

Darstellung von Didehydropyridinen aus (Trimethylsilyl)pyridinen

Franz Effenberger* und Wolfgang Daub¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. März 1991

Key Words: Didehydropyridines, synthesis of

Preparation of Didehydropyridines from (Trimethylsilyl)pyridines

Halogen-substituted (trimethylsilyl)pyridines **2**, **3**, **5–7** and trifluoromethylsulfonyloxy-substituted (trimethylsilyl)pyridines **9b**, **11b** are obtained from 2- and 3-halopyridines **1**, **4** or hydroxypyridines **8**, **10**, and **12**. Reactions of the 3- and 2-(trimethylsilyl)pyridines **2**, **9b** and **11b** with bases in the presence of furans **15** give only protodesilylation or hydrolysis products but no indication is found for the formation of a 2,3-didehy-

dropyridine. 3-Bromo-4-(trimethylsilyl)pyridine (**5a**) reacts with KOCMe_3 in the presence of furan (**15a**) to give a mixture of products from which the isoquinoline derivative **20** and the *tert*-butoxypyridines **23**, **24** are formed by addition to 3,4-didehydropyridine. Under comparable conditions far higher yields of 3,4-didehydropyridines are obtained by treatment of the 3-halo-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridines **7** with strong bases.

Didehydroheteroaromaten (Hetarine) wurden als mögliche Reaktionszwischenstufen vielfach diskutiert²⁾. Das als erstes postulierte und am besten gesicherte Hetarin ist 3,4-Didehydropyridin, das aus verschiedenen Vorstufen zugänglich ist und mit Dienen abgefangen werden konnte^{2c,3)}; der erste direkte Nachweis gelang IR-spektroskopisch bei der Photolyse von Pyridin-3,4-dicarbonsäureanhydrid in einer Matrix bei 13 K⁴⁾. In einer neueren Arbeit wurde über die Addition von Esterenolaten an 3,4-Didehydropyridin unter Bildung von Cyclobutanen berichtet⁵⁾. Für 2,3-Didehydropyridin gibt es bisher keine experimentellen Beweise⁶⁾; aus Berechnungen geht hervor, daß es gegenüber dem 3,4-Derivat deutlich benachteiligt sein sollte^{2b,7)}.

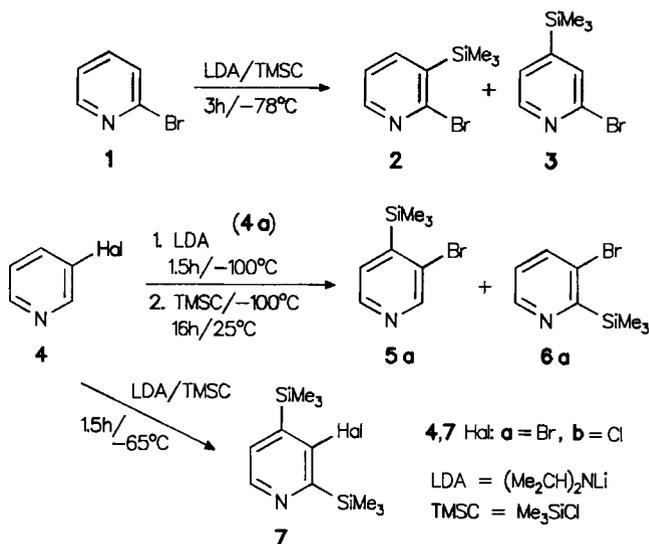
In der vorstehenden Arbeit⁸⁾ haben wir über die Darstellung von Dehydrobenzolen aus geeignet substituierten Aryltrimethylsilanen mit Basen berichtet. Die relativ milden Reaktionsbedingungen bei dieser Eliminierungsmethode sollten auch für die Darstellung von Didehydroheteroaromaten von Vorteil sein, so daß z. B. Isomerisierungen oder Ringöffnungs-Reaktionen vermieden werden könnten. Wir beschreiben in der vorliegenden Arbeit eine neue Synthese für 3,4-Didehydropyridin und Versuche zur Darstellung des 2,3-Didehydropyridins.

Darstellung von Halogen- und (Trifluormethylsulfonyloxy)-(trimethylsilyl)pyridinen

ortho-Halogen(trimethylsilyl)pyridine sind über eine selektive Metallierung geeignet substituierter Pyridine und anschließende Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid (TMSC) zum Teil gut zugänglich⁹⁾. Da wir uns im wesentlichen auf die Darstellung von 2,3- und 3,4-Didehydropyridin beschränken wollten, haben wir zunächst 2-Halogen(trimethylsilyl)- und 3-Halogen(trimethylsilyl)pyridine ausgehend von den entsprechenden Halogenpyridinen durch Metallierung und Silylierung der gebildeten Pyridyl-Anionen dargestellt⁹⁾, wobei den Reaktionsbedingungen entscheidende Bedeutung für die angestrebten Selektivitäten zukommt

(Schema 1). Tab. 1 enthält die für eine größtmögliche Selektivität optimierten Bedingungen.

Schema 1



Bei der Darstellung von 2-Brom-3-(trimethylsilyl)pyridin (**2**) aus 2-Brompyridin (**1**) und Lithiumdiisopropylamid (LDA) nach Lit.^{9b)} wurde ein Produktgemisch aus **2** (Hauptprodukt) und 2-Brom-4-(trimethylsilyl)pyridin (**3**) (Nebenprodukt) erhalten, aus dem **2** durch Destillation über eine Ringspaltkolonne in 49proz. Ausbeute mit 90proz. Reinheit abgetrennt werden konnte. Das isomere **3** wurde über sein Folgeprodukt bei der Umsetzung mit Benzaldehyd als (2-Brom-4-pyridinyl)phenylmethanol identifiziert (s. exp. Teil).

