

ZUR PHOTOCHEMIE DER STYRYLDIAZINE DARSTELLUNG DER EDUKTE UND PRODUKTE

H.-H. PERKAMPUS und TH. BLUHM*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

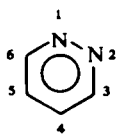
(Received in Germany 25 November 1971; Received in the UK for publication 31 December 1971)

Zusammenfassung—Die sechs isomeren *trans*-Styryldiazine lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. Durch Photoisomerisierung sind alle *cis*-Styryldiazine und durch Photocyclodehydrierung die entsprechenden sechs Diazaphenanthrene zugänglich. Die präparativen Ausbeuten der Diazaphenanthrene korrelieren, abgesehen vom 1,3-Diazaphenanthren, befriedigend mit der Summe der freien Valenzen im ersten angeregten Singulettzustand an den Cyclisierungscentren. Aufgrund der präparativen Ergebnisse ist bei der Photoisomerisierung der *trans*-Styryl-1,2-diazine ein Triplettmechanismus und bei der Cyclisierung aller Styryldiazine bzw. der konjugierten Säuren der Styryl-1,2-diazine ein Singulettmechanismus wahrscheinlich.

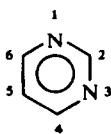
Abstract—The six isomeric *trans*-styryldiazines have been prepared by well-known methods. The *cis*-styryldiazines are accessible from *trans*-styryldiazines by photoisomerization and give the corresponding diazaphenanthrenes by photocyclodehydrogenation. The diazaphenanthrene yields are correlated to the sum of first singlet state free valences of the reacting centres. With the exception of 1,3-diazaphenanthrene this correlation was satisfactory. The results are indicative of a triplet mechanism for the photoisomerization of *trans*-styryl-1,2-diazines whereas for the cyclization of all styryldiazines and the conjugated acids of styryl-1,2-diazines a singlet mechanism should be proposed.

DAS PHOTOCHEMISCHE Verhalten der Stilbene und seiner Heteroanalogen wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht.^{1, 2, 3} Perkampus und Mitarbeiter haben besonders die Photochemie der 1,2-Dipyridyläthylene diskutiert.^{4, 5} In Fortführung dieser Arbeiten boten sich Untersuchungen an einer anderen Gruppe von Diazastilbenen—den Styryldiazinen—an. In dieser Arbeit soll zunächst über die Darstellung der Styryldiazine und deren präparativer Photochemie berichtet werden.

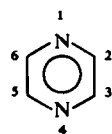
Die teilweise noch nicht dargestellten Styryldiazine leiten sich vom Pyridazin (I), Pyrimidin (II) und Pyrazin (III) ab. Die sechs möglichen isomeren Styryldiazine sind



I



II

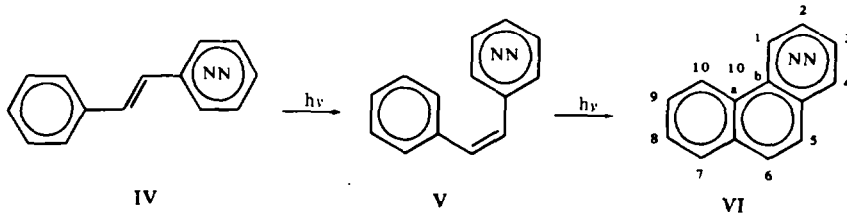


III

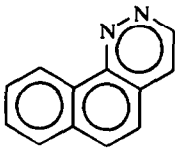
- 3-Styryl-pyridazin = 3-Styryl-1,2-diazin,
- 4-Styryl-pyridazin = 4-Styryl-1,2-diazin,
- 2-Styryl-pyrimidin = 2-Styryl-1,3-diazin,
- 4-Styryl-pyrimidin = 4-Styryl-1,3-diazin,
- 5-Styryl-pyrimidin = 5-Styryl-1,3-diazin und
- 2-Styryl-pyrazin = 2-Styryl-1,4-diazin

* Auszug aus der Dissertation Th. Bluhm, Düsseldorf 1970.

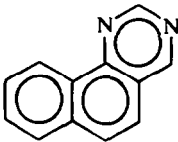
Photochemisch sollten analog zum Stilben und anderen Azastilbenen aus den *trans*-Styryldiazinen (IV) die *cis*-Styryldiazine (V) und sechs Diazaphenanthrene (DAP) (VI) zugänglich sein, die ebenfalls nur zum Teil in der Literatur beschrieben sind.



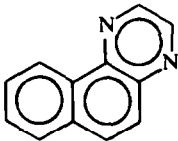
VI:



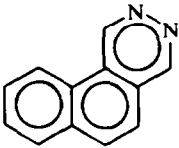
Benzo[h]cinnolin = 1,2-DAP



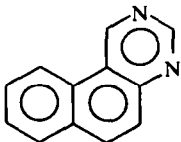
Benzo[h]chinazolin = 1,3-DAP



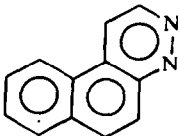
Benzo[f]chinoxalin = 1,4-DAP



Benzo[f]phthalazin = 2,3-DAP



Benzo[f]chinazolin = 2,4-DAP



Benzo[f]cinnolin = 3,4-DAP

Photochemie der Styryldiazine

Cyclodimerisierung. Die Cyclodimerisierung der Styryldiazine hängt in erster Linie von der Konzentration ab, da nicht nur die Anregung einer Molekel erforderlich ist, sondern auch ein Stoss mit einer Molekel gleicher Art.

Bei der Bestrahlung von Stilbenlösungen treten normalerweise keine Cyclodimerisierungen auf, wenn die Konzentrationen kleiner als 10^{-2} molar sind.² Bei der Bestrahlung von 2-Styryl-1,4-diazin wurden dagegen noch in 7×10^{-3} molarer Lösung 1% eines dimeren Produktes isoliert.

trans-cis-Isomerisierung. Werden *ca.* 3×10^{-4} molare n-Heptan- oder Methanolösungen der *trans*-Styryldiazine ins Tageslicht gestellt, so haben sich nach 1 bis 4 Stunden überwiegend die *cis*-Verbindungen gebildet, wie sich UV-spektroskopisch nachweisen lässt. Im Dunkeln erfolgt dagegen keine Isomerisierung. In präparativen Ansätzen wurden 5×10^{-3} molare Lösungen in Cyclohexan mit einer Tauchlampe bestrahlt. Nach 2 bis 6 Stunden hatte sich ein photochemisches Gleichgewicht ausgebildet, in dem das *cis*-Isomere überwog. Konkurrierende Photoreaktionen (unter den Bestrahlungsbedingungen insbesondere Cyclisierungen) können zur Abnahme der Gesamtmenge der Isomeren führen, ändern aber den photostationären Gleichgewichtszustand nicht.

