.43 (d, $^3J = 10.3 \text{ Hz}$, 1H, 1-H), 8.65 (d, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, 14-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.58$ (t, C-17), 109.79 (s, C-8), 113.99 (d, C-1), 115.05 (s, C-3), 115.46 (s, C-10b), 116.90 (d, C-14), 120.81 (d, C-12), 123.75 (d, C-13), 124.67 (s, C-16a), 126.20 (d, C-6), 128.55 (d, C-5), 128.81 (d, C-4), 130.18 (d, C-11), 130.40 (d, C-7), 140.87 (d, C-2), 142.80 (s, C-14a, 8a), 149.55 (s, C-10a). — MS (100 eV, 155°C): m/z (%) = 284 (100, M⁺), 255 (10), 154 (14), 142 (8), 139 (11), 127 (16).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (284.3) Ber. C 76.04 H 4.25 N 19.71
Gef. C 75.76 H 4.33 N 19.13

4-Methyl-3-phenylnaphtho[2,1-c]pyrazolo[5,1-e][1,2,4]triazin (8a): Zu einer Lösung von 920 mg (5.0 mmol) **3** in 250 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei 20°C 858 mg (6.00 mmol) β -Naphthol in kristalliner Form gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort leuchtend rot, und bereits nach 10 min kann das Lösungsmittel abdestilliert werden. Der erhaltene rote, voluminöse Niederschlag wird in 100 ml Ethanol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 3 ml konz. HCl 20 min unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen bilden sich orangefarbene Kristalle. Ausb. 1520 mg (98%), Schmp. 209–210°C. — IR (KBr): 1600 cm^{-1} , 1554, 1438, 1304, 1142, 828, 760, 698, 510. — UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\text{lg}\epsilon) = 229 \text{ nm}$ (4.34), 256 (4.55), 284 (4.45), 305 (4.27), 431 (3.84). — Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{Ex}} = 430 \text{ nm}$ (25°C), $\lambda_{\text{Em}} (\text{lg}\epsilon) = 616 \text{ nm}$ (2.76). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.81$ (s, 3H, CH₃), 7.46–8.04 (m, 8H, 9,10,11-H, C₆H₅), 8.28 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 8.47 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 9.51 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, 12-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.35$ (q, CH₃), 112.11 (d, C-7), 113.67 (s, C-3), 123.44 (d, C-11), 124.01 (s, C-6a), 127.31 (d, C-17), 127.73 (d, C-10), 128.52 (d, C-9), 128.72 (d, C-15,19), 129.27 (d, C-16,18), 129.55 (d, C-12), 129.93 (s, C-8a), 130.92 (s, C-12a, 14), 133.99 (s, C-12b), 136.67 (d, C-8), 145.46 (s, C-4), 151.44 (s, C-2a). — MS (100 eV, 148°C): m/z (%) = 310 (100, M⁺), 281 (10), 240 (44), 126 (15), 114 (39).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (310.4) Ber. C 77.40 H 4.55 N 18.05
8a Gef. C 77.36 H 4.54 N 17.80
8b Gef. C 77.68 H 4.66 N 17.80