Da nach der beschriebenen Methode zur Darstellung von **2** das zunächst entstehende Pyridyl-Anion mit TMSC zum Silylpyridin weiterreagiert, sollte die Anionen-Stabilisierung für die Produktbildung entscheidend sein, was zu der auch

Tab. 1. Metallierung und Silylierung von 2-Brom- (1), 3-Brom- (4a) und 3-Chlorpyridin (4b) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Trimethylsilylchlorid (TMSC) in Tetrahydrofuran (THF)/Hexan

Ausgangs- verbin- dung	Reaktions- zeit [h]	Reaktions- temp. ^{a)} [°C]	Produkte -(trimethylsilyl)pyridin	Ausb. (%)
1 ^{b)}	3	-78	2-Brom-3- (2) ^{c)}	49
4a ^{d)}	1½	-100	3-Brom-4- (5a)	68
4a ^{e)}	1½	-65	3-Brom-2,4-bis- (7a)	52
4b ^{e)}	1½	-65	3-Chlor-2,4-bis- (7b)	55

^{a)} Anschließend ließ man auf Raumtemp. erwärmen (16 h). – ^{b)} Zutropfen von 1/TMSC/THF zu LDA/THF/Hexan. – ^{c)} Enthielt noch 10% 2-Brom-4-(trimethylsilyl)pyridin (3). – ^{d)} Zutropfen von 4a, dann von TMSC zu LDA/THF/Hexan. – ^{e)} Zutropfen von TMSC/THF, dann von 4a/THF zu LDA/THF/Hexan.

experimentell gefundenen bevorzugten Bildung von 2 gegenüber 3 führt. Versuche, die Umsetzung von 1 zu 2 nach der „In-situ“-Methode¹⁰⁾ (Metallierung in Gegenwart von TMSC) durchzuführen, um dadurch den Produkt-Anteil an 2 gegenüber 3 noch weiter zu erhöhen, waren nicht erfolgreich, obwohl dies aufgrund neuerer Rechnungen¹¹⁾ zu erwarten gewesen wäre.

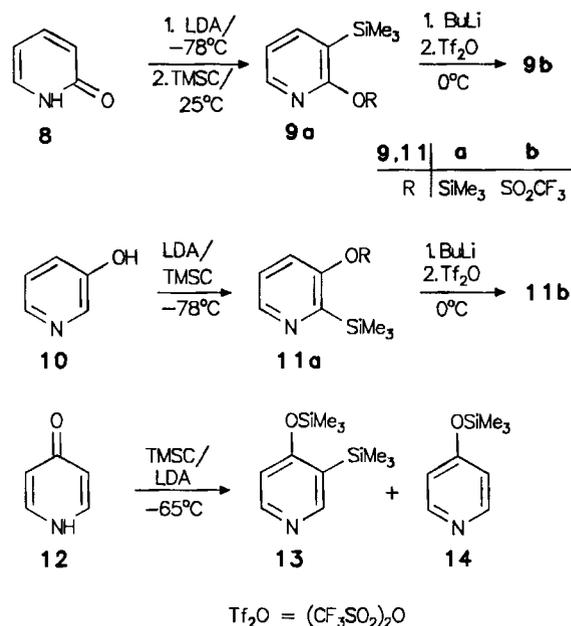
Bei der Darstellung von 3-Brom-4-(trimethylsilyl)pyridin (5a) aus 3-Brompyridin (4a) wurde bei noch tieferen Temperaturen (-100°C) gearbeitet, um mögliche Nebenreaktionen – wie Eliminierung oder Halogenwanderung^{3a)} – zu vermeiden. Das auf diese Weise erhaltene 5a enthielt geringe Beimengungen, vermutlich an isomerem 6a; die Isolierung von 5a mit 99proz. Reinheit (nach Kap.-GC) gelang wiederum mittels Spaltrohrdestillation in 68proz. Ausbeute. Wesentlich höhere Anteile an 6a entstehen bei der „In-situ“-Methode. Die Darstellung der 2,4-disilylierten Halogenpyridine 7a, b aus den 3-Halogenpyridinen 4a, b erfolgte bei -65°C und bereitete keine Schwierigkeiten.

Als sehr bedeutend hatte sich der Einfluß der Austrittsgruppe bei der Arin-Gewinnung aus Halogen(trimethylsilyl)benzolen erwiesen⁸⁾. Wir haben deshalb die bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen (Trifluormethylsulfonyloxy)(trimethylsilyl)pyridine 9b und 11b, die aufgrund der exzellenten Austrittstendenz des Trifluormethylsulfonats¹²⁾ für Eliminierungsreaktionen besonders gut geeignet sein sollten, nach der für die vergleichbaren Benzol-Derivate angewandten Methode¹³⁾ über die entsprechenden Trimethylsilyloxy-Derivate dargestellt.

Ausgehend von 2-Pyridon (8) bzw. 3-Hydroxypyridin (10) wurden durch Metallierung mit LDA und Umsetzung mit TMSC ausschließlich die zweifach silylierten Verbindungen 9a und 11a erhalten, die dann über eine O-Metallierung mit Butyllithium mit Trifluormethylsulfonsäureanhydrid zu den gewünschten Trifluormethylsulfonyloxy-substituierten (Trimethylsilyl)pyridinen 9b und 11b umgesetzt wurden. Die dabei resultierenden, sehr unbefriedigenden Ausbeuten (35% 9b und 13% 11b) sind offensichtlich bedingt durch die vielfältig möglichen Folgereaktionen von 9b bzw. 11b.

Bei der Silylierung von 4-Pyridon (12) nach der „In-situ“-Methode¹⁰⁾ wurde das gewünschte 4-(Trimethylsilyloxy)-3-(trimethylsilyl)pyridin (13) als Hauptprodukt neben 4-(Tri-

Schema 2



methylsilyloxy)pyridin (14) erhalten. Alle Versuche, 13 unter den bei der Darstellung von 9b bzw. 11b angewandten Bedingungen in 4-(Trifluormethylsulfonyloxy)-3-(trimethylsilyl)pyridin zu überführen, blieben erfolglos; es entstanden nur undefinierbare Kondensationsprodukte, wie es für Pyridin-Derivate mit guten Austrittsgruppen in 4-Position bekannt ist¹⁴⁾.

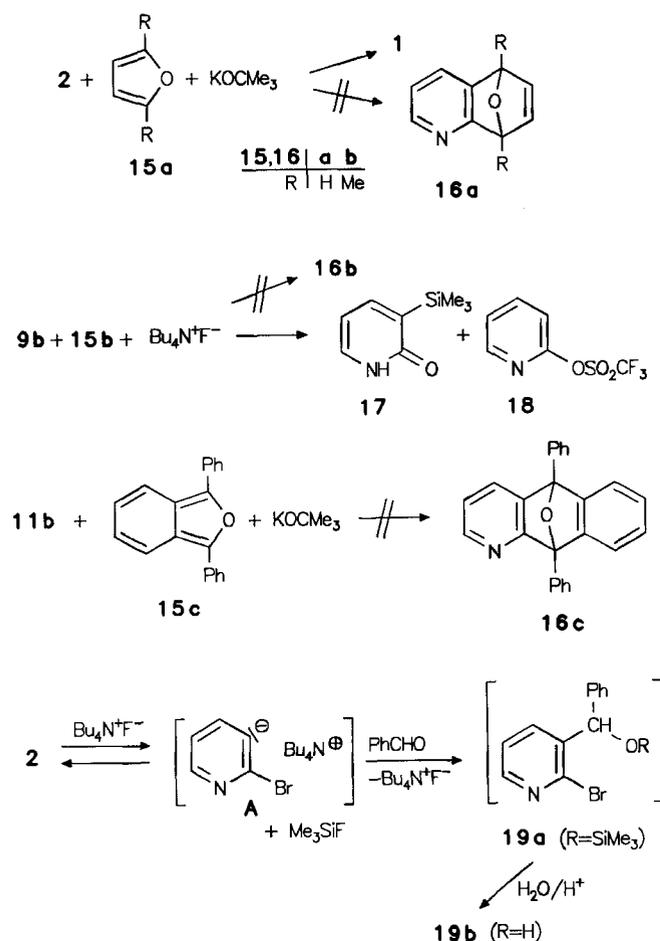
Versuche zur Darstellung von 2,3-Didehydropyridin

