

## Synthesen und Reaktivität von 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo- [1,2-*b*]pyridazin und 3,6,7,8-Tetrachlor-*s*-triazolo- [4,3-*b*]pyridazin

(Pyridazine, 48. Mitt.)

Von

B. Stanovnik, M. Tišler und V. Žigon

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Ljubljana,  
Jugoslawien

(Eingegangen am 22. Oktober 1971)

*Pyridazines. XLVIII: Syntheses and Reactivity of 2,3,6,7,8-Pentachloroimidazo[1,2-*b*]pyridazine and 3,6,7,8-Tetrachloro-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazine*

2,3,6,7,8-Pentachloroimidazo[1,2-*b*]pyridazine and 3,6,7,8-Tetrachloro-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazine were synthesized from the parent compounds and some of their chloro derivatives. It could be established that in the case of the first condensed system the stepwise introduction of chlorine atoms followed the order of  $3 > 2, 7 > 8 > 6$  and in the case of the second system this appears to be  $3 > 8 > 7 > 6$ . Nucleophilic substitutions on these perchloro compounds proceed most easily at position 8.

2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin und 3,6,7,8-Tetrachlor-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazin wurden aus unsubstituierten Verbindungen und einigen Chlor-Derivaten synthetisiert. Die Reihenfolge der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chloratome konnte beim Imidazo[1,2-*b*]pyridazin als  $3 > 2, 7 > 8 > 6$  ermittelt werden, während bei *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazin der Verlauf als  $3 > 8 > 7 > 6$  sichergestellt wurde. Nukleophile Substitutionen an diesen perchlorierten Systemen verlaufen am leichtesten in Stellung 8.

Bisher sind nur mono- (6-) bzw. dihalogenierte (3,6-) Chloroazolo-pyridazine bekannt<sup>1-3</sup>. Ein Studium über polyhalogenierte Imidazo-[1,2-*b*]pyridazine bzw. *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazine schien uns daher wünschenswert.

Imidazo[1,2-*b*]pyridazin (1) und sein 6-Chlor-Derivat lieferten bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid bei 275° die völlig chlor-substituierte Verbindung. Um die Reihenfolge der stufenweisen Einführung der Chloratome in die verschiedenen Stellungen des kondensierten Systems festzustellen, haben wir die Reaktion unter verschiedenen

Tabelle 1. Chlorierung von Imidazo[1,2-*b*]- und *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazinen

Ausgangs- verbindung	Reaktions- bedingungen	
		Chlorimidazo[1,2- <i>b</i> ]pyridazine: (Mengenverhältnis)
Imidazo[1,2- <i>b</i> ]- pyridazin	150°, 1 Stde.	2,3,7- und 2,3,7,8- (72 : 28)
	200°, 1 Stde.	2,3,7- und 2,3,7,8- (55 : 45)
	200°, 3 Stdn.	2,3,7- und 2,3,7,8- (32 : 68)
	275°, 3 Stdn.	2,3,7,8- und 2,3,6,7,8- (12 : 88)
6-Chlorimidazo- [1,2- <i>b</i> ]pyridazin	150°, 1 Stde.	3,6-, 2,3,6,7- und 2,3,6,7,8- (39 : 48 : 13)
	200°, 1 Stde.	2,3,6,7- und 2,3,6,7,8- (52 : 48)
	275°, 2 Stdn.	2,3,6,7,8-
		Chlor- <i>s</i> -triazolo[4,3- <i>b</i> ]pyridazine:
<i>s</i> -Triazolo[4,3- <i>b</i> ]- pyridazin	150°, ½ Stde.	Ausgangsverbindung, 3- und 3,8- (22 : 52 : 26)
	200°, 1 Stde.	3,8- und 3,7,8- (33 : 67) und Spuren 3,6,7,8-
	275°, 2 Stdn.	3,7,8- und 3,6,7,8- (13 : 87)
6-Chlor- <i>s</i> -triazolo- [4,3- <i>b</i> ]pyridazin	150°, ½ Stde.	3,6- und 3,6,8- (17 : 83)*
	150°, 1 Stde.	3,6,8- und 3,6,7,8- (48 : 52)
	200°, 2 Stdn.	3,6,8- und 3,6,7,8- (7 : 93)
3,6-Dichlor- <i>s</i> -tri- azolo[4,3- <i>b</i> ]- pyridazin	200°, ½ Stde.	3,6-, 3,6,8- und 3,6,7,8- (23 : 27 : 50)
	200°, 1 Stde.	3,6,8- und 3,6,7,8- (15 : 85)
	200°, 2 Stdn.	3,6,7,8-

\* Spuren von Ausgangsverbindung und 3,6,7,8-Chlor-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazin.

