

Hetarene II

Teil 2

Allgemeines	XXXV
Sechsgliedrige Hetarene mit einem Hetero-Atom	XXXV
Acridine, Xanthylium-, Thioxanthylium-Salze	8
Phenanthridine, Dibenzo[b;d]pyrylium-, Dibenzo[b;d]thiopyrylium-Salze	12
(3.3.3)Cyclazine (Pyrido[2,1,6-d;e]chinolizine)	15
Benzo[a]- und Benzo[c]chinolizinium-Salze	17
Pyridine, Pyrylium-, Thiopyrylium-Salze	20
Xanthylium-Salze (Dibenzo[b;e]pyrylium-Salze)	26
9-Oxo-9H-xanthene (9-Oxo-9H-⟨dibenzo[b;e]pyrane⟩)	45
Dibenzo[b;d]pyrylium-Salze	56
Thioxanthylium-Salze (Dibenzo[b;e]thiopyrylium-Salze)	64
Dibenzo[b;d]thiopyrylium-Salze	103
Acridine (Dibenzo[b;e]pyridine)	115
Dibenzo[b;d]pyridine (Phenanthridine)	157
(3.3.3)Cyclazine (Pyrido[2,1,6-d,e]chinolizine)	205
Benzo[a]chinolizinium-Salze	239
Benzo[c]chinolizinium-Salze	265
Pyridine	286
Thiopyrylium-Salze	687
Pyrylium-Salze	755
Bibliographie	1005
Autorenregister	1015
Sachregister	1085

Inhalt

Allgemeines	XXXV
Sechsgliedrige Hetarene mit einem Hetero-Atom	XXXV
a) Synthesepanung	XXXV
b) Standardgliederung	XXXVII
c) Synthese-Prinzipien und Synthese-Strategien	XLII
d) Nomenklatur	1
e) Literatur	4
Acridine, Xanthylium-, Thioxanthylium-Salze	8
Phenanthridine, Dibenzo[b;d]pyrylium-, Dibenzo[b;d]thiopyrylium-Salze	12
(3.3.3)Cyclazine (Pyrido[2,1,6-d;e]chinolizine)	
– Syntheseklasse für tricyclische Hetarene –	15
Benzo[a]-, Benzo[b]- und Benzo[c]chinolizinium-Salze	
– Syntheseklassen für tricyclische Hetarenium-Salze –	17
Pyridine, Pyrylium- und Thiopyrylium-Salze	20
 Xanthylium-Salze (Dibenzo[b;e]pyrylium-Salze)	26
(bearbeitet von M. Nógrádi)	
A. Herstellung	28
1. Aufbau durch Ringschlußreaktionen	29
1.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	29
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	29
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Arenen	29
1.1.1.2. aus 1,2-carbo- und heterofunktionellen Arenen	29
1.1.1.2.1. aus 2-Formyl-1-hydroxy-arenen mit Phenolen	29
1.1.1.2.2. aus Aryl-(2-hydroxy-aryl)-methanen bzw. O-funktionellen Derivaten	30
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Arenen	30
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	31
1.1.2.1. aus heterofunktionellen Arenen	31
1.1.2.1.1. aus anellierten Hydroxy- bzw. Aryloxy-arenen	31
1.1.2.1.1.1. mit Dichlor-methoxy- bzw. Chlor-diethoxy-methan	31
1.1.2.1.1.2. mit Trifluor-essigsäure-anhydrid	32
1.1.2.1.1.3. mit Carboxy-arenen bzw. deren Synthese-Äquivalenten	32
1.1.2.1.1.4. mit Formyl-arenen bzw. deren Acetale	33
1.1.2.2. aus carbofunktionellen Arenen	33
1.1.3. aus Arenen (Arinen) bzw. Chinonen	34
1.2. des 6gliedrigen Carbocyclus	34
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	34
3. durch Aromatisierung	34
3.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	34
3.1.1. durch Reduktion	34
3.1.1.1. von 9-Oxo-9H-xanthenen	34
3.1.2. durch Eliminierung (Funktionalisierung)	35
3.1.2.1. über 9-Hydroxy-9H-xanthene durch Dehydratisierung	35
3.1.2.2. aus 9H-Xanthenen durch Halogenierung/Dehydrohalogenierung	36
3.1.3. durch Isomerisierung oder Protonierung	36
3.1.3.1. aus 9-Oxo-9H-xanthenen	36
3.1.3.2. aus 9-Alkyliden-9H-xanthenen	36

3.1.4. durch Dehydrierung von 9H-Xanthenen	37
3.1.4.1. durch Autoxidation	38
3.1.4.2. mit Blei(IV)-oxid	38
3.1.4.3. mit Triphenylmethyl-perchlorat	39
3.1.5. durch Hetarylierung von 9-Oxo-9H-xanthenen	39
3.2. eines 6gliedrigen Carbocyclus	39
4. durch Ringtransformationen	39
5. unter Erhaltung des Ringsystems	39
6. Bildungsmethoden	40
B. Umwandlung	40
1. Oxidationsreaktionen	41
1.1. unter Erhalt des Ringsystems	41
1.2. unter Ringöffnung	41
2. Reduktionsreaktionen	41
2.1. unter Erhalt des Ringsystems	41
3. Ringtransformationen	42
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	42
4.1. Addition am Hetero-Atom	42
4.2. Addition am 9-C-Atom	42
4.3. mit heterofunktionellen Nukleophilen	42
4.4. mit carbofunktionellen Nukleophilen	43
5. Metallierungsreaktionen	44
6. Kondensationsreaktionen	44
9-Oxo-9H-xanthene (9-Xanthone; 9-Oxo-9H-(dibenzo[b;e]pyrane))	45
(bearbeitet von M. Nógrádi)	
A. Herstellung	45
1. durch Ringschlußreaktionen	45
1.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	45
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	45
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Arenen	45
1.1.1.2. aus 1,2-carbo- und hetero-funktionellen Arenen	45
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	54
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	55
2.1. eines n-gliedigen Heterocyclus	55
2.1.1. von Thioxanthen-10,10-dioxiden mit Basen	55
2.1.2. von polyfunktionellen 9-Oxo-9H-xanthenen mit Jodwasserstoff (Wessely-Moser-Reaktion)	55
Dibenzo[b;d]pyrylium-Salze	56
(bearbeitet von M. Nógrádi)	
A. Herstellung	57
1. durch Ringschlußreaktionen	58
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	58
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	58
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Arenen	58
1.1.1.2. aus 1,2-hetero- und carbofunktionellen Arenen [aus 1-Acyloxy-2-(3,4-dimethoxy-phenyl)-arenen]	58
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Arenen	58
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	58
1.1.3. aus Arenen (Arinen) bzw. Cyclohexadienen (Cyclohexanen)	59
1.2. Aufbau des 6gliedrigen Carbocyclus	59
1.2.1. aus 3,4-difunktionellen 2-Benzopyrylium-Salzen	59
1.2.2. aus monofunktionellen 2-Benzopyrylium-Salzen [aus 3-(2-Carboxymethyl-aryl)-2-benzopyrylium-Salzen]	59
1.2.3. aus 2-Benzopyrylium-Salzen	59

2. durch Ringumwandlungsreaktionen	59
2.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	59
2.2. eines 6gliedrigen Carbocyclus	59
3. durch Aromatisierung	60
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	60
3.1.1. durch reduktive Umwandlung von 6-Oxo-6H-⟨dibenzo[b;d]pyranen⟩	60
3.2. des 6gliedrigen Carbocyclus	60
4. durch Ringtransformationen	60
4.1. durch Ringkontraktion	60
4.2. durch Ringexpansion	60
4.2.1. eines n-gliedrigen Heterocyclus	60
4.2.2. eines n-gliedrigen Carbocyclus	61
5. unter Erhaltung des Ringsystems	61
B. Umwandlung	61
1. Oxidationsreaktionen	61
2. Reduktionsreaktionen	61
3. Ringtransformationen	62
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	62
4.1. heterofunktionelle Gruppen	62
4.1.1. am Hetero-Atom	62
4.1.2. an C-Atomen	62
5. Metallierungsreaktionen	63
6. Kondensationsreaktionen	63
Thioxanthylum-Salze (Dibenzo[b;e]thiopyrylium-Salze)	64
(bearbeitet von M. R. Konrad)	
A. Herstellung	71
1. durch Ringschlußreaktionen	72
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	72
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	72
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Arenen	72
1.1.1.2. aus 1,2-carbo- und hetero-funktionellen Arenen	72
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Arenen	72
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	72
1.1.2.1. aus heterofunktionellen Arenen (Bis-[4-methyl-phenyl]-sulfan)	73
1.1.2.2. aus carbofunktionellen Arenen (Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan)	74
1.2. Aufbau des 6gliedrigen Carbocyclus	74
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	74
3. durch Aromatisierung	75
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	75
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	75
3.1.1.1. von 9-Oxo-9H-thioxanthenen	75
3.1.1.1.1. indirekte Herstellung von 9-Alkyl- und 9-Aryl-thioxanthylum-Salzen	75
3.1.1.1.2. direkte Herstellung von 9-Alkyl- und 9-Aryl-thioxanthylum-Salzen	78
3.1.2. durch Eliminierung	80
3.1.2.1. aus 9-Hydroxy-9H-thioxanthenen	80
3.1.2.1.1. mit Protonensäuren	81
3.1.2.1.2. mit Triphenylmethyl-perchlorat	84
3.1.2.2. aus 9H-Thioxanthenen	84
3.1.3. durch Protonierung von Alkenen	85
3.1.3.1. von 9-Alkyliden-9H-thioxanthenen	85
3.1.3.2. von 9-(1-Alken-yliden)-9H-thioxanthenen	86
4. durch Ringtransformationen	86