Die für eine Darstellung von 2,3-Didehydropyridin geeigneten (Trimethylsilyl)pyridine 2, 9b und 11b wurden mit äquimolaren Mengen Base unter den Bedingungen, die bei vergleichbaren Benzol-Derivaten zur Bildung von Dehydrobenzol geführt hatten⁸⁾, in Gegenwart der Furane 15 umgesetzt. Hierbei haben wir lediglich die Bildung der Protodesilylierungs- und Hydrolyse-Produkte 1, 17 bzw. 18 beobachtet und mittels GC nachgewiesen, in keinem Fall jedoch Folgeprodukte des 2,3-Didehydropyridins in Form der mit 15 entstehenden Abfangprodukte 16.

In Gegenwart von Benzaldehyd wurde für die Umsetzung von 2 mit Tetrabutylammoniumfluorid als starker Base die Si-C-Bindungsspaltung zum 2-Brom-substituierten 3-Pyridyl-Anion A eindeutig nachgewiesen: dieses Anion A wird dabei durch Benzaldehyd unter Bildung des Carbodesilylierungsproduktes (2-Brom-3-pyridinyl)phenyl(trimethylsilyloxy)methan (19a) abgefangen. Da hierbei teilweise schon eine Silyletherspaltung zu 3-(2-Brompyridinyl)phenylmethanol (19b) erfolgt, haben wir in wäßrig/saurem Medium gearbeitet und auf diese Weise 19b in ca. 70proz. Gesamtausbeute isoliert. Die Bildung des Protodesilylierungsproduktes 18 bei der Umsetzung von 3-(Trimethylsilyl)-2-(trifluormethylsulfonyloxy)pyridin (9b) mit Bu₄NF in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran (15b) kann über das entsprechende 2-(Trifluormethylsulfonyloxy)-substituierte 3-Pyridyl-Anion

gedeutet werden, das durch Protonen abgefangen wird. Das bei dieser Reaktion außerdem in kleinen Mengen entstehende 3-(Trimethylsilyl)-2-pyridon (**17**) kann durch nucleophile Spaltung des Sulfonesters **18**¹⁵ entstehen oder durch nicht vollständig auszuschließende Spuren von Wasser, die im Sinne einer normalen nucleophilen Substitution mit dem Pyridin-Derivat **9b** reagieren.

Schema 3

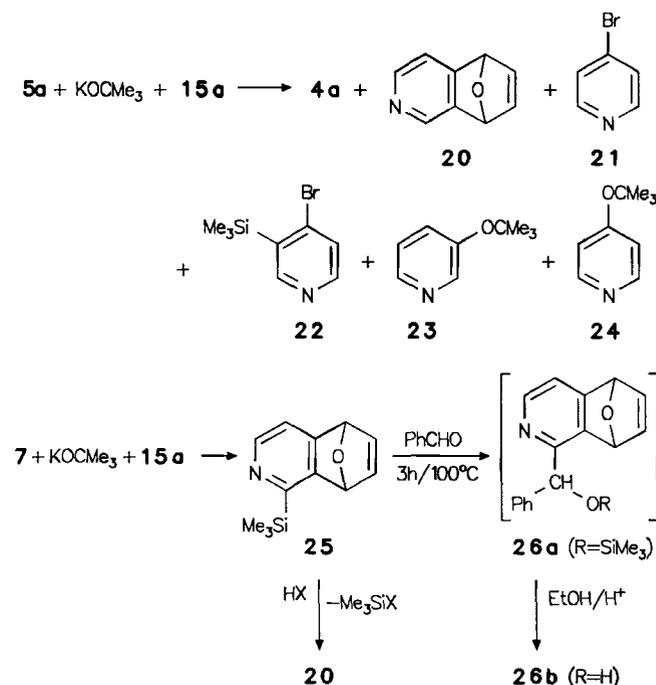


Die vorgestellten Untersuchungen zur Darstellung von 2,3-Didehydropyridin über (Trimethylsilyl)pyridine – insbesondere die Folgeprodukte der Einwirkung von Basen auf die Verbindungen **2** und **9b** – bestätigen die größere Stabilität eines 3-Pyridyl-Anions gegenüber einem 2-Pyridyl-Anion^{11,16}. So konnte auch durch Umsetzung von 3-(Trifluormethylsulfonyloxy)-2-(trimethylsilyl)pyridin (**11b**) mit Kalium-*tert*-butylat (KOCMe_3) in Gegenwart von 1,3-Diphenylisobenzofuran (**15c**) kein entsprechendes 2,3-Didehydro-Abfangprodukt **16c** nachgewiesen werden. Die schon durch Rechnungen^{2b,7} vorausgesagte Instabilität des 2,3-Didehydropyridins wurde somit experimentell bestätigt. Ein durch Folgereaktionen eindeutig nachgewiesenes 3-Pyridyl-Anion führt – selbst wenn es nachbarständig die guten Austrittsgruppen Bromid bzw. Trifluormethylsulfonat trägt – nicht zu einer Eliminierung.

Darstellung und Folgereaktionen von 3,4-Didehydropyridin

Bei allen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Darstellung von 3,4-Didehydropyridin über eine Metallierung entsprechender Halogenpyridine sind die Ausbeuten an Abfangprodukten des Heterins relativ niedrig, weil eine Vielzahl von Nebenprodukten gebildet wird^{3a,17}. Es war deshalb nicht überraschend, daß wir bei der Umsetzung der 3-Halogen-4-(trimethylsilyl)pyridine **5** mit KOCMe_3 in Gegenwart von Furan (**15a**) nur geringe Ausbeuten des aus dem Heterin mit **15a** gebildeten Abfangproduktes 5,8-Dihydro-5,8-epoxyisochinolin (**20**) erhielten (Schema 4): Mit der Brom-Verbindung **5a** als Edukt wurden z. B. neben dem erwarteten **20**, das in 7proz. Ausbeute isoliert wurde, die beiden 3- und 4-Brompyridine **4a** und **21** und das zu **5a** isomere 4-Brom-3-(trimethylsilyl)pyridin (**22**) sowie die 3- und 4-(*tert*-Butoxy)pyridine (**23** und **24**) mittels GC/MS-Analyse nachgewiesen.