Bei Stilben wird für diese direkte Photoisomerisierung ein Singulett-Mechanismus^{6,7} und ein Triplett-Mechanismus^{7,8,9} diskutiert. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die Styryl-1,2-diazine in unpolarem Lösungsmittel nicht cyclisieren. Da die Cyclisierung vermutlich vom ersten angeregten Singulettzustand erfolgt, kann das Ausbleiben der Cyclisierung mit einer schnellen Desaktivierung dieses angeregten Zustandes erklärt werden.¹⁰ Der erste angeregte Singulettzustand ist bei den Styryl-1,2-diazinen vom n,π^* -Typ.¹¹ Wird die Bestrahlung der Styryl-1,2-diazine in Schwefelsäure durchgeführt, wird also der n,π^* -Übergang blockiert, tritt Cyclisierung ein.

Die stattfindende Isomerisierung und ausbleibende Cyclisierung der Styryl-1,2-diazine bei unblockiertem n,π^* -Übergang legt einen Triplett-Mechanismus der Photoisomerisierung nahe. Der n,π^* -Singulettzustand S_1 (direkt oder indirekt durch rasche innere Umwandlung aus dem π,π^* -Singulettzustand S_2 erreichbar) könnte nämlich sehr schnell durch Interkombination in höhere Schwingungsniveaus eines π,π^* -Triplett T_2 überführt werden. Derartige Interkombinationen zwischen n,π^* - und π,π^* -Zuständen sind nach Lower und El-Sayed¹² beträchtlich schneller als Interkombinationen zwischen Zuständen des gleichen Typs. Durch Zusammenstöße mit Lösungsmittelmolekülen würde sich rasch T_2 im niedrigsten Schwingungsniveau bilden und dann der Übergang zum *cis*-Styryl-1,2-diazin (bzw. für die Rückreaktion zum *trans*-Styryl-1,2-diazin) erfolgen. Die n,π^* -Triplettzustände T_1 sind durch innere Umwandlung erreichbar, aber nicht isomerisierbar.

Ausser durch Interkombination werden bei Azaaromaten in erhöhtem Masse die angeregten Zustände durch innere Umwandlung in den Grundzustand überführt,^{7,13} wenn auch die Desaktivierung hauptsächlich durch Isomerisierung erfolgen sollte. Hochstrasser und Marzacco¹⁴ führten diese innere Umwandlung auf den Einfluss von n,π^* -Zuständen zurück. In diesem Zusammenhang sind die Mengen der isolierten *cis*-Produkte bemerkenswert: Bei den Styryl-1,2-diazinen mit einem deutlich gegenüber dem 1. π,π^* -Übergang abgesetzten n,π^* -Übergang wurden 49 bzw. 60% *cis*-Produkte isoliert; beim 2- und 4-Styryl-1,3-diazin mit ganz schwachem n,π^* -Übergang *ca.* 70% und beim 2-Styryl-1,4-diazin, bei dem kein n,π^* -Übergang beobachtet wurde, 82%.

Die Rückschlüsse aus den Ergebnissen der präparativen Isomerisierung und Cyclisierung auf einen Triplett-Mechanismus der unsensibilisierten *trans-cis*-Isomerisierung bei den Styryl-1,2-diazinen sind natürlich nicht zwingend. Zur Bestätigung sind Messungen der Quantenausbeuten aller desaktivierenden Prozesse erforderlich, sowie direkte Beobachtung von Triplett-Zuständen als Zwischenstufen.

Cyclodehydrierung. Die Cyclodehydrierung des *cis*-Stilbens in verdünnten Lösungen und in Gegenwart von Oxydationsmitteln verläuft in zwei Stufen: Photochemische Cyclisierung über den ersten angeregten Singulettzustand und nachfolgende zweistufige radikalische Dehydrierung des intermediären *trans*-10a,10b-Dihydrophenanthrens.^{12, 3, 15}

Die photochemische Cyclodehydrierung ist mit grossem Erfolg auch bei Heteroanalogen des Stilbens angewendet worden, z.B. den Styrylpyridinen¹⁶ und Dipyridyläthylenen.⁵ Erwartungsgemäss sind auch die Diazaphenanthrene durch Bestrahlung der entsprechenden Styryldiazine erheblich leichter zugänglich als auf klassischem Wege über mehrstufige Synthesen.

Loader und Timmons¹⁷ haben schon 2,4-DAP durch Bestrahlung von 4-Styryl-1,3-diazin in Cyclohexan mit 9% Ausbeute erhalten. Dagegen konnten auf klassischem Wege¹⁸ nur 3-5%¹⁷ erhalten werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim 1,4-DAP: Die photochemische Cyclodehydrierung ergibt 22% Ausbeute. Fischer, Römer und Hinsberg¹⁹ haben eine mehrstufige Synthese durchgeführt, aber keine Ausbeute angegeben. Die anderen Diazaphenanthrene sind bisher nicht synthetisiert worden.

Die Styryl-1,2-diazine erfordern—wie die Azobenzole²⁰ und Schiffchen Basen²¹—besondere Reaktionsbedingungen, da in neutralen organischen Lösungsmitteln keine Cyclisierung erfolgt. Bei den 1,2-Diazinen ist der erste angeregte Singulett-Zustand vom n, π^* -Typ.¹¹ Wie schon ausgeführt kann dieser n, π^* - S_1 -Zustand sehr schnell durch Interkombination und innere Umwandlung desaktiviert werden. Ausserdem wäre seine Elektronenverteilung wahrscheinlich für eine Cyclisierung ungeeignet.¹ Nitro-, Dimethylamino- und Acetylsubstituierte Stilbene cyclisieren ebenfalls nicht.¹ Da diese Substituenten Interkombination und innere Umwandlung begünstigen,²² kann auch hier eine verringerte Lebensdauer des ersten angeregten Singulettzustandes angenommen werden.