Reaktionsbedingungen verfolgt, das erhaltene Reaktionsgemisch mittels Dünnschichtchromatographie in die Komponenten getrennt und diese identifiziert (Tab. 1 und 2). Auf Grund dieser Beobachtungen scheint die

Tabelle 2. Chlorierte Imidazo[1,2-*b*]- und *s*-Triazol[4,3-*b*]-pyridazine<sup>a</sup>

Verbindung	Schmp., °C	<i>R<sub>f</sub></i> -Werte	NMR-Spektren <sup>b</sup>
Imidazo[1,2- <i>b</i> ]pyridazine:			
6-Chlor-	1	0,21 <sup>c</sup>	<sup>6</sup>
3,6-Dichlor-	120—121	0,32 <sup>c</sup>	$\tau = 2,39$ (s, H-2), 3,01 (d, H-7), 2,22 (d, H-8); $J_{7,8} = 9,0$ Hz
2,3,7-Trichlor-	187	0,48 <sup>c</sup>	$\tau = 1,71$ (d, H-6), 2,30 (d, H-8); $J_{6,8} = 2,1$ Hz
2,3,7,8-Tetrachlor-	156—157	0,55 <sup>c</sup>	$\tau = 1,67$ (s, H-6)
2,3,6,7-Tetrachlor-	165,5—167	0,49 <sup>c</sup>	$\tau = 2,13$ (s, H-8)
2,3,6,7,8-Pentachlor-	124,5—125,5	0,61 <sup>c</sup>	
<i>s</i> -Triazol[4,3- <i>b</i> ]pyridazine:			
6-Chlor-	207—208	0,29 <sup>d</sup>	$\tau = 1,40$ (dd, H-6), 2,70 (dd, H-7), 1,76 (dd, H-8); $J_{6,7} = 3,9$ , $J_{7,8} = 9,4$ , $J_{6,8} = 1,5$ Hz
3-Chlor-	185—187	0,26 <sup>d</sup>	
3,6-Dichlor-	140—142	0,41 <sup>d</sup>	
3,8-Dichlor-	182—183	0,36 <sup>d</sup>	$\tau = 1,72$ (d, H-6), 2,86 (d, H-7); $J_{6,7} = 4,7$ Hz
3,6,8-Trichlor-	132—133	0,48 <sup>d</sup>	$\tau = 2,80$ (s, H-7)
3,7,8-Trichlor-	164—165	0,44 <sup>d</sup>	$\tau = 1,70$ (s)
3,6,7,8-Tetrachlor-	158—159	0,55 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Von den meisten Chlorverbindungen wurden auch die Massenspektren aufgenommen; sie sind in Übereinstimmung mit den Strukturen.

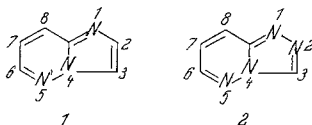
<sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard.

<sup>c</sup> Lösungsmittel für Chromatographie: CHCl<sub>3</sub>/n-Hexan (1 : 1).

<sup>d</sup> CHCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel für Chromatographie.

stufenweise Einführung von Chloratomen in der Reihenfolge 3 > 2, 7 > 8 > 6 zu verlaufen, die der abnehmenden Suszeptibilität für elektrophile Substitution entspricht. Ein solcher Ablauf der Reaktion ist in Übereinstimmung mit den berechneten Elektronendichten, die als

reaktivste Stellungen 3 und 7 bei Imidazo[1,2-*b*]pyridazin (und *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazin) voraussagen<sup>4</sup>.



Etwas andere Verhältnisse wurden bei *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazinen (2) beobachtet (Tab. 1), obwohl auch hier die Stellung 6 am schwersten mit Chloratomen substituiert wird. Auf Grund der nur kleinen Differenz in den berechneten Elektronendichten für die Stellungen 7 und 8 ist die Reihenfolge der abnehmenden Suszeptibilität im Falle des *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazin als  $3 > 8 > 7 > 6$  verständlich. Die einzelnen Chlor-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazine, die aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie isoliert wurden, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wenn jedoch 6-Chlor-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazin mit Phosphorpentachlorid auf Temperaturen über 280° erhitzt wurde, konnten wir eine Zerstörung des ankondensierten Fünferinges beobachten; dabei entstehen 3,4,6-Trichlor- und 3,4,5,6-Tetrachlorpyridazin in verschiedenen Mengen.