3-Methyl-4-phenylnaphtho[2,1-c]pyrazolo[5,1-e][1,2,4]triazin (8b): Zu einer Lösung von 920 mg (5.0 mmol) **4** in 250 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei 20°C 858 mg (6.0 mmol) β -Naphthol in kristalliner Form gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort leuchtend rot, und bereits nach 10 min kann das Lösungsmittel abdestilliert werden. Der erhaltene rote, voluminöse Niederschlag wird in 100 ml Ethanol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 3 ml konz. HCl 40 min unter Rückfluß erwärmt. Bereits in der Siedehitze bilden sich gelbe Kristalle von **8b**. Ausb. 1470 mg (95%), Schmp. 206°C. — IR (KBr): 1600 cm^{-1} , 1538, 1470, 1411, 1213, 1139, 830, 778, 700. — UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\text{lg}\epsilon) = 229 \text{ nm}$ (4.32), 286 (4.73), 344 (3.81), 363 (3.79), 405 (3.63). — Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{Ex}} = 299 \text{ nm}$ (25°C), $\lambda_{\text{Em}} (\text{lg}\epsilon) = 544 \text{ nm}$ (4.37). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.88$ (s, 3H, CH₃), 7.44–7.59 (m, 3H, 16,17,18-H), 7.70 (m, 1H, 10-H), 7.86 (m, 1H, 11-H), 7.94–7.99 (m, 3H, 9,15,19-H), 8.25 (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 8.49 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 9.50 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, 12-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.76$ (q, CH₃), 108.46 (s, C-3), 112.28 (d, C-7), 123.53 (d, C-11), 124.22 (s, C-6a), 127.64 (d, C-10), 128.36 (d, C-15,19), 128.51 (d, C-17), 128.75 (d, C-9,16,18), 129.40 (d, C-12), 130.10 (s, C-8a), 131.02 (s, C-12a), 132.82 (s, C-14), 133.67 (s, C-12b), 136.19 (d, C-8), 147.30 (s, C-4), 153.29 (s, C-2a). — MS (100 eV, 205°C): m/z (%) = 310 (100, M⁺), 281 (23), 178 (26), 151 (13), 126 (38).

Naphtho-triazino-indazol 8c: Zu einer Lösung von 720 mg (5.0 mmol) **5** in 250 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei 20°C 858 mg (6.0 mmol) β -Naphthol in kristalliner Form gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort leuchtend rot, und nach 10 min kann das Lösungsmittel abdestilliert werden. Der erhaltene orangefarbene Niederschlag wird in 100 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 3 ml konz. HCl wird die Lösung 10 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei bilden sich orange Kristalle. Nach Umkristallisieren aus Ethanol Ausb. 1310 mg (97%), Schmp. 250–251°C. — IR (KBr): 1600 cm^{-1} , 1538, 1490, 1410, 1312, 1118, 940, 838, 770, 760 cm^{-1} . — UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\text{lg}\epsilon) = 232 \text{ nm}$ (4.67), 285 (4.54), 324 (4.29), 377 (3.86), 392 (3.97), 425 (3.99). — Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{Ex}} = 438 \text{ nm}$ (25°C), $\lambda_{\text{Em}} (\text{lg}\epsilon) = 552 \text{ nm}$ (5.15). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ –8.15 (m, 6H, 3, 4, 5, 9, 10, 11-H), 8.35 (d, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), 8.72 (br. d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H, 1, 12-H), 9.64 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 113.11$ (d, C-1), 115.62 (s, C-8b), 117.19 (d, C-12), 120.70 (d, C-10), 123.73 (s, C-14a), 124.24 (d, C-5, 11), 128.73 (d, C-4), 128.81 (d, C-3), 129.68 (d, C-6), 129.81 (s, C-2a), 130.34 (d, C-9), 131.96 (s, C-6a), 136.26 (d, C-2), 136.55 (s, C-6b), 142.87 (s, C-12a), 150.07 (s, C-8a). — MS (100 eV, 195°C): m/z (%) = 270 (100, M⁺), 241 (34), 214 (19), 140 (23), 126 (15), 114 (11).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (270.3) Ber. C 75.54 H 3.73 N 20.73
Gef. C 75.51 H 3.76 N 20.61

CAS-Registry-Nummern

2: 86226-25-7 / **3:** 72393-20-5 / **4:** 62072-08-6 / **5:** 2596-89-6 / **6a:** 113925-88-5 / **6b:** 113925-89-6 / **6c:** 95873-78-2 / **8a:** 77619-77-3 / **8b:** 113925-90-9 / **8c:** 221-14-7 / β -Naphthol: 135-19-3

¹⁾ R. Neidlein, U. Jäschke, A. Gieren, G. Weber, Th. Hübner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 346.

²⁾ R. Neidlein, C.-M. Radke, E. Hädicke, A. Gieren, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2881.

³⁾ G. Ege, K. Gilbert, R. Heck, *Chem. Ber.* **112** (1984) 1726.

⁴⁾ ^{4a)} U. Jäschke, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1986. — ^{4b)} H. Klenk, W. O. Storrer, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **109** (1976) 777.

⁵⁾ E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **78** (1986) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 732.

⁶⁾ A. Padwa, T. Kumagai, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1199. [25/88]