Die Styryl-1,2-diazine lassen sich wie Azobenzole und Schiffchen Basen in Schwefelsäure cyclisieren, weil durch die Protonierung der Stickstoffatome der n, π^* -Übergang blockiert wird. Dadurch wird wahrscheinlich eine Cyclisierung der konjugierten Säure aus einem π, π^* - S_1 -Zustand möglich, dessen Desaktivierung—besonders durch nachfolgende Singulett $S_1 \rightarrow$ Triplett T_1 Interkombination—jetzt weniger begünstigt ist. Bei den Styrylpyridinen und 1,2-Dipyridyläthylenen treten keine n, π^* -Übergänge auf. Ausserdem sind Interkombinationen unwirksam.⁷ Erwartungsgemäss tritt bei Bestrahlung in neutralen organischen Lösungsmitteln Cyclisierung ein. Auch für die Styryldiazine als Diazaanaloge des Stilbens wird also der Stilbenmechanismus der Cyclisierung nahegelegt, zumal kürzlich nachgewiesen wurde, dass die Monoazastilbene, die Styrylpyridine, analog dem Stilben über den ersten angeregten Singulettzustand cyclisieren.⁹

Die Cyclisierung des Stilbens besteht im Prinzip in der electrocyclischen Reaktion von 1,3,5-Hexatrien zu Cyclohexadien, für die es nach den von Woodward und Hoffmann²³ aufgestellten Regeln eine photochemische und thermische Cyclisierungsmöglichkeit gibt. Bringt man die Styryldiazine auf die höchste ihnen innewohnende Symmetrie, indem man $-\bar{N}=\bar{C}$ durch isoelektronische $-\text{CH}=\text{C}$ Grup-

pierungen ersetzt, liegt wieder Stilben vor. Dann sollte es auch für die Styryldiazine einen photochemischen Ringschluss mit einem konrotatorischen Reaktionsverlauf und einem thermischen Ringschluss mit einem disrotatorischen Reaktionsverlauf geben. Die stereochemische Konsequenz wäre die Bildung von *trans*- bzw. *cis*-10a,10b-Dihydrodiazaphenanthren. Das letztere sollte aus sterischen Gründen zur *cis*-Eliminierung von molekularem Wasserstoff und damit ebenfalls zum Diazaphenanthren führen. Tatsächlich liessen sich einige *cis*-Styryldiazine auch thermisch cyclisieren. Präparativ ist die thermische Cyclisierung allerdings weniger wertvoll als die photochemische, da die einfachste Darstellung der *cis*-Styryldiazine schon auf photochemischem Wege erfolgt.

Es ist versucht worden, die Möglichkeit zur Cyclodehydrierung mit der Summe der freien Valenzen im ersten angeregten Singulettzustand ΣF_r^* an den Cyclisierungszentren r zu korrelieren.^{3,24} In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen wird als Kriterium für über 50%ige Cyclisierungsausbeuten $\Sigma F_r^* > 1$ angegeben.²⁴ ΣF_r^* wurde für die cyclisierungsfähigen Konformationen¹¹ der *cis*-Styryldiazine über $F_r^* = \sqrt{3 - \sum p_{rs}^*}$ berechnet. Dabei bedeutet p_{rs}^* die π -Bindungsordnung zwischen r und allen mit r gebundenen Atomen s der *cis*-Styryldiazine im ersten angeregten Singulettzustand. Die π -Bindungsordnungen wurden aus einer SCF-CI-Rechnung erhalten.¹¹ In Tabelle 1 sind die grössten erreichten Cyclisierungsausbeuten bei der Bestrahlung der *trans*-Styryldiazine und die berechneten ΣF_r^* -Werte zusammengestellt.

TABELLE 1. CYCLISIERUNGS-AUSBEUTEN UND ΣF_r^* AN DEN CYCLISIERUNGSZENTREN DER CYCLISIERUNGSFÄHIGEN *cis*-STYRYLDIAZIN-KONFORMATIONEN

<i>trans</i> -Styryldiazin	Lösungsmittel	-DAP	Ausbeute	ΣF_r^*
4-Styryl-1,2-diazin	H ₂ SO ₄	1,2-	Spuren	0.958
		2,3-	59%	1.048
3-Styryl-1,2-diazin	H ₂ SO ₄	3,4-	20%	0.978
5-Styryl-1,3-diazin	Cyclohexan	1,3-	37%	1.105
4-Styryl-1,3-diazin	Cyclohexan	2,4-	10%	0.931
2-Styryl-1,4-diazin	Cyclohexan	1,4-	22%	0.981

Die minimalen Ausbeuten an 1,2-DAP gegenüber 2,3-DAP bei den beiden Cyclisierungsmöglichkeiten des 4-Styryl-1,2-diazins stimmen mit Literaturangaben über andere Cyclisierungen und den zugehörigen ΣF_r^* -Werten überein: In den Fällen, in denen zwei Cyclisierungsmöglichkeiten bestehen, ist bei allen bisher in der Literatur angegebenen Cyclisierungen der Ringschluss zwischen den Atomen bevorzugt, die die grössten F_r^* -Werte besitzen. Das zweite Produkt wird nur dann manchmal gebildet, wenn die Differenz der ΣF_r^* -Werte der beiden Cyclisierungsmöglichkeiten, wie bei den zum 1,2- und 2,3-DAP führenden Konformationen, kleiner als 0.1 ist.²⁴ Abgesehen vom 1,3-DAP korrelieren die Ausbeuten der anderen Diazaphenanthrene direkt mit der Grösse der ΣF_r^* -Werte. 5-Styryl-1,3-diazin cyclodehydriert trotz des grössten ΣF_r^* -Wertes nicht mit den grössten Ausbeuten. Die Abstufung der ΣF_r^* -Werte könnte aber verfälscht sein, da die ΣF_r^* -Werte der Styryl-1,2-diazine nicht für die protonierten cyclisierenden konjugierten Säuren berechnet worden sind.

DARSTELLUNG DER EDUKTE UND PRODUKTE

Alle hergestellten Substanzen konnten NMR-, IR- und UV-spektroskopisch identifiziert werden.¹¹

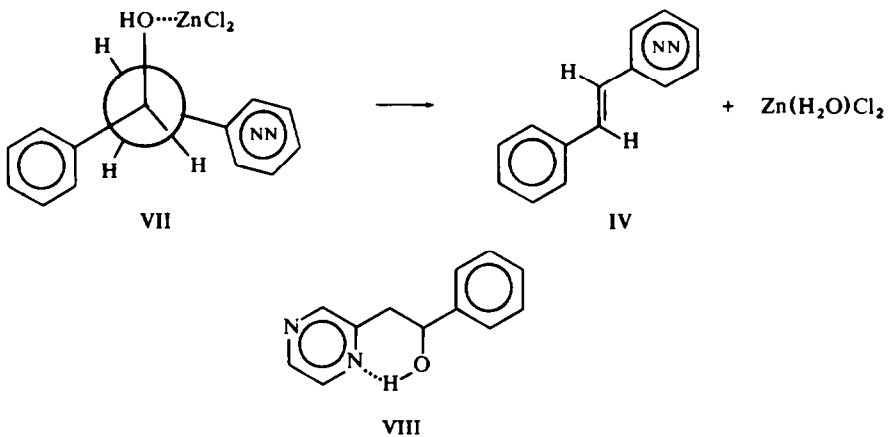
Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert angegeben. Die Brechungsindizes wurden mit einem Abbe-Refraktometer (Zeiss) ermittelt.