Nukleophile Substitutionen an diesen Perchlorverbindungen zeigten eindeutig, daß sich das reaktivste Chloratom in Stellung 8 befindet. Die hohe Aktivierung des 8-Chloratoms ist verständlich, wenn man den beschleunigenden „peri-Effekt“<sup>5</sup> sowie die gegenseitige Aktivierung von gebundenen Chloratomen, insbesondere in „meta“-Stellung zueinander<sup>5</sup>, beachtet. Auch die Aktivierung durch Resonanz ist größer durch einen „para“- als einen „ortho“-ständigen Ringstickstoff. Daß aber auch eine Aktivierung des „ortho“-gebundenen Chloratoms in Stellung 6 vorliegt, und zwar wieder in Kombination mit einer Aktivierung durch ein „meta“-Chloratom, konnten wir im Falle der Reaktion von 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin mit Natriummethylat beobachten, wobei bei 0° neben der 8-Methoxyverbindung auch die 6-Methoxyverbindung gebildet wurde.

Wenn nukleophile Reagentien im Überschuß angewendet wurden, kam es zur Bildung von 6,8-disubstituierten Derivaten oder sogar, im Falle eines der stärksten Nukleophilen, Natrium-thiophenolat, zu 6,7,8-trisubstituierten Verbindungen. In keinem Falle konnten wir eine Substitution der Halogenatome im Fünfring nachweisen. Den Reaktionsverlauf konnten wir dermaßen festlegen, daß die Verbindungen katalytisch enthalogeniert waren; ein NMR-spektroskopischer Nachweis der unsubstituierten Stellungen konnte auf Grund früherer Zuordnungen<sup>6, 7</sup> eindeutig durchgeführt werden.

Für die Aufnahmen von Massenspektren sind wir Herrn Dr. *J. Marsel* vom Institut J. Stefan zum Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (korrigiert) wurden auf einem Mikroschmelzpunktapparat nach *Kojler* bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines JEOL JNM-C-60 HL-Spektrometers bestimmt, Massenspektren wurden auf einem CEC 21-110 C-Massenspektrometer bei 70 eV aufgenommen.

#### 1. 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin

Ein Gemisch aus 0,2 g 6-Chlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin und 1,5 g  $\text{PCl}_5$  wurde im Bombenrohr 3 Stdn. auf  $275^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis vermisch und mit 25 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 0,26 g (67% d. Th.), Schmp.  $124-125^\circ$ . Massenspektrum:  $M^+ = 289$ .

$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{N}_3$ . Ber. C 24,73, N 14,42. Gef. C 25,02, N 14,93.

Das gleiche Verfahren wurde bei allen anderen Chlorierungsversuchen angewendet (Tab. 1).

#### 2. 2,3,6,7-Tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin

Aus 6-Chlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin bei  $230-240^\circ$  während 3 Stdn.; Ausb. 59% d. Th., Schmp.  $165,5-167^\circ$ .

$\text{C}_6\text{HCl}_4\text{N}_3$ . Ber. C 28,40, H 0,39, N 16,30.  
Gef. C 28,71, H 0,88, N 16,27.

#### 3. Trennung von chlorierten Imidazo[1,2-*b*]- und *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazinen durch Dünnschichtchromatographie

30 mg des Reaktionsgemisches wurden in 1 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und auf PSC-Fertigplatten Aluminiumoxyd (Typ T) F 254 Merck für präpar. Dünnschichtchromatographie aufgetragen. Für die Trennung wurden als Lösungsmittel ein Gemisch aus  $\text{CHCl}_3$  und *n*-Hexan (1:1) für Imidazo[1,2-*b*]pyridazine bzw.  $\text{CHCl}_3$  bei *s*-Triazolo[4,3-*b*]pyridazine verwendet. Die einzelnen Chlorverbindungen wurden im UV-Licht sichtbar gemacht; die entsprechenden Zonen wurden getrennt, mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und der Rückstand durch Sublimation gereinigt.