5. unter Erhaltung des Ringsystems	86
5.1. durch Abspaltung von Substituenten	86
5.2. durch Einführung von Substituenten	87
5.2.1. von heterofunktionellen Substituenten	87
5.2.1.1. am Hetero-Atom des 6-Ringes	87
5.2.1.2. am Carbocyclus	87
6. Bildungsweisen	87
B. Umwandlung	89
1. Oxidationsreaktionen	91
2. Reduktionsreaktionen	91
2.1. zu 9H-Thioxanthenen	92
2.2. zu 9,9'-Bi-9H-thioxanthyl	93
3. Ringtransformationen	93
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	94
4.1. am Hetero-Atom	94
4.2. am 9-C-Atom	94
4.2.1. von heterofunktionellen Gruppen	94
4.2.1.1. mit O-Nukleophilen	94
4.2.1.2. mit S-Nukleophilen	95
4.2.1.3. mit N-Nukleophilen	95
4.2.1.4. mit P-Nukleophilen	97
4.2.2. von carbofunktionellen Gruppen	97
4.2.2.1. mit CH-aciden Verbindungen	97
4.2.2.2. mit metallorganischen Verbindungen	98
4.2.2.3. mit Ethenen	100
4.2.2.4. mit Cyaniden	100
5. Metallierungsreaktionen	101
6. Kondensationsreaktionen	101
Dibenzo[b;d]thiopyrylium-Salze	103
(bearbeitet von W.-D. Rudolf)	
A. Herstellung	105
1. durch Ringschlußreaktionen	106
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	106
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	106
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	106
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	106
3. durch Aromatisierung	106
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	106
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	106
3.1.2. durch Funktionalisierung (Eliminierung)	106
3.1.2.1. aus 6H-⟨Dibenzo[b;d]thiopyran⟩-5-oxiden mit Perchlorsäure	106
3.1.2.2. aus 6-Hydroxy-6H-⟨dibenzo[b;d]thiopyranen⟩ mit Perchlorsäure	108
3.1.3. durch Isomerisierung	109
3.1.4. durch Dehydrierung von 6H-⟨Dibenzo[b;d]thiopyranen⟩	109
3.1.4.1. mit Sulfurylchlorid/Perchlorsäure bzw. Trifluormethansulfonsäure	109
3.1.4.2. mit Triphenylmethyl-perchlorat	110
3.2. des 6gliedrigen Carbocyclus	111
4. durch Ringtransformationen	111
5. unter Erhaltung des Ringsystems	112
6. Bildungsmethoden	112
B. Umwandlung	112
1. Oxidationsreaktionen	112
2. Reduktionsreaktionen	112
3. Ringtransformationen	112

4. Additionsreaktionen	112
4.1. heterofunktionelle Gruppen	112
4.2. carbofunktionelle Gruppen	113
4.2.1. Metallcyanide	113
4.2.2. metallorganische Verbindungen	114
5. Metallierungsreaktionen	114
6. Kondensationsreaktionen	114
Acridine (Dibenzo[b;e]pyridine)	115
(bearbeitet von U. Kuckländer)	
A. Herstellung	119
1. durch Ringschlußreaktionen	120
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	120
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen bzw. Cyclohexanen	120
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Arenen	120
1.1.1.2. aus 1,2-carbo- und hetero-funktionellen Arenen	120
1.1.1.2.1. aus 2-Halogen-1-R-arenen	120
1.1.1.2.2. aus 2-Nitro-1-R-arenen	120
1.1.1.2.3. aus 2-Amino-1-R-arenen	121
1.1.1.2.4. aus 2-Arylamino-1-R-arenen	125
1.1.1.2.5. aus difunktionellen Cyclohexanen	131
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Arenen	132
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	133
1.1.2.1. aus hetero-funktionellen Arenen	133
1.1.2.1.1. aus Arylaminen und Alkanalen	133
1.1.2.1.2. aus Diphenylaminen	133
1.1.2.2. aus carbo-funktionellen Arenen	134
1.1.3. aus Arenen (Arinen)	134
1.2. Aufbau des 6gliedrigen Carbocyclus	134
1.2.1. aus difunktionellen Chinolinen	135
1.2.2. aus monofunktionellen Chinolinen	135
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	135
2.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	135
2.2. eines 6gliedrigen Carbocyclus	135
3. durch Aromatisierung	135
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	135
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	135
3.1.2. durch Eliminierung (Funktionalisierung)	137
3.1.3. durch Isomerisierung	137
3.1.4. durch Dehydrierung	137
3.1.5. durch O-Alkylierung	138
3.2. des 6gliedrigen Carbocyclus	138
3.2.1. durch Dehydrierung von Hydroacridinen	138
4. durch Ringtransformationen	139
4.1. durch Ringkontraktion	139
4.1.1. aus n-gliedrigen Heterocyclen	139
4.1.2. aus n-gliedrigen Carbocyclen	139
4.2. durch Ringexpansion	139
4.2.1. aus n-gliedrigen Heterocyclen	139
4.2.2. aus n-gliedrigen Carbocyclen	141
5. aus Acridinen unter Erhaltung des Ringsystems	141
5.1. durch Abspaltung von Substituenten	141
5.1.1. von heterofunktionellen Gruppen	142
5.1.1.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	142
5.1.2. von carbofunktionellen Gruppen	142
5.1.2.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	142

5.1.2.2. am 6gliedrigen Carbocyclus	142
5.1.3. von Metall(atomen)	142
5.2. durch Einführung von Substituenten	142
5.2.1. von heterofunktionellen Gruppen	142
5.2.1.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	142
5.2.1.2. am 6gliedrigen Carbocyclus	144
5.2.2. von carbofunktionellen Gruppen	144
5.2.2.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	144
5.2.2.2. am 6gliedrigen Carbocyclus	146
5.2.3. von Alkyl- und Aryl-Gruppen	146
5.2.3.1. am Heterocyclus	146
5.2.3.2. am Carbocyclus	147
5.3. durch Austausch von Substituenten	147
5.3.1. von heterofunktionellen Gruppen	147
5.3.1.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	147
5.3.1.2. am 6gliedrigen Carbocyclus	148
5.3.2. von carbofunktionellen Gruppen	148
5.3.3. von Metall-Atomen	148
5.4. durch Umlagerung von Substituenten	148
5.4.1. von heterofunktionellen Gruppen	148
5.4.1.1. am Heterocyclus	148
5.4.1.2. am Carbocyclus	149
5.5. durch Anellierung	149
6. Bildungsmethoden	149
B. Umwandlung	150
1. Oxidationsreaktionen	151
1.1. unter Ringerhalt	151
1.2. unter Ringöffnung	151
1.3. unter Ringkontraktion	152
2. Reduktionsreaktionen	152
2.1. unter Ringerhalt	152
3. Ringtransformationen	153
4. Additions- und Cycloadditionsreaktionen	153
4.1. heterofunktionelle Gruppen	154
4.2. carbofunktionelle Gruppen	154
5. Metallierungsreaktionen	155
6. Kondensationsreaktionen	156
 Dibenzo[b;d]pyridine (Phenanthridine)	157
(bearbeitet von T. Troll)	
A. Herstellung	161
1. durch Ringschlußreaktionen	161
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	161
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	161
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Arenen	161
1.1.1.1.1. aus N-funktionalisierten 2-Halogen-anilinen	162
1.1.1.1.2. aus 2-Amino-1-benzylamino-benzolen	162
1.1.1.2. aus 1,2-hetero- und carbo-funktionellen Arenen	162
1.1.1.2.1. aus 2-Acylamino-biphenylen	162
1.1.1.2.2. aus 2-Amino-biphenylen	167
1.1.1.2.3. aus 2-(Arylmethylen-amino)-biphenylen	167
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Arenen	168
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	168
1.1.2.1. aus hetero-funktionellen Arenen	169