Schema 4



Dieses Ergebnis deckt sich mit den angeführten Literaturbefunden^{3a,17} und hat seinen Grund wohl darin, daß die Pyridyl-Anionen stabil genug sind, um auch bei relativ hohen Temperaturen nicht nur spontan Halogenid zum Didehydropyridin abzuspalten, sondern auch andere Folgereaktionen einzugehen. Damit können auch die bei der Umsetzung von **5a** mit KOCMe_3 in Gegenwart von **15a** beobachteten Isomerisierungen des Anions zu **22** und die Bildung der Protodesilylierungsprodukte **4a** und **21** gedeutet werden; das Entstehen der Substitutionsprodukte **23** und **24** wird über eine zur Addition von **15a** konkurrierende Addition von *tert*-Butylat an 3,4-Didehydropyridin leicht verständlich.

Unerwartet verliefen die Umsetzungen der 3-Halogen-2,4-bis(trimethylsilyl)-Verbindungen **7** mit KOCMe_3 in Gegen-

wart von **15a**: in vergleichsweise guter Ausbeute (42%) konnten wir aus der Bromverbindung **7a** das 5,8-Dihydro-1-(trimethylsilyl)-5,8-epoxyisochinolin (**25**) als Abfangprodukt des 3,4-Didehydropyridins bei quantitativem Umsatz in reiner Form isolieren, als einziges Nebenprodukt entstand noch dessen Protodesilylierungsprodukt **20**, das im Rohprodukt mit ca. 10% bezogen auf **25** mittels GC nachgewiesen wurde. Daß die Trimethylsilyl-Gruppe in **25** nicht nur durch Protonen, sondern auch durch andere Elektrophile substituiert werden kann, zeigt die mit Benzaldehyd bei höherer Temperatur (100°C) erfolgende Carbodesilylierung von **25** zu 5,8-Dihydro-1-[α -(trimethylsilyloxy)benzyl]-5,8-epoxyisochinolin (**26a**), das bei der Aufarbeitung unter Silyletherspaltung zu (5,8-Dihydro-5,8-epoxyisochinolin-1-yl)phenylmethanol (**26b**) führt. Die Struktur von **26b** konnte NMR-spektroskopisch eindeutig gesichert werden. Überraschenderweise lagern die Verbindungen **26** unter den angewandten Bedingungen (EtOH/HCl unter Rückfluß) nicht in die entsprechenden Hydroxychinoline um. Als Ursache für die mit deutlich besseren Ausbeuten verlaufende Didehydropyridin-Bildung ausgehend von den in 2- und 4-Stellung Trimethylsilyl-substituierten Pyridinen **7** im Vergleich zu den nur in 4-Stellung Trimethylsilyl-substituierten Pyridinen **5** nehmen wir eine sterische Unterstützung der Halogenid-Eliminierung in 3-Stellung durch die Trimethylsilyl-Gruppe in 2-Position des Pyridins an.

Die einfach zugänglichen 3-Halogen-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridine **7** stellen somit als Ausgangsprodukte für die Darstellung von 3,4-Didehydropyridinen eine interessante Alternative zu den bisher bekannten Synthesen dar; von Vorteil erweist sich dabei die im Molekül vorhandene Trimethylsilyl-Gruppe, die noch vielfältige Folgereaktionen¹⁶⁾ eingehen kann.

Wir danken Herrn T. Beck für die Durchführung vorbereitender Versuche zur Darstellung von Didehydropyridinen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 360 und T 60 sowie Bruker WP 80 und CXP 300, TMS als interner Standard. — GC: a) Hewlett-Packard 5700 A und 5710 A mit FID, Trägergas: Reinstickstoff; Glassäulen 2.3 m × 2 mm, Phasen: OV 17, 101 und CW 20 M auf Chromosorb W. b) Carlo-Erba-Fractovap GI 4160 mit FID, Trägergas 0.7 bar Helium; Glaskapillaren 20 m, Phasen SE-52 und SE-54. — Präparative Säulenchromatographie: Glassäule 20 cm × 3 cm mit Kieselgel 60, 230–400 mesh ASTM (Macherey-Nagel). — EI-MS: Varian MAT 711. — GC/MS: a) Carlo-Erba, Fractovap 2151, AC-Spezial der Firma Brechbühler AG, Urdorf; b) Finnigan 4023 mit Inco-Datensystem 2300, Trennkapillare: 20 m belegt mit SE-52 und SE-54.

Metallierung und Silylierung von Halogenpyridinen

1) Von 2-Brompyridin (**1**) nach Lit.^{9b)}: Man tropft bei –78°C unter Rühren zu 0.25 mol Lithiumdiisopropylamid (LDA), dargestellt aus 25.3 g Diisopropylamin in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) und 160 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, innerhalb von 3 h die Mischung aus 39.5 g (0.25 mol) **1** und 26.8 g (0.25 mol) Trimethylsilylchlorid (TMSC) in 50 ml THF, läßt unter Rüh-

ren auf Raumtemp. erwärmen (16 h), gießt das Gemisch in 100 ml einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und Einengen wird der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne i. Vak. destilliert. Ausb. 28.1 g 2-Brom-3-(trimethylsilyl)pyridin (**2**), Sdp. 120–124°C/15 Torr (Lit.^{9b)} 105°C/3.5 Torr), das ca. 10% 2-Brom-4-(trimethylsilyl)pyridin (**3**) enthielt (mittels GC bestimmt); ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit **2** in Lit.^{9b)}, die Signale von **3** waren gerade noch erkennbar.

2) Von 3-Brompyridin (**4a**)

a) Man tropft bei –100°C unter Rühren zu 51.5 mmol LDA, hergestellt aus 5.21 g Diisopropylamin in 100 ml THF und 32.5 ml einer 1 M Lösung von Butyllithium in Hexan, innerhalb von 30 min 7.9 g (50.0 mmol) **4a**, rührt 1 h, tropft dann 10.9 g (100 mmol) TMSC zu und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h). Nach Zugabe von 100 ml Hexan wird der Niederschlag abfiltriert. Das Reaktionsgemisch — es enthielt neben 3-Brom-4-(trimethylsilyl)pyridin (**5a**) ein Isomeres [vermutlich 3-Brom-2-(trimethylsilyl)pyridin (**6a**)] im Verhältnis 10:1 (mittels Kap.-GC bestimmt) — wird im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand i. Vak. über eine Spaltrohrkolonne destilliert, Ausb. 7.83 g **5a**, Sdp. 117–120°C/11 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.60 (s, 1H, 1-H), 8.41 (d, $J_{5,6}$ = 4.4 Hz, 1H, 6-H), 7.26 (d, 1H, 5-H), 0.40 [s, 9H, Si(CH₃)₃].