#### 4. Chlorierung von 3-Brom-6-chlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin

0,4 g 3-Brom-6-chlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin<sup>1</sup> und 1,5 g  $\text{PCl}_5$  wurden 2,5 Stdn. bei  $300^\circ$  erhitzt. Nach Isolierung des Produktes durch *DC* und Umkristallisation aus Methanol erhielten wir ein Produkt mit Schmp.  $125$  bis  $128^\circ$ , das auf Grund des Massenspektrums nur 5% 3-Brom-2,6,7,8-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin ( $M^+ = 334$ ) enthielt; die Hauptmenge war 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin ( $M^+ = 289$ ).

#### 5. 8-Anilino-2,3,6,7-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin

0,5 g 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin, 15 ml Äthanol und 0,48 g Anilin wurden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Pro-

dukt (0,38 g, 63% d. Th.) wurde aus Äthanol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert, Schmp. 164—165,5°.

$C_{12}H_6Cl_4N_4$ . Ber. C 41,41, H 1,74, N 16,10.  
Gef. C 41,61, H 1,99, N 16,03.

Nach analogen Verfahren wurden noch folgende Verbindungen hergestellt:

8-Dimethylamino-2,3,6,7-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin, Schmp. 157 bis 158° (durch Sublimation gereinigt). NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 6,60$  [s,  $N(CH_3)_2$ ].

$C_8H_6Cl_4N_4$ . Ber. C 32,03, H 2,02, N 18,68.  
Gef. C 32,37, H 2,35, N 18,48.

8-Hydrazino-2,3,6,7-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin, Schmp. 175 bis 178° (aus Äthanol).

$C_6H_3Cl_4N_5$ . Ber. C 25,11, H 1,05, N 24,41.  
Gef. C 25,37, H 1,43, N 24,24.

8-Phenylthio-2,3,6,7-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin, Schmp. 171 bis 175° (aus Äthanol).

$C_{12}H_5Cl_4N_3S$ . Ber. C 39,48, H 1,38, S 8,78.  
Gef. C 39,75, H 1,77, S 9,07.

8-Azido-2,3,6,7-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin, Schmp. 123—125° (aus wäßr. Methanol).

$C_6Cl_4N_6$ . Ber. C 24,19, N 28,21. Gef. C 24,62, N 28,34.

8-Anilino-3,6,7-trichlor-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazin, Schmp. 262—264°. NMR-Spektrum ( $DMSO-d_6$ ):  $\tau = 2,79$  (s,  $C_6H_5$ ).

$C_{11}H_6Cl_3N_5$ . Ber. C 42,00, H 1,92, N 22,27.  
Gef. C 41,92, H 2,39, N 22,49.

#### 6. 8-Anilinoimidazo[1,2-*b*]pyridazin

0,5 g 8-Anilino-2,3,6,7-tetrachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin, 0,25 g 5proz. Pd/C und 100 ml Methanol wurden in Wasserstoffatmosphäre gerührt, bis die nötige Menge (ungefähr 130 ml) absorbiert wurde. Nach Filtration wurde das Filtrat im Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert und mit einer 2N-NaOH-Lösung neutralisiert. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit  $CHCl_3$  extrahiert; nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte das erhaltene Öl unter Eiskühlung; Ausb. 0,25 g (78% d. Th.), Schmp. 92—94°.

Massenspektrum:  $M^+ = 210$ .

NMR-Spektrum: ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2,68$  (d, H-2), 2,34 (d, H-3), 2,21 (d, H-6), 3,68 (d, H-7), 2,82 (m,  $C_6H_5$ ), 1,60 (breit, NH);  $J_{2,3} = 1,2$ ,  $J_{6,7} = 5,8$  Hz.

$C_{12}H_{10}N_4$ . Ber. C 68,55, H 4,79, N 26,65.  
Gef. C 68,32, H 4,57, N 26,29.

In ähnlicher Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt: 8-Dimethylaminoimidazo[1,2-*b*]pyridazin, Schmp. 65—69° (gereinigt durch Sublimation).

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2,45$  (d, H-2), 2,18 (d, H-3), 2,10 (d, H-6), 4,25 (d, H-7), 6,55 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N];  $J_{2,3} = 1,2$ ,  $J_{6,7} = 6,0$  Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59,24, H 6,22, N 34,55.  
Gef. C 58,97, H 6,29, N 34,42.