1.1.2.1.1. aus Arylaminen und C-3-Komponenten (1,3-Dicarbonyl-Verbindungen)	169
1.1.2.1.2. aus funktionellen Aryliminen und Cyclohexadien	170
1.1.2.1.3. aus C,N-Diaryl-iminen	170
1.1.2.2. aus carbofunktionellen Arenen	172
1.1.3. aus Arinen	172
1.2. Aufbau des 6gliedrigen Carbocyclus	173
1.2.1. aus difunktionellen Chinolinen	173
1.2.2. aus monofunktionellen Chinolinen	174
1.2.2.1. aus heterofunktionellen Chinolinen	174
1.2.2.2. aus carbofunktionellen Chinolinen und Isochinolinen	174
1.2.2.2.1. aus 3-(2-Amino-phenyl)-2-(4-isochinoly)-propensäure	174
1.2.2.2.2. aus (2-Phenyl-ethenyl)-chinolinen und -isochinolinen	174
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	175
2.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	175
2.2. eines 6gliedrigen Carbocyclus	176
3. durch Aromatisierung	176
3.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	176
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	176
3.1.1.1. von 6-Oxo-5,6-dihydro-phenanthridinen	176
3.1.1.2. Herstellung von 6-Oxo-5,6-dihydro-phenanthridinen	177
3.1.1.2.1. aus Benzoesäure-aniliden	177
3.1.1.2.2. aus 2-Formylamino-biphenyl	177
3.1.1.2.3. aus Fluorenon-oxim	178
3.1.2. durch Eliminierung (Funktionalisierung) von 6-Oxo-5,6-dihydro-phenanthridin	178
3.1.3. durch Isomerisierung von Dihydro-phenanthridinium-Salzen	179
3.1.4. durch Dehydrierung von 5,6-Dihydro-phenanthridin	179
3.1.5. durch O-Alkylierung und O-Acylierung von 6-Oxo-5,6-dihydro-phenanthridin	179
3.2. des 6gliedrigen Carbocyclus	180
4. durch Ringtransformationen	180
4.1. durch Ringkontraktionen	180
4.1.1. aus n-gliedrigen Heterocyclen	180
4.1.1.1. aus 7gliedrigen Heterocyclen	180
4.1.1.1.1. aus Dibenzo[b;f]-1,3-thiazepinen	180
4.1.1.1.2. aus 6,7-Dihydro-5H-dibenzo[b;d]azepinen	181
4.1.1.2. aus 8gliedrigen Heterocyclen	182
4.1.1.2.1. aus Dibenzo[e;g]-1,4-diazocinen	182
4.1.2. aus n-gliedrigen Carbocyclen	182
4.2. durch Ringexpansionen	182
4.2.1. aus n-gliedrigen Heterocyclen	182
4.2.2. aus n-gliedrigen Carbocyclen	182
4.2.2.1. aus 9-Hydroxy-fluorenen	182
5. unter Erhaltung des Ringsystems	184
5.1. durch Abspaltung von Substituenten	184
5.1.1. von heterofunktionellen Gruppen	184
5.1.1.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	184
5.1.1.1.1. aus Phenanthridin-N-oxid	184
5.1.1.1.2. aus 6-Chlor-phenanthridin	185
5.2. durch Einführung von Substituenten	185
5.2.1. von heterofunktionellen Gruppen	185
5.2.1.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	185
5.2.1.1.1. am N-Atom	185
5.2.1.1.1.1. N-Oxidation	185
5.2.1.1.1.2. N-Aminierung	186

5.2.1.1.2. am C-Atom des Heterocyclus	186
5.2.1.1.2.1. eines Metall-Atoms	186
5.2.1.1.2.2. eines Halogen-Atoms	187
5.2.1.1.2.3. einer Hydroxy-Gruppe	187
5.2.1.1.2.4. einer Amino-Gruppe	187
5.2.1.2. am 6gliedrigen Carbocyclus	188
5.2.1.2.1. Halogenierung	188
5.2.1.2.2. Sulfonierung	188
5.2.1.2.3. Nitrierung	189
5.2.2. Einführung von carbofunktionellen Gruppen	189
5.2.2.1. am 6gliedrigen Heterocyclus	189
5.2.2.1.1. am Hetero-Atom	189
5.2.2.1.1.1. N-Alkylierung	189
5.2.2.1.1.2. N-(1-Alkenylierung)	190
5.2.2.1.2. am C-Atom des Heterocyclus	191
5.2.2.2. am 6gliedrigen Carbocyclus	192
5.3. durch Austausch von Substituenten	192
5.3.1. von heterofunktionellen Gruppen	193
5.3.1.1. 6-Chlor-phenanthridin mit Alkanolat bzw. Phenolat	193
5.3.1.2. 6-Chlor-phenanthridin mit Aminen	194
5.3.2. von carbofunktionellen Gruppen	194
5.3.3. von Metall-Atomen	195
5.4. durch Umlagerung von Substituenten	195
6. Bildungsmethoden	195
6.1. Ringschluß zum 6gliedrigen Heterocyclus	195
6.1.1. aus 2'-Benzoylamino-2-jod-biphenyl	195
6.1.2. aus 2'-Alkyl-2-nitro-biphenylen	195
6.1.3. aus 2,4,6-Triphenyl-anilin und Phenylisothiocyanat	196
6.1.4. aus 1,3,4-Thiadiazolium-Salzen	196
6.2. durch Ringumwandlung von 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinen	196
6.3. durch Ringerweiterung aus 9-Hydroxy-fluorenen	197
6.4. durch Einführung eines Substituenten	197
B. Umwandlung	197
1. Oxidationsreaktionen	198
1.1. unter Ringerhalt	198
1.1.1. von Phenanthridinen	198
1.1.1.1. mit Kaliumdichromat	198
1.1.1.2. mit Ozon	198
1.1.2. von 6-Methyl-phenanthridin	199
1.1.3. von Phenanthridinium-Salzen und Phenanthridin-5-oxid	199
1.2. unter Ringöffnung	200
1.3. unter Ringkontraktion	200
2. Reduktionsreaktionen	200
2.1. unter Ringerhalt	200
2.1.1. katalytische Hydrierung	200
2.1.2. Reduktion mit Metallen	201
2.1.3. Reduktion mit Hydriden	201
2.2. unter Ringöffnung	202
3. Ringtransformationen	202
4. Additionsreaktionen	202
4.1. heterofunktionelle Gruppen	202
4.2. carbofunktionelle Gruppen	202
5. Metallierungsreaktionen	203
6. Kondensationsreaktionen	203

(3.3.3)Cyclazine (Pyrido[2,1,6-d;e]chinolizine)	205
(bearbeitet von W. Flitsch u. D. Leaver)	
A. Herstellung	209
1. durch Ringschlußreaktionen	210
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	210
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Hetarenen	210
1.1.1.1. aus 1,2-diheterofunktionellen Hetarenen	210
1.1.1.2. aus 1,2-hetero- und carbo-funktionellen Hetarenen und Arenen- Aufbau der drei 6gliedrigen Ringe	210
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Hetarenen	211
1.1.2. aus monofunktionellen Hetarenen	211
1.1.2.1. aus hetero-funktionellen Hetarenen	211
1.1.2.1.1. aus 4-Chlor-chinolizinium-Salzen und 1,3-difunktionalisierten Propenen (1,3-bifunktionelle CH-acide Verbindungen)	211
1.1.2.1.2. aus 4-Imino-4H-chinolizinen (und Aza-analogen Verbindungen)	212
1.1.2.1.3. aus 2,4- und 2,6-disubstituierten 6gliedrigen Azinen (Aufbau von zwei 6gliedrigen Ringen)	214
1.1.2.2. aus carbo-funktionellen Hetarenen (Aufbau eines 6gliedrigen Heterocyclus)	216
1.1.2.2.1. aus 4-Methylen-4H-chinolizinen mit aktivierten Alkinen	216
1.1.2.2.2. aus 4-(Carboxy-methylen)-4H-chinolizinen	223
1.1.2.2.3. aus Cyclopenta[c,d]chinolizinen	224
1.1.3. aus Hetarenen	225
1.1.3.1. aus Triaryl(Trihetaryl)-pyridinium-Salzen	225
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	225
2.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	225
3. durch Aromatisierung	226
4. durch Ringtransformationen	227
4.1. durch Ringkontraktion eines n-gliedrigen Heterocyclus	227
4.2. durch Ringexpansion eines n-gliedrigen Heterocyclus	227
5. unter Erhaltung des Ringsystems	227
5.1. durch Abspaltung von Substituenten	227
5.1.1. von heterofunktionellen Gruppen	227
5.1.2. von carbofunktionellen Gruppen	227
5.2. durch Einführung von Substituenten	229
5.2.1. von heterofunktionellen Gruppen	230
5.2.2. von carbofunktionellen Gruppen	231
5.3. durch Austausch von Substituenten	232
5.3.1. von heterofunktionellen Gruppen	232
5.3.2. von carbofunktionellen Gruppen	232
5.4. durch Abwandlung von Substituenten	233
5.5. durch Anellierung von Heterocyclen	234
B. Umwandlung	235
1. Oxidationsreaktionen	236
2. Reduktionsreaktionen	236
3. Ringtransformationen	237
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	237
5. Metallierungsreaktionen	238
 Benzo[a]chinolizinium-Salze	239
(bearbeitet von R. Röhrkasten u. D. Schumann)	
A. Herstellung	244
1. durch Ringschlußreaktionen	246
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	246
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Hetarenen (Isochinoline; Pyridine)	246
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Hetarenen	246