Alle Verbindungen mit Stickstoff in Nachbarstellung verursachten Blasenbildung verbunden mit einem starken Juckreiz bei Hautberührung.

trans-Styryldiazine. Mit Ausnahme des 5-Methyl-1,3-diazins dienten die Methyl Diazine als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der *trans*-Styryldiazine. 4-Methyl-1,3-diazin, 5-Methyl-1,3-diazin und 2-Methyl-1,4-diazin konnten von der Fluka AG/Schweiz bezogen werden. 3-Methyl- und 4-Methyl-1,2-diazin sowie 2-Methyl-1,3-diazin wurden nach bekannten Literaturverfahren hergestellt.^{25, 26}

Die *trans*-Styryldiazine lassen sich nach mehreren Methoden herstellen.^{17, 26-30} Als optimal erwies sich das drei- bis siebenstündige Erhitzen von 0.05 Mol Methyl Diazin, 0.5 Mol Benzaldehyd und 0.3 Mol wasserfreiem Zinkchlorid im Bombenrohr auf ca. 180°. Die Reaktionsmischungen wurden anschliessend mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das überschüssige Benzaldehyd durch eine Wasserdampfdestillation entfernt. Das Ansäuern erwies sich als notwendig, da einige *trans*-Styryldiazine wasserdampfflüchtig sind. Abweichend von den in der Literatur angegebenen Methoden wurden die Reaktionsgemische anschliessend durch Zugabe von verdünnter Ammoniaklösung alkalisch gemacht, die Styryldiazine durch Ätherextraktion von dem ausgefallenen Zinkhydroxid und braunschwarzen Nebenprodukten abgetrennt und durch präparative Dünnschichtchromatographie (PSC; Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆, Merck; Laufmittel: Methanol-Essigester 5:1) gereinigt und isoliert.

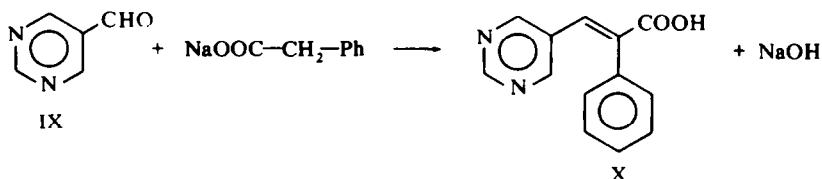
Die Methyl Diazine reagieren in einer aldolartigen Reaktion mit Benzaldehyd. Durch den elektronegativen Stickstoff in 2- oder 4-Stellung wird die Acidität der Methylwasserstoffe erhöht und eine Reaktion mit dem durch die Anlagerung von Zinkchlorid stark polarisierten Benzaldehyd zu einem intermediären Alkohol möglich. Der intermediäre Alkohol VII wird durch das dehydratisierend wirkende wasserfreie Zinkchlorid,



das sich an den Sauerstoff der Hydroxylgruppe anlagern kann, in das Styryldiazin IV überführt. Da ausschliesslich *trans*-Styryldiazine entstehen, muss es sich um eine *cis*-Eliminierung handeln. Dafür spricht auch eine Betrachtung des Übergangszustandes der Wasserabspaltung, bei dem die Arylgruppen aus sterischen Gründen *trans* zueinander stehen werden. Um diesen Mechanismus qualitativ zu stützen und die Existenz des intermediären Alkohols VII nachzuweisen, wurden 0.05 Mol 2-Methyl-1,4-diazin mit 0.5 Mol Benzaldehyd bei nur 0.05 Mol Zinkchlorid umgesetzt. Neben 25% *trans*-2-Styryl-1,4-diazin liessen sich 12% 1-Phenyl-2-pyrazinyl-ethanol (VIII) isolieren.

III: Fp nach Umkristallisieren aus Petroläther 86.5–87°. UV in MeOH: $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 32500 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{max}} = 869$; $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 37500 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{max}} = 7745$. NMR in CCl_4 (vgl.¹¹): Singulett 8.37 ppm (zwei H,H5 und H6); Singulett 8.33 ppm (ein H,H3); Singulett 7.25 ppm (fünf H, Phenylprotonen); Triplett 5.07 ppm, $J = 6 \text{ Hz}$ (ein H, $>\text{CH}-\text{O}$); breites Singulett 3.57 ppm (ein H,Hydroxylproton); Dublett 3.07 ppm, $J = 6 \text{ Hz}$ (zwei H,Methylenprotonen).

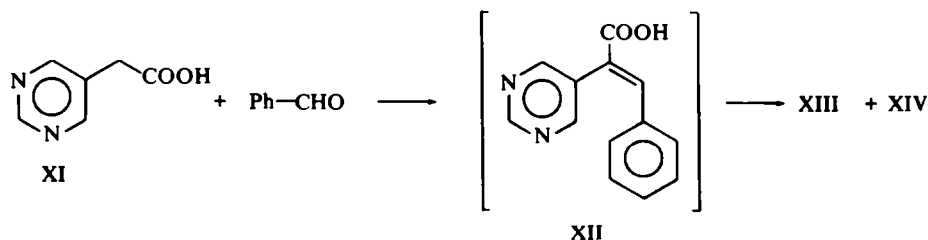
5-Methyl-1,3-diazin lässt sich nicht mit Benzaldehyd kondensieren. Offenbar ist wegen der meta-Stellung der Stickstoffatome die Acidität der Methylwasserstoffe, wie auch vom 3-Methylpyridin bekannt, zu gering. Zur Darstellung des 5-Styryl-1,3-diazins bot sich dann die Perkin-Synthese an, nach der bereits das 3-Styrylpyridin hergestellt worden ist. Nach der Methode von Clarke *et al.*³¹ wurden 0.1 Mol Pyrimidin-5-aldehyd IX (Synthese nach Santos³²) mit 0.1 Mol Natriumphenylacetat in 0.9 Mol Acetanhydrid zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und erwärmt bis sie klar wurde. Nach dem Abkühlen konnten 29% *cis*- β -Carboxy-5-styryl-1,3-diazin (X) isoliert werden.



X: Fp nach Umkristallisieren aus Benzol: 190–192°. UV in MeOH: $\bar{\nu}_{\max} = 39\,300\text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\max} = 13015$ NMR in CD_3OD (vgl. ¹¹): Singulett 8.90 ppm (ein H,H2); Singulett 8.37 ppm (zwei H,H4 und H6); Singulett 7.78 ppm (ein H,H7); Multipllett um 7.35 ppm (fünf H, Phenylprotonen); Singulett 4.78 ppm (—COOH, Signal fällt infolge schnellen Protonenaustausches mit den in CD_3OD enthaltenen Hydroxylprotonen zusammen).