6,8-Dimethoxyimidazo[1,2-*b*]pyridazin, Schmp. 156—158° (gereinigt durch Sublimation).

Massenspektrum:  $M^+ = 179$ . NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2,65$  (d, H-2), 2,47 (d, H-3), 4,15 (s, H-7), 6,10 (s, 8-OCH<sub>3</sub>), 6,02 (s, 6-OCH<sub>3</sub>);  $J_{2,3} = 1,0$  Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 53,62, H 5,06, N 23,45.  
Gef. C 53,71, H 5,30, N 23,53.

8-Anilino-*s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazin, Schmp. 175° (gereinigt durch Sublimation).

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 1,18$  (s, H-3), 2,16 (d, H-6), 3,66 (d, H-7), 0,95 (breit, NH), 2,80 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{6,7} = 5,1$  Hz.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 62,55, H 4,30. Gef. C 62,33, H 4,26.

#### 7. Reaktion von 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin mit Natriummethylat

In eine Lösung von 0,063 g Na in 3 ml absol. Methanol wurden 0,8 g der Pentachlor-Verbindung, gelöst in 30 ml Methanol, eingetragen; das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. bei 0° stehengelassen. Das ausgeschiedene Produkt wurde in der üblichen Weise enthalogeniert; die Analyse des aufgenommenen NMR-Spektrums ergab, daß ein Gemisch von 8-Methoxy- und 6-Methoxy-Verbindung im Verhältnis 2 : 1 vorliegt. Nach Verdünnen des Filtrates mit eiskaltem Wasser fiel ein Produkt aus, das, nach demselben Verfahren untersucht, aus 6-Methoxy-, 8-Methoxy- und 6,8-Dimethoxy-Verbindung im Verhältnis von 10 : 2 : 1 zusammengesetzt war.

#### 8. 6,8-Dimethoxy-2,3,7-trichlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin

Eine heiße Lösung von 1,2 g 2,3,6,7,8-Pentachlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin in 15 ml Methanol wurde mit einer Natriummethylat-Lösung (aus 0,95 g Na und 15 ml Methanol) 1 Stde. zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene Produkt durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt; Ausb. 60% d. Th., Schmp. 144—146°. Massenspektrum:  $M^+ = 281$ .

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 34,01, H 2,14, N 14,87.  
Gef. C 33,76, H 2,34, N 14,64.

#### 9. 6,8-Bis-phenylthio-2,3,7-trichlorimidazo[1,2-*b*]pyridazin

Die Verbindung wurde wie ihr 8-Phenylthio-Analoges hergestellt, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge Natrium-thiophenolat; Schmp. 150—152° (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 49,27, H 2,30, N 9,58, S 14,62.  
Gef. C 49,26, H 2,37, N 9,44, S 14,72.

10. *6,7,8-Tris-phenylthio-2,3-dichlorimidazo[1,2-b]pyridazin*

Die Synthese erfolgte wie bei der 8-Phenylthio-Verbindung, jedoch mit der dreifachen Menge Natrium-thiophenolat. Schmp. 158—161° (aus Äthanol). Massenspektrum:  $M^+ = 512$ .

$C_{24}H_{15}Cl_2N_3S_3$ . Ber. C 56,24, H 2,95, N 8,20, S 18,77.  
Gef. C 56,40, H 3,28, N 8,27, S 18,68.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *B. Stanovnik* und *M. Tišler*, *Tetrahedron* **23**, 387 (1967).
- <sup>2</sup> *N. Takahayashi*, *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 1242 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 8655 (1956).
- <sup>3</sup> *T. Itai* und *S. Kamiya*, *Chem. Pharm. Bull. [Tokyo]* **11**, 348 (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 8734 (1963).
- <sup>4</sup> *M. Japelj*, *B. Stanovnik* und *M. Tišler*, *J. Heterocycl. Chem.* **6**, 559 (1969).
- <sup>5</sup> *R. G. Shepherd* und *J. L. Fedrick*, in: *Advances in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky, Hrsg.)*, Vol. 4, S. 145. New York: 1965.
- <sup>6</sup> *J. Kobe*, *B. Stanovnik* und *M. Tišler*, *Tetrahedron* **24**, 239 (1968).
- <sup>7</sup> *M. Japelj*, *B. Stanovnik* und *M. Tišler*, *Mh. Chem.* **100**, 671 (1969).