1.1.1.2. aus 1,2-carbo- und hetero-funktionellen Hetarenen	246
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Hetarenen (Isochinolinen)	246
1.1.2. aus monofunktionellen Hetarenen (Isochinoline; Pyridine)	247
1.1.2.1. aus hetero-funktionellen Hetarenen	247
1.1.2.2. aus carbo-funktionellen Hetarenen (Isochinoline; Pyridine)	247
1.1.2.2.1. aus 1-Cyan-isochinolin und (3-Ethoxy-propyl)-magnesium- halogeniden	247
1.1.2.2.2. aus Isochinolinen mit substituierter 1-Stellung	248
1.1.2.2.3. aus 1-Methyl-isochinolin und mono-substituierten Malon- säure-bis-[2,4,6-trichlor-phenylestern]	249
1.1.2.2.4. aus N-funktionellen Pyridinen	249
1.1.2.2.5. aus 2-Aryl-pyridinen	252
1.1.2.2.6. aus 2-Aryl-pyridinen (NCCC-Komponente) und Halogen-carbonyl-Verbindungen	253
1.1.3. aus bicyclischen Hetarenen (Isochinolinen)	255
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	257
3. durch Aromatisierung	257
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	257
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	257
3.1.2. durch Eliminierung (Funktionalisierung)	258
3.1.3. durch Isomerisierung	258
3.1.4. durch Dehydrierung	258
4. durch Ringtransformationen	259
4.1. durch Ringkontraktion	259
4.1.1. aus n-gliedrigen Heterocyclen	259
5. unter Erhaltung des Ringsystems	261
B. Umwandlung	262
1. Oxidationsreaktionen	262
1.1. unter Ringerhalt	262
1.2. unter Ringöffnung	262
2. Reduktionsreaktionen	262
2.1. unter Ringerhalt	262
3. Ringumwandlungsreaktionen	262
4. Additionsreaktionen	263
4.1. unter Ringerhalt	263
4.1.1. mit heterofunktionellen Reagenzien	263
4.2. unter Ringöffnung	263
4.2.1. mit heterofunktionellen Reagenzien	263
5. Metallierungsreaktionen	263
6. Kondensationsreaktionen	264
Benzo[c]chinolizinium-Salze	265
(bearbeitet von R. Röhrkasten u. D. Schumann)	
A. Herstellung	269
1. durch Ringschlußreaktionen	271
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	271
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Hetarenen (Chinoline, Pyridine)	271
1.1.1.1. aus 1,2-dihetero-funktionellen Hetarenen	271
1.1.1.2. aus 1,2-carbo- und hetero-funktionellen Hetarenen	271
1.1.1.3. aus 1,2-dicarbo-funktionellen Hetarenen	271
1.1.2. aus monofunktionellen Hetarenen	272
1.1.2.1. aus 2-hetero-funktionellen Hetarenen (Chinolinen)	272
1.1.2.2. aus 2-carbo-funktionellen Hetarenen	272
1.1.3. aus Hetarenen (Chinolinen)	276
1.1.3.1. aus Chinolin-1-oxiden und Alkyliden-malonsäure-dinitrilen (1,1-Dicyan-ethen)	276

1.1.3.2. aus Chinolinen und aktivierten Alkinen (z. B. Butindisäure-dialkylester)	277
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	278
3. durch Aromatisierung	278
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	278
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	278
3.1.2. durch Eliminierung (Funktionalisierung)	278
3.1.3. durch Isomerisierung	279
3.1.4. durch Dehydrierung	280
4. durch Ringtransformationen	280
4.1. durch Ringkontraktion	280
4.2. durch Ringexpansion	280
4.2.1. aus 5gliedrigen Heterocyclen	280
5. unter Erhaltung des Ringsystems	281
5.1. durch Abspaltung von Substituenten	281
5.2. durch Einführung von Substituenten	281
5.2.1. von heterofunktionellen Substituenten	281
5.2.2. von carbofunktionellen Substituenten	282
5.3. durch Austausch von Substituenten	282
5.4. durch Isomerisierung von Substituenten	282
5.5. durch Umwandlung von Substituenten	282
B. Umwandlung	282
1. Oxidationsreaktionen	282
1.1. unter Ringerhalt	283
1.2. unter Ringöffnung	283
2. Reduktionsreaktionen	283
2.1. unter Ringerhalt	283
2.2. unter Ringöffnung	284
3. Ringtransformationen	284
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	284
4.1. Additionsreaktionen	284
4.1.1. unter Ringerhalt	284
4.1.2. unter Ringöffnung	284
4.1.2.1. mit heterofunktionellen Nukleophilen	284
4.1.2.2. mit carbofunktionellen Nukleophilen	285
4.2. Cycloadditionsreaktionen	285
5. Metallierungsreaktionen	285
6. Kondensationsreaktionen	285
Pyridine	286
(bearbeitet von D. Spitzner)	
A. Herstellung	296
1. durch Ringschlußreaktionen	300
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	300
1.1.1. aus acyclischen N- und C-Verbindungen	300
1.1.1.1. [N+C ₅]-Ringsynthese	300
1.1.1.1.1. aus 1,5-Dioxo-Verbindungen mit Hydroxylamin	301
1.1.1.1.1.1. aus Hydroxylamin und partiell geschützten 1,5-Dioxo-Verbindungen	304
1.1.1.1.1.2. aus Hydroxylamin und vollständig geschützten 1,5-Dioxo-Verbindungen	304
1.1.1.1.2. aus 1,5-Dioxo-Verbindungen	305
1.1.1.1.2.1. mit Ammoniak bzw. Ammonium-Verbindungen	305
1.1.1.1.2.2. aus 2,4-Dichlor-1,5-dioxo-Verbindungen	307
1.1.1.1.2.3. aus 2-Hydroxyimino-1,5-dioxo-Verbindungen	307
1.1.1.1.2.4. aus α,β -ungesättigten 1,5-Dioxo-Verbindungen	308

1.1.1.1.2.5. aus mikrobiologisch hergestellten Aren-Abbauprodukten . . .	310
1.1.1.1.3. aus Pentamethinium-Verbindungen und Ammonium-Salzen . . .	311
1.1.1.1.4. aus 5-Hydroxy-1-alken-3-inen mit Ammoniak	312
1.1.1.1.5. aus 3-Alken-1-inen mit Ammoniak	312
1.1.1.2. [N+C+C ₄]-Ringsynthesen	312
1.1.1.2.1. aus α,β -ungesättigten Carbonsäure-alkylestern mit Orthocarbon- säure-amid-dialkylestern sowie Ammoniak	313
1.1.1.2.2. aus α,β - oder β,γ -ungesättigten Alkanonen und Acylchloriden sowie Ammoniak	313
1.1.1.2.3. aus α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen (Alkenale) und Carbonyl-Verbindungen sowie Ammoniak	313
1.1.1.2.4. aus En-inen und Acylhalogeniden sowie Ammoniak	313
1.1.1.3. [N+C+CC+CC]-Ringsynthesen	314
1.1.1.3.1. aus Phosphan-iminen, Kohlenmonoxid, Alkinen und 1,1,1,1,2,2,2,2-Octacarbonyl-diferriran	314
1.1.1.3.2. aus Hydroxylamin, Acetyl-arenen und Formyl-arenen	314
1.1.1.3.3. aus Aldehyden, 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, Ammoniak bzw. Ammonium-Salzen (Hantzsch-Synthese)	315
1.1.1.3.4. aus Aldehyden und Ketonen sowie aus Ammoniak bzw. Ammonium-Salzen (techn. Verfahren)	316
1.1.1.3.5. aus aromatischen Aldehyden und Ketonen mit Ammonium-Salzen	317
1.1.1.4. [N+CC+CCC]-Ringsynthesen	317
1.1.1.4.1. aus einem Enamin, einem En-al und Hydroxylamin	318
1.1.1.4.2. aus 1-Amino-3-oxo-1-alkenen, Alkanonen und Ammonium-Verbindungen	319
1.1.1.4.3. aus Enaminen bzw. Keten-S,S-acetalen, Ketonen und Ammoniak .	320
1.1.1.4.4. aus α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen, Acyl-sulfuranen und Ammoniak bzw. Ammonium-Salzen	320
1.1.1.4.5. aus α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen, Pyridinium- (bzw. Chinolinium oder Isochinolinium)-Verbindungen und Ammoniak bzw. Ammonium-Salzen	321
1.1.1.4.6. aus α -Nitroso- α,β -ungesättigten Alkanonen, elektronenreichen Alkenen und Ammoniak	322
1.1.1.4.7. aus 2,4-Dioxo-Verbindungen mit Ammoniak bzw. Ammonium-Salzen	324
1.1.1.4.8. aus 3-Oxo-1-alkinen und Ammoniak	324
1.1.1.4.9. aus α,β -ungesättigten Aldehyden (Enalen) und Aldehyden oder Ketonen mit Ammoniak (techn. Verfahren)	324
1.1.1.4.10. aus 3-Hydroxy-1-alkinen, Carbonyl-Verbindungen und Ammoniak	325
1.1.1.4.11. aus Alkanonen mit Ammoniak	325
1.1.1.4.12. aus α,β -ungesättigten Ketonen, einem Alkanon und Ammonium-Verbindungen	326
1.1.1.5. [N+CCC+C+C]-Ringsynthesen	327
1.1.2. aus acyclischen NC- und C-Verbindungen	327
1.1.2.1. [NC ₃]-Ringsynthesen	327
1.1.2.1.1. [NCCCCC]-Ringsynthesen	327
1.1.2.1.1.1. aus funktionalisierten bzw. substituierten Carbonsäure-nitrilen .	329
1.1.2.1.1.2. aus 2-Benzoyl-3-penten-5-al-1-säure-ester-imiden	342
1.1.2.1.1.3. aus 5-Oxo-alkan-thiocarbonsäure-amiden	342
1.1.2.1.1.4. aus 1-Azido-1,4-pentadienen bzw. -1,3-pentadienen	343
1.1.2.1.1.5. aus Tri-O-acyl-xylarsäure- bzw. -ribarsäure-diamiden	343
1.1.2.1.1.6. aus Pentadien-al-oximen	343
1.1.2.1.1.7. aus 3- bzw. 4-Alken-al-oximen	346
1.1.2.1.1.8. aus C-(1-Alken-3-in-yl)-N-methyl-nitronen	347