Die Decarboxylierung erfolgte durch portionsweise Zugabe der Säure zu einer Suspension aus Kupferchromit und Chinolin bei 230° nach der von Clarke³¹ angegebenen Methode. Das Chinolin wurde anschliessend im Vakuum abdestilliert. Durch PSC konnten 60% *cis*-5-Styryl-1,3-diazin und 10% *trans*-5-Styryl-1,3-diazin isoliert werden.

5-Styryl-1,3-diazin liess sich ausserdem—wenn auch in geringeren Ausbeuten—in Analogie zu einer weiteren Darstellungsmethode des 3-Styrylpyridins nach Beard und Katritzky³³ über Pyrimidin-5-essigsäure (XI) herstellen. Abweichend von der Methode nach Beard und Katritzky wurden 0.05 Mol



Pyrimidin-5-essigsäure XI (Synthese nach Zymalkowski *et al.*³⁴) und 0.08 Mol Benzaldehyd mit 0.6 Mol Pyridin und *ca.* 1 ml Piperidin in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 72 Stunden bei 190° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde alkalisch gemacht, Pyridin durch Wasserdampfdestillation entfernt, mit Essigsäure angesäuert und mit Äther und Benzol extrahiert. Mit PSC wurden 20% *cis*-5-Styryl-1,3-diazin (XIII) und 2% *trans*-5-Styryl-1,3-diazin (XIV) isoliert. *cis*- α -Carboxy-5-styryl-1,3-diazin (XII), das intermediär auftreten sollte, konnte nicht isoliert werden. Es musste unter den Reaktionsbedingungen decarboxyliert worden sein.

Alle dargestellten *trans*-Styryldiazine wurden aus Petroläther umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. In Tabelle 2 sind Schmelzpunkte und Ausbeuten zusammengestellt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Methylidiazine bzw. beim *trans*-5-Styryl-1,3-diazin auf den eingesetzten Pyrimidin-5-aldehyd.

cis-Styryldiazine. Zur Herstellung der *cis*-Verbindungen wurden *ca.* 5×10^{-3} molare Lösungen der *trans*-Styryldiazine in Cyclohexan bestrahlt. Als Strahlungsquellen dienten 125W- und 400W-Tauchlampen, die durch Entfernung der Glashüllen von Osram-Quecksilberhochdrucklampen HQS 125W und HQL 400W hergestellt wurden. Die Brenner wurden mit einem doppelwandigen zylindrischen

TABELLE 2. SCHMELZPUNKTE UND AUSBEUTEN DER *trans*-STYRYLDIAZINE

<i>trans</i> -Styryldiazin	Ausbeuten	Fp	Literaturwerte
3-Styryl-1,2-diazin	51%	100.5–101	
4-Styryl-1,2-diazin	60%	64–65	
2-Styryl-1,3-diazin	35%	71.5–72.5	71–73 ²⁸
4-Styryl-1,3-diazin	52%	71.5–72	71–72 ¹⁷
5-Styryl-1,3-diazin	5%	70–72.5	
2-Styryl-1,4-diazin	50%	80–81	79–82 ²⁹

Solidexmantel versehen und konnten so mit Leitungswasser gekühlt werden. Als Reaktionsgefäß wurde ein 2-l-Becherglas benutzt, so dass die Lösung während der Bestrahlung mit einem Magnetrührer gerührt werden konnte. Die Isomerisierung wurde UV-spektroskopisch mit dem registrierenden Spektralphotometer SP700 (Unicam, Cambridge) verfolgt. Die fortschreitende Umwandlung der *trans*-Styryldiazine in die *cis*-Styryldiazine liess sich an der hypsochromen Verschiebung und Intensitätsverminderung der langwelligen Bande erkennen.¹¹ Nach zwei bis sechs Stunden traten keine Änderungen in den UV-Spektren mehr auf: Das photostationäre Gleichgewicht der *trans-cis*-Isomerisierung hatte sich eingestellt. Die Bestrahlungen wurden abgebrochen, die Lösungen im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie getrennt (Säulenabmessungen: Höhe ca. 15 cm, Durchmesser 4.5 cm; Trägersubstanz: Aluminiumoxid neutral, Aktivitätsstufe II, Woelm; Elution: Petroläther, anschliessend Äther). Die leicht gelblichen *cis*-Styryldiazine wurden mehrfach im Vakuum sublimiert, bis sich ihre UV-Spektren nicht mehr und die Brechungsindices nur noch geringfügig änderten. Es ergaben sich farblose ölige Flüssigkeiten. In Tabelle 3 sind die isolierten Mengen der *cis*- und *trans*-Styryldiazine nach der photochemischen Isomerisierung und die gemessenen Brechungsindices n_D^{25} der *cis*-Styryldiazine zusammengestellt. Das *cis*-5-Styryl-1,3-diazin wurde bereits bei der Darstellung des *trans*-5-Styryl-1,3-diazins isoliert und daher nicht photochemisch dargestellt.

TABELLE 3. ISOMERISIERUNGS-AUSBEUTEN UND BRECHUNGSINDICES DER *cis*-STYRYLDIAZINE

<i>cis</i> -Styryldiazin	Isolierte Mengen		n_D^{25}
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
3-Styryl-1,2-diazin	60%	36%	1.6018
4-Styryl-1,2-diazin	49%	49%	1.6101
2-Styryl-1,3-diazin	69%	28%	1.6330
4-Styryl-1,3-diazin	72%	25%	1.6182
5-Styryl-1,3-diazin			1.6271
2-Styryl-1,4-diazin	82%	15%	1.6252

Diazaphenanthrene. Als Lösungsmittel für die präparativen Bestrahlungen wurden Cyclohexan, thio-phenfreies Benzol, tert-Butanol und Schwefelsäure benutzt. Als Bestrahlungsquellen dienten Osrarm-Quecksilberhochdruckbrenner HQS 125W und HQL 400W mit doppelwandigen Solidexkühlmänteln sowie eine Osrarm-Quecksilberhochdrucklampe HQL 400W mit Quarzmantel. Die Lampen wurden in die zu bestrahlenden Lösungen (ca. 1.5 l) getaucht, die sich in einem 2-l-Becherglas befanden, und mit einem Magnetrührer gerührt. Bei der 400W-Lampe mit Quarzmantel wurde zur Kühlung eine Kühlschlange benutzt. Ausserdem stand ein Osrarm-Brenner HQS 1000W zur Verfügung.⁵ Die Temperatur lag bei allen Bestrahlungen zwischen 20° und 25°. Die Bestrahlungen wurden UV-spektroskopisch mit dem registrierenden Spektralphotometer SP700 verfolgt. Bestrahlt wurde bis zum Verschwinden der langwelligen Bande des 1. π, π^* -Überganges der *trans*- und der sich daraus bildenden *cis*-Styryldiazine. Die entstehenden