C₈H₁₂BrSi (230.2) Ber. C 41.74 H 5.25 Br 34.71 N 6.08
Gef. C 41.85 H 5.27 Br 34.26 N 6.19

b) Man tropft zu 10.9 g (100.0 mmol) TMSC und 7.90 g (50.0 mmol) **4a** in 50 ml THF bei –65°C (Innentemp.) unter Rühren innerhalb von 30 min 51.5 mmol LDA, hergestellt aus 5.21 g Diisopropylamin und 32.5 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, und läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h). Nach Zugabe von 100 ml Hexan wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet, die Vakuumdestillation über eine Spaltrohrkolonne ergab 4 Fraktionen. 1. Fraktion: 0.87 g (10%) **5a**, das ca. 13% **6a** enthielt (mittels GC bestimmt), Sdp. bis 74°C/12 Torr. — 2. Fraktion: Ausb. 2.5 g (22%) **6a**, das ca. 20% **5a** enthielt (mittels GC bestimmt), Sdp. 74–112°C/12 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.70 (dd, $J_{5,6}$ = 4.8, $J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.70 (dd, $J_{4,5}$ = 8.0 Hz, 1H, 4-H), 7.00 (dd, $J_{4,5}$ = 8.2 Hz, 1H, 5-H), 0.24 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. — 3. Fraktion: Ausb. 4.79 g (42%) **5a** (Reinheit 92%, mittels GC bestimmt), Sdp. 112–124°C/12 Torr; ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit dem unter a) beschriebenen **5a**. — 4. Fraktion: Ausb. 0.80 g 1:1-Gemisch aus **5a** und 3-Brom-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridin (**7a**) (mittels GC bestimmt), Sdp. 125–148°C/12 Torr.

3-Halogen-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridine **7**

Allgemeines: Man tropft zu der Lösung von LDA bei –65°C (Badtemp.) unter Rühren innerhalb von 30 min die Lösung von TMSC in THF und dann die des 4-Halogenpyridins **4** in THF, rührt 1 h, tropft 1 ml Wasser zu, läßt das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen (16 h), gießt auf Eis, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether. Nach Trocknen der vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat und Einengen wird der Rückstand i. Vak. über eine Spaltrohrkolonne destilliert.

3-Brom-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridin (**7a**): Aus 192 mmol LDA, hergestellt aus 19.4 g Diisopropylamin in 25 ml THF und 120 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, und 20.7 g (191 mmol) TMSC sowie 14.6 g (92.4 mmol) **4a** in 75 ml THF, Ausb. 14.5 g, Sdp. 105–113°C/0.1 Torr, Schmp. 51–52°C (Pentan). —

Didehydropyridine aus (Trimethylsilyl)pyridinen

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.65 (d, *J*_{5,6} = 4.8 Hz, 1H, 6-H), 7.20 (d, 1H, 5-H), 0.46 und 0.41 [2 s, 18H, 2 Si(CH₃)₃].

C₁₁H₂₀BrNSi₂ (302.4) Ber. C 43.69 H 6.67 Br 26.43 N 4.63
Gef. C 43.78 H 6.75 Br 26.14 N 4.53

3-Chlor-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridin (7b): Aus 220 mmol LDA, hergestellt aus 22.3 g Diisopropylamin und 140 ml einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan, und 23.9 g (220 mmol) TMSC in 50 ml THF sowie 22.7 g (200 mmol) 3-Chlorpyridin (**4b**), Ausb. 14.6 g (55%), Sdp. 107–110°C/10 Torr, Schmp. 48°C (Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.584 (d, *J*_{5,6} = 4.57 Hz, 1H, 6-H), 7.243 (d, *J*_{5,6} = 4.67 Hz, 1H, 5-H), 0.415 und 0.382 [2 s, 18H, 2 Si(CH₃)₃].

C₁₁H₂₀ClNSi₂ (257.9) Ber. C 51.23 H 7.81 Cl 13.75 N 5.43
Gef. C 51.29 H 7.67 Cl 13.63 N 5.38

(Trifluormethylsulfonyloxy)(trimethylsilyl)pyridine

2-(Trimethylsilyloxy)-3-(trimethylsilyl)pyridin (9a): Man gibt bei –78°C (Badtemp.) unter Rühren zu 0.50 mol LDA, hergestellt aus 50.7 g Diisopropylamin und 320 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, portionsweise 22.1 g (0.23 mol) 2-Pyridon (**8**), läßt das Gemisch unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h), tropft 54.5 g (0.50 mol) TMSC zu, rührt 16 h und saugt den Niederschlag ab. Aus dem Filtrat wird unter Feuchtigkeitsausschluß das Lösungsmittel bei 16 Torr entfernt, der Rückstand wird i. Vak. über eine Spaltrohrkolonne destilliert, Ausb. 22.5 g (41%), Sdp. 123–137°C/15 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.14 (dd, *J*_{5,6} = 5, *J*_{4,6} = 2 Hz, 1H, 6-H), 7.68 (dd, *J*_{4,5} = 8 Hz, 1H, 4-H), 6.82 (dd, 1H, 5-H), 0.33 und 0.23 [2 s, 18H, Si(CH₃)₃].

C₁₁H₂₁NOSi₂ (239.5) Ber. C 55.17 H 8.84 N 5.85
Gef. C 55.32 H 8.92 N 5.64

9a hydrolysiert an der Luft langsam zu 3-(Trimethylsilyl)-2-pyridon (**17**) (s. nachstehend), Schmp. 110–111°C (Acetonitril) (Lit.¹⁸) 101–102°C), ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit **17** in Lit.¹⁸.

2-(Trifluormethylsulfonyloxy)-3-(trimethylsilyl)pyridin (9b): Man tropft bei 0°C zu 12.2 g (50.9 mmol) **9a** in 100 ml Diethylether innerhalb von 10 min unter Rühren 35 ml (56.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, rührt 2 h bei 0°C, tropft innerhalb von 15 min bei 0°C unter Rühren 25.1 g (89.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) zu, rührt 2 h bei 0°C und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Feuchtigkeitsausschluß im Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit 100 ml Pentan behandelt. Es wird über eine Vakuumfritte abgesaugt und das Filtrat wie im Falle von **9a** aufgearbeitet, Ausb. 5.37 g (35%), Sdp. 70–88°C/0.04 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.36 (dd, *J*_{4,6} = 4.4, *J*_{5,6} = 2 Hz, 1H, 6-H), 8.07 (dd, *J*_{4,5} = 7.5 Hz, 1H, 4-H), 7.34 (dd, 1H, 5-H), 0.31 [s, 9H, Si(CH₃)₃].