1.1.2.1.9. aus 5-Nitro-pentenalen durch reduktive Cyclisierung	347
1.1.2.1.10. aus mono-Dimethyl-hydrazonen von 1,5-Dioxo-Verbindungen	348
1.1.2.1.11. aus α,γ -Diaminen	349
1.1.2.1.2. [CNCCCC]-Ringsynthesen	349
1.1.2.1.2.1. aus 1,3-Butadienyl-isocyanaten	349
1.1.2.1.2.2. aus 1-(Methylenimino)-1,3-butadienen	350
1.1.2.1.2.3. aus 1,3-Butadienyl-carbodiimiden	351
1.1.2.1.2.4. aus 1-Acylamino-1,3-butadienen	351
1.1.2.1.3. [CCNCCC]-Ringsynthesen	352
1.1.2.1.3.1. aus 1,3,5-Triaza-1,3,5-hexatrienen	352
1.1.2.1.3.2. aus [(1-Amino-alkylidenamino)-methylen]-malonsäure-dinitrilen	353
1.1.2.1.3.3. aus O-Allyl-oximen	353
1.1.2.1.3.4. aus 3-Allylamino-arylsäure-alkylestern über 3-Aza-hexatriene	354
1.1.2.2. [NC ₄ +C]-Ringsynthesen	356
1.1.2.2.1. aus NCCCC-Komponenten	356
1.1.2.2.1.1. aus Imino-phosphoranen und Isocyanaten durch Tandem Aza-Wittig-Elektrocyclisierung	356
1.1.2.2.1.2. aus Alkyliden-malonsäure-dinitrilen mit DMF (Aldehyd- Äquivalent) und Phosphorylchlorid (Vilsmeier-Reaktion)	357
1.1.2.2.2. aus CNCCC-Komponenten	357
1.1.2.2.3. aus CCNCC-Komponenten	357
1.1.2.2.3.1. aus Carbonsäure-(1-alkenylamiden) durch Vilsmeier-Haack- Formylierung	358
1.1.2.2.3.2. aus Keton-(1-alkenyliminen) durch Carbonylierung	358
1.1.2.3. [NC ₃ +C ₂]-Ringsynthesen	359
1.1.2.3.1. [NCCC+CC]-Ringsynthesen	359
1.1.2.3.1.1. aus Alkyliden-malonsäure-nitrilen bzw. Malonsäure-dinitrilen	360
1.1.2.3.1.1.1. aus (1-Alkoxy-alkyliden)-malonsäure-dinitrilen und Phenylsulfonyl-acetonitril	360
1.1.2.3.1.1.2. aus Arylmethylen-malonsäure-dinitrilen und Malonsäure-dinitril	361
1.1.2.3.1.1.3. aus (Alkoxy-methylen)-malonsäure-dinitrilen und Enaminen	362
1.1.2.3.1.1.4. aus (Arylmethylen)-malonsäure-dinitrilen und Alkanonen	362
1.1.2.3.1.1.5. aus Malonsäure-dinitril und sek. Alkylbromiden oder -chloriden unter Lewis-Säure-Katalyse	363
1.1.2.3.1.2. aus 1-Amino-3-oxo-alkenen und Ketonen, 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen oder Malonsäuren	364
1.1.2.3.1.3. durch [4 π +2 π]-Cycloadditionen	365
1.1.2.3.1.3.1. aus 2-Alken-al-(2-acyl-hydrazonen) mit Dienophilen	366
1.1.2.3.1.3.2. aus 2-Alkenal-(dimethyl-hydrazonen) mit Dienophilen	367
1.1.2.3.1.3.3. aus 2-Alkenal-alkyliminen	371
1.1.2.3.1.3.4. aus 8-Alkoxyimino-3-oxo-6-alken-1-inen [4+2]-Cycloaddition	373
1.1.2.3.1.3.5. aus 1-Diphenylphosphinylimino-2-alkenen	373
1.1.2.3.1.4. aus Allylaminen bzw. 3-Imino-1-alkenen und Alkinen	373
1.1.2.3.1.5. aus Acrylnitril und halogenierten Aldehyden	373
1.1.2.3.1.6. aus 3-Acetoximino-1-propenen durch Reaktion mit Carbonyl-metall-Verbindungen	374
1.1.2.3.1.7. aus (Amino-methylen)-malonaldehydsäure-alkylestern	374
1.1.2.3.2. [CNCC+CC]-Ringsynthesen	375
1.1.2.3.2.1. aus 1-Alkylidenamino-1-alkenen (2-Aza-1,3-butadiene)	375
1.1.2.3.2.2. aus Carbonsäure-(1-alkenylimid)-amiden und Dienophilen	375
1.1.2.3.2.3. aus N-(1-Alkenyl)-iminen und Aldehyden	377
1.1.2.3.2.4. aus (1-Alkenylimino)-carbenium-Salzen mit Ketonen	378
1.1.2.3.2.5. aus Isonitrilen	379
1.1.2.3.2.6. aus 1,1,1-Trimethyl-hydrazonium-Salzen	379

1.1.2.3.2.7. aus (1-Alkenyl)-carbodiimiden mit En-aminen	381
1.1.2.4. [NC ₂ +C ₃]-Ringsynthesen	383
1.1.2.4.1. [NCC+CCC]-Ringsynthesen	383
1.1.2.4.1.1. aus Carbonsäure-nitrilen	385
1.1.2.4.1.2. aus Malonsäure-dinitrilen und α,β -ungesättigten Verbindungen . .	387
1.1.2.4.1.3. aus CH-aciden Carbonsäure-amiden	391
1.1.2.4.1.4. aus En-diaminen (Amidinen) oder Enamino-ethern und CCC-Komponenten 1,1,3-Trialkoxy-2-alkene, 1,1,3,3-Tetraalkoxy-alkane, β -Dicarbonyl-Verbindungen oder Enamine	392
1.1.2.4.1.5. aus En-aminen (Ketiminen) und α,β -ungesättigten Nitrilen	394
1.1.2.4.1.6. aus (1-Alkenyl)-aminen (Enaminen) und Carbonyl-Verbindungen	395
1.1.2.4.1.7. aus Malonsäure-amid-nitrilen, Thiomalonsäure-amid-nitrilen bzw. Selenomalonsäure-amid-nitrilen und 2-Acyl-2-alkensäure- nitrilen, 3-Oxo-1-alkinen bzw. Alkyliden-malonsäure-dinitrilen . .	405
1.1.2.4.1.8. aus Malonsäure-dialkylamid-nitrilen bzw. Alkyl-malonsäure- dialkylamid-nitrilen	406
1.1.2.4.1.9. aus lithiierten N,N-Dimethyl-hydrazonen und α,β -ungesättigten Ketonen	407
1.1.2.4.1.10. aus (1-Alkenylimino)-phosphoranen und α,β -ungesättigten Ketonen	407
1.1.2.4.1.11. aus N-Diphenylphosphinyl-alkanon-iminen mit 3-Oxo-1-alkenen	409
1.1.2.4.2. [NCC+CC+C]-Ringsynthesen	410
1.1.2.4.2.1. aus Malonsäure-dinitril und aromatischen Aldehyden oder Ketonen	410
1.1.2.4.2.2. aus α -lithiierten Dimethyl-hydrazonen mit α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen und/oder 2-Oxo-carbonsäure-nitrilen . .	413
1.1.2.4.2.3. aus En-aminen, Aldehyden und β -Dicarbonyl-Verbindungen . . .	415
1.1.2.4.2.4. aus 1-(Diphenylphosphinyl-imino)-1-phenyl-ethan und aromatischen Aldehyden	415
1.1.2.4.3. [CNC+CCC]-Ringsynthesen	416
1.1.2.5. [NC+CCCC]-Ringsynthesen	417
1.1.2.5.1. [NC+CCCC]-Ringsynthesen	418
1.1.2.5.1.1. aus Azido-essigsäure-alkylestern mit α,β -ungesättigten Aldehyden	418
1.1.2.5.1.2. aus Alkyliden-malonsäure-dinitrilen und aktivierten Carbonsäure-nitrilen	419
1.1.2.5.1.3. aus Carbonsäure-nitrilen und α,β -ungesättigten Aldehyd-iminen .	421
1.1.2.5.1.4. aus aktivierten Carbonsäure-nitrilen und CH-aciden β -Oxo-carbonsäure-alkylestern	421
1.1.2.5.1.5. aus (aktivierten) Carbonsäure-nitrilen und 1,3-Dienen	422
1.1.2.5.1.6. aus aktivierten Iminen und 1,3-Dienen durch [4+2]-Cycloaddition	424
1.1.2.5.1.7. aus prim. Aminen und 1,3-Di-inen	426
1.1.2.5.2. [NC+CC+CC]-Ringsynthesen	427
1.1.2.5.2.1. aus Malonsäure-dinitril durch Cyclotrimerisierung	427
1.1.2.5.2.2. aus Carbonsäure-nitrilen mit Phosphorylchlorid und Ketonen . .	428
1.1.2.5.2.3. aus Malonsäure-alkylester-nitrilen oder Carbonsäure-nitrilen und Ethinen mit Lewis-Säuren	428
1.1.2.5.2.4. aus Carbonsäure-nitrilen und Alkinen mit Übergangsmetall- Komplexen ([2+2+2]-Cycloaddition)	429
1.1.2.5.2.5. aus Dimethyl-hydrazonen und Propionsäure-methylester	435
1.1.2.5.2.6. aus tert.-Butyl-methylen-amin und En-aminen	439
1.1.2.5.3. [NC+CCC+C]-Ringsynthesen	440
1.1.2.5.3.1. aus 2-Methylen-allyl-Dianionen und Carbonsäure-nitrilen	440