Diazaphenanthrene konnten gleichzeitig an einer sich ausbildenden schwachen Schwingungsstruktur um 30000 cm^{-1} erkannt werden.¹¹

Nach den Bestrahlungen wurden die organischen Lösungsmittel über Kieselgur (gereinigt und gegläht, Merck) filtriert, um Polymere abzutrennen, und anschliessend im Vakuum auf 10 bis 20 ml eingeeengt. Die schwefelsauren Lösungen wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Benzol extrahiert und die Benzolphasen über Magnesiumsulfat getrocknet und ebenfalls eingeeengt. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte entweder durch präparative Dünnschichtchromatographie (PSC) oder durch Säulenchromatographie (SC). (PSC: Plattengrösse: 20 cm × 100 cm; Trägersubstanz: Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆, Merck; Laufmittel: Benzol-Essigester 9:1. SC: Säulenabmessungen: Höhe ca. 20 cm, Durchmesser 4.5 cm; Trägersubstanz: Aluminiumoxid neutral, Aktivitätsstufe II, Woelm; Elution; Petroläther, anschliessend Äther.) Die gewählte Isolierungsmethode für die einzelnen Diazaphenanthrene ergab sich aus einer orientierenden Dünnschichtchromatographie über Kieselgel.

Die optimalen Bestrahlungsbedingungen ergaben sich aus mehreren Bestrahlungsversuchen mit *trans*-2-Styryl-1,4-diazin und *trans*-4-Styryl-1,3-diazin und lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Zur Vermeidung von Cyclodimerisierungen müssen die Bestrahlungen in verdünnten Lösungen der Konzentration $\leq 3 \times 10^{-3}$ M durchgeführt werden.

2. Die Cyclodehydrierung in Cyclohexan ergibt grössere Ausbeuten als in Benzol, obwohl cyclohexylierte Produkte gebildet werden. Kumpul und Dybas³⁵ stellten fest, dass bei Styrylpyridinen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Bestrahlungszeit zwar verkürzt, die Ausbeuten aber verringert werden. Eine bemerkenswerte Ausnahme machte *tert*-Butanol, in dem die Cyclodehydrierungen in kürzerer Zeit grössere Ausbeuten ergaben. Der Vorteil von *tert*-Butanol sollte darin liegen, dass es keine Wasserstoffatome besitzt, die durch Radikale entfernt werden können. Daher sollten keine Nebenreaktionen unter Beteiligung von Lösungsmittelradikalen auftreten. *tert*-Butanol erbrachte, zumindest für die Cyclodehydrierung von 4-Styryl-1,3-diazin, keinen Vorteil.

3. Als geeignetste Strahlungsquelle erweist sich der Quecksilberhochdruckbrenner 400W. Mit den 125W- und 1000W-Brennern ergeben sich geringere Ausbeuten. Das ist auf die verstärkte Bildung polymerer Nebenprodukte (1000 W) bzw. auf die photochemische Zersetzung des Cyclisierungsproduktes, die durch die längere Bestrahlungszeit begünstigt werden sollte (125 W), zurückzuführen.

4. Die Solidexmäntel zur Entfernung des kürzerwelligen Lichtes erbringen gegenüber den ungefilterten Bestrahlungen mit Quarzmantel weder weniger polymere Nebenprodukte noch höhere Ausbeuten. Da sich ausserdem während der Bestrahlung auf den wassergekühlten Solidexmänteln eine lichtdurchlässige hellbraune Schicht (Polymere) bildet, ist der Quarzmantel vorzuziehen.

5. Als Oxydationsmittel für die intermediären Dihydroverbindungen hatten sich bei den Stilbenen Sauerstoff in Verbindung mit Jod am besten bewährt.¹ Bei den Styrylpyridinen¹⁹ und 1,2-Dipyridyläthylenen² erbrachte Jodzusatz keinen Gewinn, sondern wirkte eher hemmend. Der Jodzusatz führt hier zu einer erheblichen Verlängerung der Bestrahlungszeit. Möglicherweise ist dafür ein Charge-Transfer-Komplex mit Jod verantwortlich, wie er zwischen Jod und Styrylpyridinen³⁶ bzw. 1,2-Dipyridyläthylenen³⁷ beobachtet wurde. Das Durchblasen von Sauerstoff erbringt ebenfalls keine Ausbeuteerhöhung. Aus diesen Gründen wurden alle Bestrahlungen in offenen Bechergläsern unter Luftberührung durchgeführt. Die Konzentration von Sauerstoff in luftgesättigten Cyclohexanlösungen ist offenbar gross genug, um die Oxydation der intermediären Dihydroverbindungen zu bewirken. Möglicherweise fungieren die Styryldiazine zusätzlich als Wasserstoffacceptoren.

Die Bestrahlungszeiten von 2-Styryl-1,4-diazin, 4-Styryl-1,3-diazin und 5-Styryl-1,3-diazin unter obigen Bedingungen zur Darstellung des 1,4-, 2,4- bzw. des 1,3-Diazaphenanthrens lagen zwischen 8.5 und 37 Stunden (Ausbeuten: Tabelle 1).

trans-Styryl-1,2-diazine cyclisieren nicht in Cyclohexan. Das ist, wie schon erwähnt, auf ihre n,π^* -Übergänge zurückzuführen. Nach Untersuchungen von Leermakers *et al.*³⁸ über den Effekt auf die UV-Spektren organischer Moleküle bei Adsorption an Kieselgel sollte es möglich sein, auch in neutralen organischen Lösungsmitteln eine Cyclodehydrierung der Styryl-1,2-diazine zu erreichen. Die UV-Spektren der *trans*-Styryl-1,2-diazine ergaben in einem Kieselgel-Cyclohexan-Schlamm erwartungsgemäss erhebliche bathochrome und hypsochrome Verschiebungen der π,π^* - und n,π^* -Übergänge, bedingt durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit den Silanolgruppen der Kieselgel-Oberfläche. Trotz der blockierten n,π^* -Übergänge ergab die Bestrahlung in Kieselgel-Cyclohexan-Schlämmen keine Diazaphenanthrene. Bestrahlungen in Alkoholen wurden daraufhin nicht durchgeführt, zumal die Bestrahlung von Schiffischen Basen in Alkoholen zu einer Vielzahl unerwünschter Nebenprodukte führt.

Die Bestrahlung der *trans*-Styryl-1,2-diazine in 22normaler Schwefelsäure, die sich schon bei den Azobenzolen²⁰ und Schiffischen Basen²¹ bewährt hatte, führte dagegen zu guten Ausbeuten an 3,4-DAP (20%) und 2,3-DAP (59%). Die Bestrahlungszeiten betragen 220 bzw. 260 Stunden. Neben dem 2,3-DAP entsteht das zweite mögliche Cyclodehydrierungsprodukt des 4-Styryl-1,2-diazins, das 1,2-DAP, nur in Spuren.