C₉H₁₂F₃NO₃SSi (299.3) Ber. C 36.11 H 4.04 N 4.68 S 10.71
Gef. C 36.92 H 4.25 N 4.77 S 10.67

3-(Trimethylsilyloxy)-2-(trimethylsilyl)pyridin (11a)

a) Man gibt bei –78°C (Badtemp.) unter Rühren zu 0.48 mol LDA, hergestellt aus 48.6 g (0.48 mol) Diisopropylamin und 307 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, 52.1 g (0.48 mol) TMSC in 50 ml THF und sofort danach portionsweise 19.0 g (0.20 mol) 3-Hydroxypyridin (**10**) in 175 ml THF, rührt 1 h bei –78°C, läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h), saugt den Niederschlag ab und arbeitet wie bei **9a** auf, Ausb. 41.0 g (85%), Sdp. 116–118°C/10 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.39 (dd, *J*_{5,6} = 4.52, *J*_{4,6} = 1.33 Hz, 1H, 6-H), 7.07 (dd, *J*_{4,5} = 8.20, *J*_{5,6} = 4.54 Hz, 1H, 5-H), 6.99 (dd, *J*_{4,5} = 8.32, *J*_{4,6} = 1.45 Hz, 1H, 4-H), 0.372 und 0.348 [jeweils s, 9H, CSi(CH₃)₃ bzw. OSi(CH₃)₃].

C₁₁H₂₁NOSi₂ (239.5) Ber. C 55.17 H 8.84 N 5.85
Gef. C 55.32 H 8.92 N 5.64

3-(Trifluormethylsulfonyloxy)-2-(trimethylsilyl)pyridin (11b): Wie bei der Herstellung von **9b** beschrieben werden zu 13.3 g (55.5 mmol) **11a** in 100 ml Diethylether bei 0°C unter Rühren, jedoch innerhalb von 20 min, 54.3 ml (54.3 mmol) einer 1 M Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Es wird 4 h bei 0°C gerührt. Dann werden 24.0 g (85.1 mmol) Tf₂O zugetropft, anschließend läßt man das Gemisch unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h) und arbeitet wie bei **9b** auf, Ausb. 2.07 g (12.5%), Sdp. 62–66°C/0.04 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.69 (dd, *J*_{5,6} = 4.57, *J*_{4,6} = 1.2 Hz, 1H, 6-H), 7.53 (dd, *J*_{4,5} = 8.64 Hz, 1H, 4-H), 7.24 (dd, *J*_{4,5} = 8.66 Hz, 1H, 5-H), 0.348 [s, 9H, Si(CH₃)₃].

Umsetzung von 4-Pyridon (12) mit LDA und TMSC: Man gibt bei –65°C (Innentemp.) unter Rühren zu 9.51 g (0.100 mol) **12** und 43.5 g (0.400 mol) TMSC in 80 ml THF innerhalb von 30 min die Lösung von 210 mmol LDA, hergestellt aus 21.3 g Diisopropylamin in 50 ml THF und 131 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen (16 h), gibt 100 ml Hexan zu, saugt den Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 16 Torr und fraktioniert den Rückstand i. Vak. über eine 20-cm-Vigreuxkolonne. 1. Fraktion: Ausb. 4.68 g (28%) **4-(Trimethylsilyloxy)pyridin (14)**, Sdp. 85–90°C/12 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.35 (dd, *J*_{2,3} = 5, *J*_{2,5} = 2 Hz, 2H, 2,5-H), 6.70 (dd, 2H, 3,5-H), 0.29 [s, 9H, OSi(CH₃)₃]. 2. Fraktion: Ausb. 9.78 g (41%) **4-(Trimethylsilyloxy)-3-(trimethylsilyl)pyridin (13)**, Sdp. 133–137°C/12 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.40 (s, 1H, 6-H), 8.36 (d, *J*_{5,6} = 5 Hz, 1H, 6-H), 6.63 (d, 1H, 5-H), 0.34 [s, 9H, CSi(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H, OSi(CH₃)₃].

C₁₁H₂₁NOSi₂ (239.5) Ber. C 55.17 H 8.84 N 5.85
Gef. C 55.29 H 8.68 N 6.02

Versuche zur Darstellung von 2,3-Didehydropyridin

Umsetzung von 2-Brom-3-(trimethylsilyl)pyridin (2) mit KOCMe₃ in Gegenwart von Furan (15a): 0.141 g (1.26 mmol) **2** und 1 g (ca. 14 mmol) **15a** in 5 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) werden in einen Kolben gefüllt, der mit einem Gummiseptum verschlossen wird. Bei 0°C tropft man 0.267 g (1.16 mmol) **2** langsam mit einer Spritze zu, wobei sofort Schwarzfärbung erfolgt. Nach 1 h wird das Gemisch in 20 ml 2proz. HCl gegossen, mit 20 ml Diethylether extrahiert und der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet. Gaschromatographisch wurde nur 2-Brompyridin (**1**) und kein 5,8-Dihydro-5,8-epoxychinolin (**16a**) nachgewiesen.

Umsetzung von 2-(Trifluormethylsulfonyloxy)-3-(trimethylsilyl)pyridin (9b) mit TBAF und 2,5-Dimethylfuran (15b): 0.79 g (2.64 mmol) **9b**, 0.96 g (10.0 mmol) **15b** in 10 ml HMPT und 5.3 ml (2.65 mmol) einer 0.5 M Lösung von TBAF in THF werden 4 h bei 80°C gerührt. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte vollständigen Umsatz zu 3-(Trimethylsilyl)-2-pyridon (**17**) (s. vorstehend) und 2-(Trifluormethylsulfonyloxy)pyridin (**18**). 5,8-Dihydro-5,8-dimethyl-5,8-epoxychinolin (**16b**) konnte nicht nachgewiesen werden.

Umsetzung von 3-(Trifluormethylsulfonyloxy)-2-(trimethylsilyl)pyridin (11b) mit KOCMe₃ und 1,3-Diphenylisobenzofuran (15c): Die Lösung von 6.75 mg (2.5 mmol) **15c** in 10 ml HMPT wird i. Vak. entgast und unter Eiskühlung und Rühren mit 0.75 g (2.5 mmol) **11b** versetzt. Innerhalb von 15 min läßt man die Lösung von 0.28 g (2.5 mmol) KOCMe₃ in 1.8 ml HMPT Zutropfen und rührt 16 h bei Raumtemp. Das Gemisch wird mit 50 ml Wasser versetzt und dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die gaschromatographische Untersuchung der vereinigten Etherextrakte ergab keinen Hinweis auf die Bildung von 5,10-Dihydro-5,10-diphenyl-5,10-epoxybenzo[*g*]chinolin (**16c**).