1.1.2.5.3.2. aus Carbonsäure-nitrilen (Acetonitril) und α,β -ungesättigten Verbindungen	440
1.1.2.5.3.3. aus Oxo-keten-N,S-acetalen und Carbonsäure-nitrilen	441
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	442
2.1. eines 6gliedrigen Carbocyclus	443
2.2. eines 6gliedrigen Heterocyclus	444
2.2.1. aus funktionell substituierten Hydro-pyranen	444
2.2.1.1. mit Ammoniak bzw. mit Ammonium-Salzen	444
2.2.1.2. mit Hydroxylamin	445
2.2.2. aus Pyrylium-Salzen	447
2.2.3. aus 2-Azido-2H-thiinen	448
2.2.4. aus Pyridinen durch Ringöffnung und Recyclisierung	451
2.2.5. aus Pyridinium-Salzen unter Ringöffnung und Recyclisierung	451
2.2.6. aus Pyridin-1-oxiden	454
2.2.7. aus 6H-1,2-Oxazinen	455
2.2.8. aus 6-Oxo-6H-1,3-oxazinen	456
2.2.9. aus 2-Oxo-2H-1,3-oxazinen	457
2.2.10. aus 2-Oxo-2H-1,4-oxazinen	457
2.2.11. aus 1,n-Diazinen (Pyridazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen)	458
2.2.11.1. aus Pyrazinen durch [4+2]-Cycloaddition	458
2.2.11.2. aus Pyrimidinen	459
2.2.11.3. aus Pyrazinen (1,4-Diazinen)	466
2.2.12. aus 1,n,m-Triazinen	468
2.2.12.1. aus 1,2,3-Triazinen	469
2.2.12.2. aus 1,2,4-Triazinen	471
3. durch Aromatisierung	483
3.1. des 6gliedrigen Heterocyclus	484
3.1.1. durch reduktive Umwandlung	484
3.1.2. durch Eliminierung (Fragmentierung)	484
3.1.2.1. aus 1-Acyl-1,2- bzw. 1-Acyl-1,4-dihydro-pyridinen	484
3.1.2.2. aus Triphenylmethyl-1,4-dihydro-pyridinen	485
3.1.2.3. aus 1-Silyl-1,4-dihydro-pyridinen	485
3.1.2.4. aus 1-Hydroxy-1,4-dihydro-pyridinen	487
3.1.2.5. aus 1-Amino-1,4-dihydro-pyridinen	487
3.1.2.6. aus 1-Sulfonyloxy-tetrahydropyridinen	489
3.1.3. durch Isomerisierung	490
3.1.3.1. durch regioselektive N,S-Isomerisierung	490
3.1.3.2. durch regioselektive NC-Isomerisierung	490
3.1.4. durch Dehydrierung	491
3.1.4.1. von Dihydro-pyridinen	491
3.1.4.1.1. von 1,2- bzw. 3,4-Dihydro-pyridinen	491
3.1.4.1.2. von 1,4-Dihydro-pyridinen	493
3.1.4.1.2.1. von 1-unsubstituierten 1,4-Dihydro-pyridinen	493
3.1.4.1.2.2. von 1-substituierten 1,4-Dihydro-pyridinen	497
3.1.4.1.2.3. von 1-Silyl-1,4-dihydro-pyridinen	499
3.1.4.1.3. von 2,5-Dihydro-pyridinen	500
3.1.4.2. von Tetrahydropyridinen	500
3.1.4.3. von Piperidinen	501
3.1.5. durch O- und S-Funktionalisierung	501
3.1.5.1. durch regioselektive O- bzw. S-Alkylierung	502
3.1.5.2. durch regioselektive O-Hetarylierung	505
3.1.5.3. durch O- bzw. S-Acylierung	506
3.1.5.4. durch O- bzw. S-Sulfonylierung	506
3.1.5.5. durch O-Silylierung	508
3.1.5.6. unter Substitution der Oxo-Funktionen	510
3.1.5.6.1. durch ein Halogen-Atom	510

3.1.5.6.2. durch eine Amino-Gruppe	512
3.1.5.7. durch Oxidation der Thiono-Gruppe	513
3.1.5.8. durch Ersatz einer Thiono-Gruppe durch H-Atom	514
3.1.5.9. durch Dehydrierung und O-Isomerisierung von 4-Aryl-3-cyan-2-oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-chinolinen bzw. 2-Oxo- 1,2,3,4-tetrahydro-pyridinen	514
3.1.6. durch Cycloreversion aus 2-Aza-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienen	514
3.2. aus 3-Nitro-pyridinen aus 3,5-Dinitro-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyridinen, Ketonen und Ammoniak	515
4. durch Ringtransformationen	516
4.1. durch Ringkontraktion	516
4.1.1. von n-gliedrigen Heterocyclen	516
4.1.1.1. von 9gliedrigen Heterocyclen	516
4.1.1.2. von 8gliedrigen Heterocyclen	516
4.1.1.2.1. von 2-Methoxy-azocinen	516
4.1.1.2.2. von 3-Aza-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen	517
4.1.1.2.3. von 1,2-Diazocinen	518
4.1.1.3. von 7gliedrigen Heterocyclen	518
4.1.1.3.1. von Azepinen	518
4.1.1.3.2. von 1,2-Diazepinen	519
4.1.1.3.3. von 1,2-Oxazepinen	520
4.2. durch Ringexpansion	520
4.2.1. von n-gliedrigen Heterocyclen	521
4.2.1.1. von 3gliedrigen Heterocyclen	521
4.2.1.1.1. von 2H-Azirinen	521
4.2.1.1.2. von Oxaziridinen	524
4.2.1.2. von 4gliedrigen Heterocyclen	524
4.2.1.3. von 5gliedrigen Heterocyclen	525
4.2.1.3.1. von Furanen, Dihydro- und Tetrahydrofuranen	525
4.2.1.3.2. von Pyrrolen	527
4.2.1.3.2.1. durch [4+2]-Cycloaddition	527
4.2.1.3.2.2. durch [2+1]-Cycloaddition	528
4.2.1.3.2.3. durch Isomerisierung	529
4.2.1.3.3. von 1,2-Oxazolen	530
4.2.1.3.4. von 1,3-Oxazolen	532
4.2.1.3.5. von 1,3-Thiazolen	539
4.2.1.3.6. von 4,5-Dihydro-pyrazolen	539
4.2.1.3.7. von 4,5-Dihydro-1H-1,2,3-triazolen	540
4.2.2. von n-gliedrigen Carbocyclen	540
4.2.2.1. von 3gliedrigen Carbocyclen	540
4.2.2.1.1. von (Benzylimino-methyl)-cyclopropanen	540
4.2.2.1.2. von 4gliedrigen Carbocyclen	541
4.2.2.1.3. von 5gliedrigen Carbocyclen	541
4.2.3. von 5,6gliedrigen Bicyclen (von 7,7a-Dihydro-3aH-<furo[2,3-e]-1,2-oxazinen>	542
5. unter Erhaltung des Ringsystems	543
5.1. unter Abspaltung von Substituenten (Austausch gegen ein H-Atom)	543
5.1.1. von heterofunktionellen Substituenten	543
5.1.1.1. am N-Atom des 6-Ringes	543
5.1.1.1.1. aus Pyridin-1-oxiden durch Desoxygenierung	543
5.1.1.1.1.1. durch Pyrolyse	544
5.1.1.1.1.2. mit Schwefel- bzw. Selen-Verbindungen	545
5.1.1.1.1.3. mit Stickstoff-Verbindungen	547
5.1.1.1.1.4. mit Phosphor-Verbindungen	547
5.1.1.1.1.5. mit Metall-Verbindungen	549
5.1.1.1.1.6. mit Metallen	553

5.1.1.1.1.7. durch katalytische Reduktion	555
5.1.1.1.1.8. mit organischen Verbindungen	556
5.1.1.1.1.9. durch enzymatische Reduktion	557
5.1.1.2. an Ring-C-Atomen	557
5.1.2. von carbofunktionellen Gruppen	560
5.1.2.1. am N-Atom des 6-Ringes	561
5.1.2.2. an Ring-C-Atomen	562
5.2. unter Einführung von Substituenten	565
5.2.1. von hetero-funktionellen Substituenten	565
5.2.1.1. am N-Atom des 6-Ringes	565
5.2.1.1.1. zu Pyridin-1-oxiden	565
5.2.1.1.2. zu Pyridin-1-imiden	566
5.2.1.1.3. zu 1-Nitro-pyridinium-Salzen	567
5.2.1.1.4. zu 1-Amino-pyridinium-Salzen	567
5.2.1.1.5. zu 1-Trialkylsilyl-pyridinium-Salzen	567
5.2.1.2. an C-Atomen des 6-Ringes (Substitution eines H-Atoms)	568
5.2.1.2.1. durch ein Halogen-Atom	568
5.2.1.2.2. durch eine Sauerstoff-Funktion	572
5.2.1.2.3. durch eine Schwefel-Funktion	575
5.2.1.2.4. durch eine Selen-Funktion	576
5.2.1.2.5. durch eine N-Funktion	577
5.2.2. von carbo-funktionelle Substituenten	580
5.2.2.1. am N-Atom des 6-Ringes	580
5.2.2.2. an C-Atomen des 6-Ringes (außer anellierte Pyridine)	581
5.2.2.2.1. durch Trihalogenmethylierung, Carboxylierung, Cyanierung bzw. Aminocarbonylierung	582
5.2.2.2.2. durch Dihalogenmethylierung, Dithiomethylierung und Acylierung	584
5.2.2.2.3. durch Hydroxyalkylierung (Emmert-Reaktion) und Sulfonyl- methylierung	586
5.2.2.2.4. durch Alkylierung, Arylierung bzw. Hetarylierung	588
5.2.3. von Metallen bzw. Metall gegen Metall	595
5.2.4. von Deuterium	602
5.3. durch Austausch von Substituenten	604
5.3.1. von hetero-funktionellen Gruppen	604
5.3.1.1. eines Halogen-Atoms	604
5.3.1.1.1. durch hetero-funktionelle Gruppen	604
5.3.1.1.1.1. durch ein anderes Halogen-Atom	604
5.3.1.1.1.2. durch eine Alkoxy- bzw. Aryloxy-Gruppe	606
5.3.1.1.1.3. durch eine Schwefel- bzw. Selen-Funktion	609
5.3.1.1.1.4. durch eine Amino- bzw. Hydrazino-Funktion	610
5.3.1.1.2. durch eine carbo-funktionelle Gruppe	611
5.3.1.1.3. durch ein Metall-Atom	622
5.3.1.2. von Sauerstoff-Funktionen	623
5.3.1.3. einer Amino- bzw. Nitro-Gruppe	625
5.3.1.4. von Schwefel-Funktionen	627
5.3.2. von carbo-funktionellen Gruppen	629
5.3.3. von Metall-Atomen	631
5.4. durch Umlagerung von Substituenten	633
5.4.1. von Substituenten am N-Atom	633
5.4.2. von Substituenten an C-Atomen	634
5.5. aus anellierten Pyridinen	635
5.5.1. aus Chinolizinium-Salzen mit sek. Aminen	636
5.5.2. aus 1,2,3-Triazolo[1,5-a]pyridinen mit Brom	636
5.5.3. aus 1,8-Naphthyridinen	636
5.5.4. aus Chinolinen, Isochinolinen durch oxidativen Abbau	637