Alle isolierten Diazaphenanthrene wurden aus Petroläther umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. Ihre Schmelzpunkte sind in Tabelle 4 und ihre Ausbeuten in Tabelle 1 zusammengestellt. Das 1,2-DAP konnte wegen der geringen Mengen nicht gereinigt werden. Der Schmelzpunkt wurde direkt mit der über SC isolierten Substanz bestimmt.

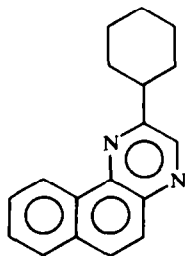
TABELLE 4. SCHMELZPUNKTE DER DIAZAPHENANTHRENE

-DAP	Fp	Literaturwert
1,2-	100–106	
1,3-	103–104	
1,4-	56.5–57.5	62 ¹⁹
2,3-	115.5–117	
2,4-	107.5–108.5	108.5–109 ¹⁷
3,4-	116.5–118	

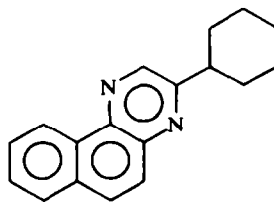
Thermische Cyclisierung. Bei der Kondensation von 4-Methyl-1,4-diazin mit Benzaldehyd im Bombenrohr zur Darstellung des 1-Phenyl-2-pyrazinyl-äthanol wurden 0.1% einer Substanz isoliert, die durch Mischschmelzpunkt, identische UV- und IR(KBr)-Spektren eindeutig als 1,4-DAP identifiziert wurde. Die Cyclisierung des Diazins musste in diesem Fall thermisch erfolgen. Um qualitativ zu prüfen, ob alle Styryldiazine thermisch cyclisieren, wurden geringe Mengen der *cis*-Styryldiazine fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. UV-spektroskopisch konnten in allen Reaktionsgemischen die *trans*-Styryldiazine als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Beim 2-Styryl-1,4-diazin, 4-Styryl-1,3-diazin und 5-Styryl-1,3-diazin waren daneben typische Banden der entsprechenden Diazaphenanthrene zu erkennen.

Nebenprodukte

Unter den Produkten der Bestrahlungen in Cyclohexan befanden sich immer eine oder mehrere Fraktionen, deren UV-Spektren den entstandenen Diazaphenanthrenen sehr ähnelten. Aus mehreren Bestrahlungsansätzen von *trans*-2-Styryl-1,4-diazin in Cyclohexan wurden 23 mg (0.4%) einer Substanz isoliert, die als 2-Cyclohexyl-1,4-DAP (XV) oder 3-Cyclohexyl-1,4-DAP (XVI) identifiziert wurde.



XV



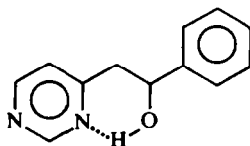
XVI

Fp: 104–108°. IR (KBr): 2840 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} aliphatische CH-Valenzschwingungen. UV in n-Heptan: abgesehen von geringen Bandenverschiebungen und Intensitätsunterschieden identisch mit dem 1,4-DAP-Spektrum. ¹¹NMR in CCl_4 (vgl. ¹¹): Multipllett um 9.15 ppm (ein H,H10); Singulett 8.70 ppm (ein H,H2 oder H3); Singulett 7.85 ppm (zwei H,H5 und H6); Multipllett um 7.70 ppm (drei H,H7 bis

H9); breites Signal 2-92 ppm (ein H,Cyclohexyl-Methin-Proton); breites Signal 2-00 bis 1-25 ppm (ca. zehn H,Methylen-Protonen).

Bei der Photocyclodehydrierung von Azaaromaten in Cyclohexan wurden schon mehrfach Produkte gefunden, die in α -Stellung zum Stickstoff cyclohexyliert waren.^{35,39} Das Auftreten dieser Verbindungen lässt vermuten, dass während der Bestrahlung Cyclohexylradikale entstehen, da radikalische Alkylierungen z.B. bei Pyridinen und Chinolinen bevorzugt in der α -Stellung erfolgen.³⁵

Aus einem Bestrahlungsansatz von *trans*-4-Styryl-1,3-diazin wurden 6% einer Substanz isoliert, deren UV-Spektrum dem des 1-Phenyl-2-pyrazinyl-äthanol (VIII) ähnelte. Es handelte sich um 1-Phenyl-4-pyrimidinyl-äthanol (XVII).



XVII

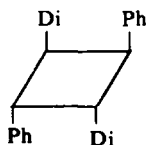
Fp: 115–117°. UV in MeOH: $\tilde{\nu}_{\max} = 40600 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\max} = 5022$; Schulter $\tilde{\nu} \sim 37000 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon \sim 500$. NMR in CCl_4 (vgl. ¹¹): Singulett 8.97 ppm (ein H,H2); Dublett 8.50 ppm (ein H,H6); breites Singulett 7.25 ppm (sechs H, Phenylprotonen und H5); Triplet 5.10 ppm, $J = 6 \text{ Hz}$ (ein H, $>\text{CH}-\text{O}$); breites Singulett 3.75 ppm (ein H,Hydroxylproton); Dublett 3.03 ppm, $J = 6 \text{ Hz}$ (zwei H, Methylenprotonen).

Produkte mit ähnlichen UV-Spektren traten auch unter den Bestrahlungsansätzen der anderen Styryldiazine auf, wurden aber wegen ihrer geringen Mengen nicht identifiziert. Bei der Bestrahlung von Styrylpyridinen³⁵ und 1,2-Dipyridyl-äthylenen,⁵ die Stickstoffatome in 2-Stellung besitzen, entstehen Verbindungen des gleichen Typs. Die Entstehung lässt sich entweder durch Hydroxylradikale, die aus dem bei der Dehydrierung der intermediären Dihydroverbindung entstehenden Wasserstoffperoxid gebildet werden können, erklären oder durch direkte Photohydratisierung unter Beteiligung von Wasserspuren aus den Bestrahlungslösungsmitteln.³⁵

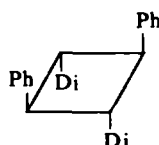
Unter den Bestrahlungsprodukten von *trans*-2-Styryl-1,4-diazin in 7×10^{-3} molarer Lösung wurden 1% eines Produktes isoliert, das als dimeres 2-Styryl-1,4-diazin identifiziert wurde.