Umsetzung von 2-Brom-3-(trimethylsilyl)pyridin (**2**) mit TBAF in Gegenwart von Benzaldehyd: Zu jeweils 20.1 mmol des bei der Umsetzung von **1** mit LDA und TMSOC erhaltenen Produktes **2** (4.63 g) sowie Benzaldehyd (2.13 g) in 20 ml THF werden 1 ml (0.5 mmol) einer 0.5 M Lösung von TBAF in THF gegeben, dann wird 16 h bei Raumtemp. gerührt, nach Zugabe von 5 ml einer halbkonz. HCl-Lösung 16 h gerührt und dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit 20 ml Wasser gewaschen und eingengt, der Rückstand wird aus Hexan/Benzol (4:1) umkristallisiert. Nach Chromatographie der Mutterlauge über Kieselgel mit Hexan/Butanol (85:15) und Umkristallisation aus Hexan/Butanol (99:1) Ausb. 3.65 g (69%) (2-Brom-3-pyridinyl)phenylmethanol (**19**), Schmp. 124°C [Lit.^{9b}] 116°C (EtOH), ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit dem Produkt in Lit.^{9b}, sowie 0.106 g (2%) (2-Brom-4-pyridinyl)phenylmethanol, Schmp. 105°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.216 (d, *J*_{5,6} = 4.77 Hz, 1H, 6-H), 7.565 (d, *J*_{3,5} = 1.26 Hz, 1H, 3-H), 7.400–7.294 (m, 5H, Ph), 7.230 (dd, *J*_{5,6} = 5.18 Hz, 1H, 5-H), 5.754 (d, *J* = 3.28 Hz, 1H, CH), 2.873 (d, *J* = 3.46 Hz, 1H, OH).

C₁₂H₁₀BrNO (264.1) Ber. C 54.57 H 3.82 Br 30.25 N 5.30
Gef. C 54.49 H 3.79 Br 30.00 N 5.19

Darstellung und Folgereaktion von 3,4-Dihydropyridinen

Umsetzung von 3-Brom-4-(trimethylsilyl)pyridin (**5a**) mit KOCMe₃ und **15a**

a) Man tropft bei 0°C unter Rühren zu 4.60 g (20.0 mmol) **5a** und 10 ml (ca. 140 mmol) **15a** in 10 ml HMPT innerhalb 10 min 27 ml (20.0 mmol) einer 0.74 M Lösung von KOCMe₃ in HMPT, rührt 2 h bei 0°C, gießt das Gemisch in 20 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether, wäscht die vereinigten Etherextrakte dreimal mit jeweils 10 ml Wasser und trocknet sie mit Natriumsulfat. Das nach Einengen erhaltene Produkt wird über Kieselgel mit Chloroform/Hexan (4:1) chromatographiert, Ausb. 0.21 g (7%) 5,8-Dihydro-5,8-epoxyisochinolin (**20**), Schmp. des Pikrats 181°C (Lit.^{17b}) 178°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.44 (s, 1H, 1-H), 8.28 (d, *J*_{3,4} = 4.6 Hz, 1H, 3-H), 7.21 (d, 1H, 4-H), 7.00 (d, 2H, 6-,7-H), 5.80 und 5.73 (2 s, 2H, 5-,8-H).

b) Aus 1.05 g (4.56 mmol) **5a** und 3 ml (ca. 41 mmol) **15a** in 3 ml HMPT sowie 0.51 g (4.54 mmol) KOCMe₃ in 7 ml HMPT wird nach analoger Umsetzung wie unter a) beschrieben der erhaltene Etherextrakt mittels einer GC/MS-Analyse identifiziert. — GC/MS (EI, 70 eV): **4a** (158.0): *m/z* = 157/9 (20/17) [M⁺], 78 (100), 51 (99); **20** (145.2): 145 (10) [M⁺], 117 (27), 115 (100), 90 (80), 89 (84); 4-Brompyridin (**21**) (158.0): 157/9 (22/21) [M⁺], 78 (100), 51 (89), 151 (2); 4-Brom-3-(trimethylsilyl)pyridin (**22**) (230.2): 229/231 (1/2) [M⁺], 214/216 (29/27), 134 (65), 107 (100), 92 (21), 73 (95); 3- bzw. 4-tert-Butylpyridin (**23** bzw. **24**) (151.2): 151 (2/0.5) [M⁺], 96 (83/100), 95 (100/48), 57 (72/65).

Umsetzung von 3-Brom-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridin (**7a**) mit KOCMe₃ und **15a**: Aus 6.05 g (20.0 mmol) **7a** und 10 ml (ca. 140 mmol) **15a** in 10 ml HMPT sowie 27 ml (20.0 mmol) einer 0.74 M Lösung von KOCMe₃ in HMPT wie bei der Umsetzung von **5a** mit KOCMe₃ und **15a** beschrieben, jedoch wird anstelle wäßriger Aufarbeitung das Reaktionsgemisch mit 150 ml Hexan verdünnt und vom Niederschlag über eine Vakuumfritte abgesaugt. Die gaschromatographische Untersuchung des Filtrats zeigte quantitativen Umsatz, 5,8-Dihydro-1-(trimethylsilyl)-5,8-epoxyisochinolin (**25**) als Hauptprodukt und wenig **20** (ca. 10% bezogen auf **25**). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 16 Torr wurde der Rückstand i. Vak. destilliert und anschließend aus Hexan umkristallisiert, Ausb. 1.81 g (42%) **25**, Sdp. 52–76°C/10⁻³ Torr, Schmp. 67–69°C (Hexan). —

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.330 (d, *J*_{3,4} = 4.54 Hz, 1H, 3-H), 7.065 (d, 1H, 4-H), 6.932 und 6.875 (2 dd, *J*_{6,7} = 5.6, *J*_{7,8} = 1.8 Hz, 2H, 6-,7-H), 5.835 und 5.599 (2 dd, *J*_{5,6} = 1.6, *J*_{5,8} = 0.7 Hz, 2H, 5-,6-H).

Umsetzung von 3-Chlor-2,4-bis(trimethylsilyl)pyridin (**7b**) mit KOCMe₃ und **15a**: Wie bei der Umsetzung von **5a** mit KOCMe₃ und **15a** beschrieben aus 5.28 g (20.5 mmol) **7b** und 13.9 g (204 mmol) **15a** in 10 ml HMPT sowie 2.30 g (20.5 mmol) KOCMe₃, jedoch wurde KOCMe₃ portionsweise über eine Feststoffbirne zugegeben. Nach Chromatographie des Rohproduktes über Kieselgel mit Petroether/Ethylacetat (2:3) Ausb. 1.01 g (35%) **20**, ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit dem bei der Umsetzung von **5a** mit KOCMe₃ und **15a** erhaltenen Produkt.