5.6. aus N-funktionellen Pyridinium-Verbindungen	638
5.6.1. aus N-funktionalisierten Pyridinium-Salzen	639
5.6.1.1. aus NH-Pyridinium-Salzen	639
5.6.1.2. aus 1-Halogen-pyridinium-Verbindungen	640
5.6.1.3. aus 1-Acyloxy- bzw. 1-Sulfonyloxy-pyridinium-Salzen	641
5.6.1.4. aus 1-Alkoxy-pyridinium-Salzen	642
5.6.1.5. aus 1-Aryloxy-pyridinium-Salzen	644
5.6.1.6. aus 1-Amino-pyridinium-Salzen	644
5.6.2. aus Pyridin-1-oxiden	644
5.6.2.1. Seitenketten-Substitution und Kern-Substitution	645
5.6.2.1.1. Halogenierung	645
5.6.2.1.2. Acetoxylierung	646
5.6.2.2. Substitution eines H-Atoms des Pyridin-Ringes	647
5.6.2.2.1. durch eine hetero-funktionelle Gruppe	647
5.6.2.2.2. durch eine carbo-funktionelle Gruppe	651
5.6.2.3. Substitution einer Nitro-Gruppe	656
5.6.2.4. Substitution einer Carboxy-Gruppe	656
5.7. durch Umwandlung von Substituenten des Pyridin-Ringes	659
5.7.1. Metallierung bzw. Ummetallierung	659
5.7.2. Oxidation	660
5.7.2.1. ohne Ringöffnung	660
5.7.2.2. unter Ringöffnung	661
5.7.3. spezielle Umsetzungen	662
B. Umwandlung	663
1. Oxidationsreaktionen	669
1.1. unter Ringerhalt	670
1.2. unter Ringspaltung	670
2. Reduktionsreaktionen	670
2.1. unter Ringerhalt	671
2.1.1. mit komplexen Metallhydriden	671
2.1.2. katalytische Hydrierung	672
2.1.3. elektrochemische Reduktion	673
2.1.4. mit Metallen	673
2.1.5. mit Natriumdithionit	674
2.2. unter Ringöffnung	674
3. Ringtransformationen	675
3.1. Ringerweiterung zu 7gliedrigen Heterocyclen	675
3.2. Photoisomerisierung	676
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	678
4.1. Additionsreaktionen	678
4.2. Cycloadditionsreaktionen	680
4.2.1. [2+2]-Cycloadditionen	680
4.2.2. [4+2]-Cycloadditionen	681
4.2.3. [4+4]-Cycloaddition	682
4.2.4. 1,3-dipolare Cycloadditionen	682
4.2.5. Claisen-Umlagerung	683
4.3. cyclisierende Additionen	683
5. Metallierungs- und Protonierungs-Reaktionen	684
6. Kondensationsreaktionen	684
6.1. Reaktionen von hetero-funktionellen Gruppen	684
6.1.1. Kondensation zu Naphthyridinen	684
6.1.2. 1,2,4-Triazolo[4,3-a]pyridine	684
6.2. Reaktionen von carbo-funktionellen Gruppen	685
6.2.1. Pyridinio[1,2-a]pyrazinium-Verbindungen	685
6.2.2. Chinolizinium-Verbindungen	685

6.2.3. Benzo[b]chinolizinium-Salze (Acridizinium-Verbindungen)	686
6.2.4. 4-Alkyliden-1,4-dihydro-pyridine	686
6.3. substituierende Kondensationen	686
Thiopyrylium-Salze (Thiinium-Salze)	687
(bearbeitet von W. Dölling u. W. Schroth)	
A. Herstellung	691
1. durch Ringschlußreaktionen	693
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	693
1.1.1. aus acyclischen X- und C-Verbindungen	693
1.1.1.1. $[X+C_3]$ -Ringsynthesen	693
1.1.1.1.1. aus 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen und Schwefelübertragungs-Reagenzien	693
1.1.1.2. $[X+C+C_4]$ -Ringsynthesen	700
1.1.1.3. $[X+C_2+C_3]$ -Ringsynthesen	700
1.1.1.3.1. aus (3-Chlor-2-propenyliden)-ammonium-Salzen	700
1.1.1.4. $[X+C_2+C+C_2]$ -Ringsynthesen	702
1.1.2. aus acyclischen XC- und C-Verbindungen	703
1.1.2.1. $[XC_3]$ -Ringsynthesen	704
1.1.2.1.1. aus 4-Acyl-1-mercapto-1,3-butadienen	704
1.1.2.2. $[XC_4+C]$ -Ringsynthesen	705
1.1.2.3. $[XC_3+C_2]$ -Ringsynthesen	706
1.1.2.4. $[XC_2+C_3]$ -Ringsynthesen	707
1.1.2.4.1. aus 1,3-Dioxo-alkanen und 2- bzw. 3-Mercapto-thiophen	707
1.1.2.4.2. aus 1,3-Dioxo-alkanen und Thiocarbonsäure-amiden	707
1.1.2.4.3. aus (3-Chlor-2-propenyliden)-ammonium-Salzen und Thioacetamiden	708
1.1.2.5. $[XC+C_4]$ -Ringsynthesen	709
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	710
2.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	710
2.1.1. aus 2-Oxo-2H- bzw. 4-Oxo-4H-pyranen	710
2.1.2. aus Pyrylium-Salzen	710
2.1.3. aus 2H- bzw. 4H-Pyranen	714
3. durch Aromatisierung des 6gliedrigen Heterocyclus	714
3.1. durch reduktive Umwandlung	715
3.1.1. von 2-Oxo-2H-thiopyranen	715
3.1.2. von 4-Oxo-4H-thiopyranen	715
3.1.3. von 3,5-Dioxo-thianen	717
3.2. durch Eliminierung (Funktionalisierung)	718
3.2.1. aus 4-Oxo-4H-thiopyranen	718
3.2.2. aus 2,6-Diphenyl-4-oxo-thianen	719
3.3. durch Isomerisierung	720
3.4. durch Dehydrierung	720
3.4.1. von 2H-Thiopyranen	720
3.4.2. von 4H-Thiopyranen	725
3.5. durch O-Alkylierung von 4-Oxo-4H-thiopyranen	727
3.6. durch S-Alkylierung	727
3.6.1. von 2-Thiono-2H-thiopyranen	727
3.6.2. von 4-Thiono-4H-thiopyranen	728
3.7. durch O-Funktionalisierung und Substitution	729
4. durch Ringtransformationen	730
4.1. durch Ringkontraktion	730
4.2. durch Ringexpansion (aus Thiophenen)	730
5. unter Erhaltung des Ringsystems	731
5.1. durch Abspaltung von Substituenten (Austausch gegen ein H-Atom)	731
5.2. durch Einführung von Substituenten (Austausch eines H-Atoms)	731