Fp: 194–196°. UV in MeOH: $\tilde{\nu}_{\max} = 32400 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\max} = 1852$; $\tilde{\nu} = 37000 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\max} = 14180$. IR (KBr): Aliphatische CH-Valenzschwingung bei 2940 cm^{-1} und Abwesenheit der olefinischen CH-Waggingschwingung unter 1000 cm^{-1} sprechen für einen Cyclobutanring. NMR in CF_3COOH (vgl. ¹¹): Doppel-Dublett 9.58 ppm (zwei H,H3); breites Singulett 8.72 ppm (zwei H,H5); Doppel-Dublett 8.65 ppm (zwei H,H6); $J_{36} = 3 \text{ Hz}$, $J_{35} = 1 \text{ Hz}$, $J_{56} = 1 \text{ Hz}$; breites Singulett 7.21 ppm (zehn H,Phenylprotonen); breites Singulett 5.28 ppm (vier H,Cyclobutanprotonen).

Prinzipiell sind—wenn nur Kopf-Schwanz-Addukte angenommen werden—fünf Isomere des dimeren Styryldiazins möglich. Von diesen können aus sterischen Gründen⁴⁰ drei ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit dem sterischen Verlauf photochemisch erlaubter $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen²³ verbleiben die Isomeren XVIII und XIX (Ph = Phenylrest, Di = Diazinrest). Das Singulett der Cyclobutan-



XVIII



XIX

protonen im NMR-Spektrum entspricht dem Signal für Stilbendimere der Struktur XVIII. Für Stilbendimere der Struktur XIX tritt dagegen noch ein weiteres Signal der Cyclobutanprotonen auf.⁴¹ Dem isolierten Dimeren wird daher die Struktur XVIII zugeschrieben.

Danksagung—Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie—Fonds der Chemie—unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

LITERATUR

- ¹ F. B. Mallory, C. S. Wood und J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3094 (1964)
- ² F. R. Stermitz in *Organic Photochemistry*, Vol. I, Ed. O. L. Chapman; M. Dekker, New York (1967); E. V. Blackburn und C. J. Timmons, *Quart. Rev.* **23**, 482 (1969)
- ³ M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **7**, 329 (1967)
- ⁴ H.-H. Perkampus und P. Senger, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **67**, 876 (1963); H.-H. Perkampus, G. Kassebeer und P. Müller, *Ibid.* **71**, 40 (1967)
- ⁵ H.-H. Perkampus und G. Kassebeer, *Ann.* **696**, 1 (1966)
- ⁶ J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6394 (1968); J. Saltiel und E. D. Megarity, *Ibid.* **91**, 1265 (1969)
- ⁷ D. G. Whitten und M. T. McCall, *Ibid.* **91**, 5097 (1969)
- ⁸ G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, J. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. S. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, *Ibid.* **36**, 3197 (1964); D. Gegiou, K. A. Muszkat und E. Fischer, *Ibid.* **90**, 3907 (1968)
- ⁹ P. Bortolus, G. Cauzzo, U. Mazzucato und G. Galiazzo, *Z. Physik. Chem.* NF **63**, 29 (1969)
- ¹⁰ E. V. Blackburn und C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. (C)* 172 (1970)
- ¹¹ H.-H. Perkampus, Th. Bluhm und J. V. Knop, *Spectrochim. Acta*, im Druck; *Z. Naturforsch.*, im Druck
- ¹² S. K. Lower und M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **66**, 199 (1966)
- ¹³ B. J. Cohen und L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **46**, 713 (1967); S. G. Hadley, *Chem. Physics Letters* **6**, 549 (1970)
- ¹⁴ R. M. Hochstrasser und C. Marzacco, *J. Chem. Phys.* **49**, 971 (1968)
- ¹⁵ K. A. Muszkat und W. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1195 (1971)
- ¹⁶ C. E. Loader und C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. (C)* 1078 (1966); G. Galiazzo, P. Bortolus und G. Cauzzo, *Tetrahedron Letters* 3717 (1966)
- ¹⁷ C. E. Loader und C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. (C)* 1343 (1967)
- ¹⁸ A. Rosowsky und E. J. Modest, *J. Org. Chem.* **31**, 2607 (1966)
- ¹⁹ O. Fischer und F. Römer, *Chem. Ber.* **41**, 2350 (1908); O. Hinsberg, *Ibid.* **23**, 1394 (1890)
- ²⁰ G. E. Lewis, *Tetrahedron Letters* **9**, 12 (1960)
- ²¹ M. G. Badger, C. P. Joshua und G. E. Lewis, *Ibid.* 3711 (1964)
- ²² M. Kasha, *Discussions Faraday Soc.* **9**, 14 (1950); W. M. Moore, G. S. Hammond und R. P. Foss, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2789 (1961)
- ²³ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969)
- ²⁴ F. Dietz, M. Scholz, *Tetrahedron* **24**, 6845 (1968); W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, *Ibid.* **26**, 4865 (1970)
- ²⁵ M. S. Bale, A. B. Simmonds und W. F. Trager, *J. Chem. Soc. (B)* 867 (1966)
- ²⁶ O. Poppenberg, *Chem. Ber.* **34**, 3257 (1901)
- ²⁷ S. Gabriel und J. Colman, *Ibid.* **36**, 3379 (1903)
- ²⁸ A. Holland, *Chem. & Ind.* 786 (1958)
- ²⁹ S. Yamada und T. Ueda, *Chem. Abst.* **57**, 3458 (1962)
- ³⁰ J. Mazeika, L. Avota, G. Sokolov und S. Hillers, *Ibid.* **62**, 3495e, 3912b (1965)
- ³¹ F. H. Clarke, G. A. Felock, G. S. Silverman und C. M. Watnik, *J. Org. Chem.* **27**, 533 (1962)
- ³² A. Santos, *Dissertation*, Stuttgart (1966)
- ³³ J. A. T. Beard und A. R. Katritzky, *Rec. Trav. Chim.* **78**, 592 (1959)
- ³⁴ F. Zymalkowski und E. Reimann, *Arch. Pharm.* **299**, 362 (1966)
- ³⁵ P. L. Kumler und R. A. Dybas, *J. Org. Chem.* **35**, 125 (1970)
- ³⁶ S. Aloisi, G. Cauzzo und U. Mazzucato, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 816 (1969)
- ³⁷ G. Giacometti, U. Mazzucato und S. Parolini, *Tetrahedron Letters* 3733 (1964)
- ³⁸ P. A. Leermakers, H. T. Thomas, L. D. Weis und F. C. James, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5075 (1966)
- ³⁹ C. E. Loader und C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. (C)* 1457 (1967)
- ⁴⁰ H. Stegemeyer, *Chimia* **19**, 536 (1965)
- ⁴¹ H. Ulrich, D. V. Rao, F. A. Stuber und A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **35**, 1121 (1970)