(5,8-Dihydro-5,8-epoxyisochinolin-1-yl)phenylmethanol (**26b**): Man gibt bei 0°C zu 2.08 g (8.06 mmol) **7b** und 5.48 g (80.5 mmol) **15a** in 4 ml HMPT über eine Feststoffbirne portionsweise 0.90 g (8.02 mmol) KOCMe₃, rührt 2 h bei 0°C, gibt dann 0.85 g (8.02 mmol) Benzaldehyd zu und rührt 3 h bei 100°C. Das Gemisch wird auf 20 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils ca. 10 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 96proz. Ethanol aufgenommen, die Lösung mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Benzol/Hexan (10:1) umkristallisiert, Ausb. 0.81 g (40%), Schmp. 163–165°C.

C₁₆H₁₃NO₂ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.57
Gef. C 76.65 H 5.20 N 5.53

Gaschromatographisch werden 2 vollständig getrennte Signale im Verhältnis 1:1 (FID) nachgewiesen, die durch Chromatographie über Kieselgel mit *n*-Hexan/Chloroform (1:1) in jeweils geringe Mengen der reinen Komponenten (diastereomere Enantiomerenpaare) getrennt werden. Beide Produkte werden aus Toluol umkristallisiert, Ausb. 50.3 mg **26b'** (Reinheit 100%, mittels Kap.-GC bestimmt), Schmp. 169°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.257 (d, *J*_{3,4} = 4.64 Hz, 1H, 3-H), 7.384–7.263 (m, 5H, Ph), 7.175 (d, 1H, 4-H), 6.781 (dd, *J*_{6,7} = 5.52, *J*_{5,6} = 1.93 Hz, 1H, 6-H), 6.167 (dd, *J*_{7,8} = 1.90 Hz, 1H, 7-H), 5.834 (s, 1H, CH), 5.656 (dd, 1H, 8-H), 5.492 (dd, 1H, 5-H), 5.2 (s, 1H, OH). — Ausb. 22.7 mg **26b''** (Reinheit 97%, mittels Kap.-GC bestimmt), Schmp. 149°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.228 (d, *J*_{3,4} = 4.58 Hz, 1H, 3-H), 7.389–7.261 (m, 5H, Ph), 7.159 (d, 1H, 4-H), 6.911 (dd, *J*_{6,7} = 5.56, *J*_{7,8} = 1.81 Hz, 1H, 7-H), 6.798 (dd, *J*_{5,6} = 1.86 Hz, 1H, 6-H), 5.769 (s, 1H, CH), 5.657 (dd, 1H, 5-H), 5.524 (dd, 1H, 8-H), 4.8 (s, 1H, OH).

CAS-Registry-Nummern

1: 109-04-6 / 2: 84199-54-2 / 3: 134391-66-5 / 4a: 626-55-1 / 4b: 626-60-8 / 5a: 134391-67-6 / 6a: 134391-68-7 / 7a: 134391-69-8 / 7b: 79698-59-2 / 8: 142-08-5 / 9a: 134391-70-1 / 9b: 134391-76-7 / 10: 109-00-2 / 11a: 134391-71-2 / 11b: 134391-77-8 / 12: 108-96-3 / 13: 134391-72-3 / 14: 27248-04-0 / 15a: 110-00-9 / 15b: 625-86-5 / 15c: 5471-63-6 / 17: 17379-48-5 / 18: 65007-00-3 / 19b: 84199-56-4 / 20: 40247-40-3 / 21: 1120-87-2 / 22: 134391-73-4 / 23: 38031-78-6 / 24: 3978-81-2 / 25: 134391-74-5 / 26b: 134391-75-6 / 26b': 134391-79-0 / 26b'': 134391-80-3 / Trimethylsilylchlorid: 75-77-4 / 2-Brom-4-pyridinylphenylmethanol: 134391-78-9

¹⁾ W. Daub, Dissertation, Univ. Stuttgart, 1985.

²⁾ R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Academic Press, Weinheim, New York, London 1967. — ^{2b)} W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **91** (1969) 2590. — ^{2c)} T. Kauffmann, R. Wirthwein, *Angew. Chem.* **83** (1971) 21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 20. — ^{2d)} M. G. Reinecke, *Tetrahedron* **38** (1982) 427.
- ³⁾ ^{3a)} M. Mallet, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **38** (1982) 3035. — ^{3b)} C. May, C. J. Moody, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2123.
- ⁴⁾ H. H. Nam, G. L. Leroi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4096.
- ⁵⁾ B. Jamart-Gregoire, C. Leger, P. Caubere, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 7599.
- ⁶⁾ ^{6a)} G. W. J. Fleet, I. Fleming, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1758. — ^{6b)} M. J. Pieterse, H. J. den Hertog, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **80** (1961) 1376.
- ⁷⁾ ^{7a)} M. J. S. Dewar, W.-K. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5569. — ^{7b)} T. Yonezawa, H. Konishi, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 933. — ^{7c)} M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 539.
- ⁸⁾ F. Effenberger, W. Daub, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2113, voranste-hend.
- ⁹⁾ ^{9a)} G. W. Gribble, M. G. Saulnier, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4137. — ^{9b)} F. Marsais, B. Laperdrix, T. Güngör, M. Mallet, G. Quéguiner, *J. Chem. Res. (M)* **1982**, 2863. — ^{9c)} F. Marsais, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **39** (1983) 2009.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} C. Eaborn, K. L. Jaura, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1198. — ^{10b)} D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841.
- ¹¹⁾ O. Kikuchi, H. Togo, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 3785.
- ¹²⁾ ^{12a)} D. S. Noyce, J. A. Virgilio, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2643. — ^{12b)} P. P. Wickham, K. H. Hazen, G. Guo, G. Jones, K. H. Reuter, W. J. Scott, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 2045.
- ¹³⁾ Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211.
- ¹⁴⁾ A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Chemie der Heterocyclen*, S. 52, 62, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968.
- ¹⁵⁾ L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. K. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang, T. E. Dueber, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 4099.
- ¹⁶⁾ F. Effenberger, A. Krebs, P. Willrett, Publikation in Vorberei-tung.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} M. Mallet, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **35** (1979) 1625. — ^{17b)} T. Kauffmann, F.-P. Boettcher, *Chem. Ber.* **95** (1962) 949. — ^{17c)} M. Mallet, F. Marsais, G. Quéguiner, P. Pasteur, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **275** (1972) 1439.
- ¹⁸⁾ G. Simchen, J. Pfletschinger, *Angew. Chem.* **88** (1976) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 428.

[139/91]