5.2.1. mit hetero-funktionellen Nukleophilen	732
5.2.2. mit carbo-funktionellen Nukleophilen	732
5.3. durch Austausch von Substituenten	733
5.3.1. mit hetero-funktionellen Nukleophilen	734
5.3.2. mit carbo-funktionellen Nukleophilen	734
5.4. durch Umlagerung von Substituenten	735
5.5. durch Umwandlung von Substituenten	735
B. Umwandlung	738
1. Oxidationsreaktionen	738
1.1. unter Ringerhalt	739
1.2. unter Ringöffnung	740
1.3. unter Ringkontraktion	740
2. Reduktionsreaktionen	740
2.1. unter Ringerhalt	740
2.2. unter Ringöffnung	742
3. Ringtransformationen	742
3.1. mit hetero-funktionellen Nukleophilen	742
3.2. mit carbo-funktionellen Nukleophilen	743
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	745
4.1. mit hetero-funktionellen Gruppen	747
4.1.1. unter Ringerhalt	747
4.1.2. unter Ringöffnung	748
4.2. mit carbo-funktionellen Gruppen	749
4.2.1. unter Ringerhalt	749
5. Metallierungsreaktionen	751
6. Kondensationsreaktionen	751
Pyrylium-Salze	755
A. Herstellung	767
(bearbeitet von W. Schroth u. A. Balaban)	
1. durch Ringschlußreaktionen	769
1.1. Aufbau des 6gliedrigen Heterocyclus	769
1.1.1. aus acyclischen X- und C-Verbindungen	769
1.1.1.1. $[X+C_5]$ -Ringsynthesen	769
1.1.1.1.1. aus 1-heterofunktionell substituierten 5-Aryl-2,4-pentadiensäure-	
nitrilen	770
1.1.1.1.2. aus 1,5-Dichlor-pentamethinium-Salzen	771
1.1.2. aus acyclischen XC- und C-Verbindungen	772
1.1.2.1. $[XC_5]$ -Ringsynthesen	772
1.1.2.1.1. aus 1,5-Dioxo-2-penten	773
1.1.2.1.2. aus 1,5-Dioxo-pentanen	776
1.1.2.1.2.1. durch spontane Dehydro-Cyclisierung	777
1.1.2.1.2.2. mit Carbenium-Salzen	778
1.1.2.1.2.3. mit oxidierenden Metall-Salzen	783
1.1.2.1.3. aus 1-Chlor-5-oxo-1,3-pentadienen	784
1.1.2.1.4. aus 1-Dialkylamino-5-oxo-1,3-pentadienen	787
1.1.2.1.4.1. auf Basis von 1-Chlor-3-oxo-1-alkenen	787
1.1.2.1.4.2. auf Basis von 1,1-Dichlor-5-oxo-1,3-pentadienen und	
sek. Aminen	793
1.1.2.1.5. aus 5-Oxo-2-alkensäure-nitrilen	794
1.1.2.1.6. aus 1-Aryl-5-oxo-3-penten-1-inen	795
1.1.2.1.7. aus 5-Oxo-1,3-alkadienen	795
1.1.2.2. $[(X)C_4+C(X)]$ -Ringsynthesen	796
1.1.2.2.1. $[(O)CCC+C(O)]$ -Komponenten-Reaktion	797
1.1.2.2.1.1. aus 1-Oxo-2-butenen bzw. 4-Oxo-1-butenen und	
Carbonsäure-Derivaten	797

1.1.2.2.1.2. aus 1-Oxo-2-butenen und Alkanalen oder Acetalen	805
1.1.2.2.2. [(O)C+CCC+C(O)]-Komponenten-Reaktion	806
1.1.2.2.1. aus Propenen und Carbonsäure-Derivaten	806
1.1.2.2.3. [(O)C+CC+CC(O)]-Komponenten-Reaktion	815
1.1.2.2.3.1. aus Methyl(en)-ketonen und Carbonsäure-Derivaten	815
1.1.2.2.3.2. aus Methyl(en)-ketonen und Aldehyden bzw. Aldehyd- Äquivalenten (Dehydro-cyclisierung)	822
1.1.2.2.3.3. aus Alkinen und Carbonsäure-Derivaten	823
1.1.2.3. [(X)C ₂ +C ₃ (X)]-Ringsynthesen	825
1.1.2.3.1. [CCC(O)+(O)CC]-Komponenten-Reaktion	825
1.1.2.3.1.1. aus 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen und Methyl(en)-ketonen	826
1.1.2.3.1.1.1. Cyclokondensation mit 1,3-Diketonen	827
1.1.2.3.1.1.2. mit 3-Oxo-aldehyden	831
1.1.2.3.1.1.3. mit Synthese-Äquivalenten von 1,3-Dicarbonyl- Verbindungen (O,O-Acetalen, Enol-ethern)	834
1.1.2.3.1.2. aus 3-Oxo-aldehyden und Malonsäure-nitril-Derivaten	838
1.1.2.3.1.3. aus 1-Chlor-3-oxo-1-alkenen und Methyl(en)-ketonen	838
1.1.2.3.1.3.1. mit 1-Chlor-3-oxo-1-alkenen	839
1.1.2.3.1.3.2. mit 3-Chlor-2-alkenen	841
1.1.2.3.1.4. aus 1-Chlor-3-oxo-alkanen und En-aminen	845
1.1.2.3.1.5. aus 1-Chlor-3-oxo-1-alkenen und Keten-S,N-acetalen	847
1.1.2.3.1.6. aus 1-Chlor-3-oxo-1-alkenen mit Alkinen	847
1.1.2.3.1.7. aus α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen und Methyl(en)-ketonen (Dehydro-cyclisierung)	848
1.1.2.3.1.7.1. zu 2,4,6-Triaryl-pyrylium-Salzen	854
1.1.2.3.1.7.2. zu Pyrylium-Salzen mit ungesättigten Substituenten	863
1.1.2.3.1.7.3. zu Pyrylium-Salzen mit Alkyl-Gruppen	864
1.1.2.3.1.7.4. zu Pyrylium-Salzen mit Acyl-Gruppen	865
1.1.2.3.1.7.5. zu bi- und polycyclischen Pyrylium-Salzen	867
1.1.2.3.1.8. aus Derivaten von α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen und Methyl(en)-ketonen	870
1.1.2.3.1.9. aus α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen und Alkinen (Dehydro-cyclisierung)	871
1.1.2.3.2. [(O)CC+C+CC(O)]-Komponenten-Reaktion	871
1.1.2.3.2.1. aus Methyl(en)-ketonen und Orthoameisensäure- trialkylestern	872
1.1.2.3.2.2. aus Methyl(en)-ketonen und Aldehyden	875
1.1.2.3.2.3. aus Methyl(en)-ketonen und Aldehyd-Derivaten	877
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	885
2.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	885
2.2. eines 6gliedrigen Carbocyclus	885
3. durch Aromatisierung	886
3.1. durch reduktive Umwandlung	887
3.2. durch Funktionalisierung/Eliminierung	888
3.2.1. mit Organo-lithium- bzw. Organo-magnesium-Verbindungen	888
3.2.2. mit speziellen Organo-metall-Verbindungen	890
3.2.3. mit CH-aciden-Reagenzien	891
3.3. durch Isomerisierung	892
3.4. durch dehydrierende Umwandlung (bzw. oxidative Umwandlung)	892
3.4.1. durch Hydrid-Abstraktion aus 4H-Pyranen	893
3.4.2. durch Elektronen-Transfer aus 4,4'-Bi-4H-pyranylidenen	895
3.4.3. durch Desalkylierung	896
3.5. durch funktionelle Umwandlung	897
3.5.1. von x-Oxo- bzw. x-Thiono-xH-pyranen	898
3.5.1.1. mit Protonensäuren	899
3.5.1.2. mit Acylierungsmitteln	900

3.5.1.3. mit Alkylierungsmitteln	902
3.5.1.4. mit Silylierungsmitteln	907
3.5.1.5. mit Halogen-Transfer-Reagenzien	907
3.5.1.6. mit aktivierten Isocyanaten	909
3.5.2. von x-Alkyliden-xH-pyranen	910
4. durch Ringtransformationen	911
5. unter Erhaltung des Ringsystems	911
5.1. durch Abspaltung von Substituenten	911
5.1.1. von hetero-funktionellen Substituenten	911
5.1.2. von carbo-funktionellen Substituenten	912
5.2. durch Einführung von Substituenten	912
5.2.1. von hetero-funktionellen Gruppen	913
5.2.1.1. am Hetero-Atom des Sechsrings	913
5.2.1.2. an den C-Atomen des Sechsrings	913
5.2.1.2.1. mit nukleophilen Reagenzien	913
5.2.1.2.1.1. mit Trialkylphosphiten	913
5.2.1.2.1.2. mit Triorgano-phosphanen	915
5.2.1.2.2. mit elektrophilen Reagenzien	915
5.2.1.2.2.1. Donor-aktivierte Pyrylium-Salze	915
5.2.1.2.2.2. 2,4,6-Triaryl-pyrylium-Salze über 1,5-Dioxo-1,3,5-triaryl-2-pentene	916
5.2.2. von carbo-funktionellen Gruppen	917
5.2.2.1. am Hetero-Atom des Sechsrings	917
5.2.2.2. an den C-Atomen des Sechsrings	917
5.2.2.2.1. mit nukleophilen Reagenzien	917
5.2.2.2.1.1. mit Metallcyaniden	917
5.2.2.2.1.2. mit metall-organischen Reagenzien	918
5.2.2.2.1.3. mit Trialkylphosphiten/Carbonyl-Verbindungen (PO-aktivierte Carbonyl-Olefinierung)	921
5.2.2.2.1.4. mit Triorganophosphanen/Carbonyl-Verbindungen (Carbonyl-Olefinierung)	922
5.2.2.2.1.5. mit Triorganophosphanen/2,6-Diaryl-pyrylium-Salzen (Selbstreaktion)	924
5.2.2.2.1.6. mit Diazo-alkanen	925
5.2.2.2.1.7. mit CH-aciden Verbindungen	928
5.2.2.2.1.8. mit Elektronen-reichen Arenen bzw. Hetarenen	930
5.2.2.2.2. mit elektrophilen Reagenzien	934
5.2.2.2.2.1. Donor-aktivierte Pyrylium-Salze	934
5.2.2.2.2.2. 2,4,6-Triaryl-pyrylium-Salze über 1,5-Dioxo-1,3,5-triaryl-2-pentene	935
5.3. durch Austausch von Substituenten	939
5.3.1. von hetero-funktionellen Substituenten	939
5.3.1.1. am Hetero-Atom des Sechsrings	939
5.3.1.2. an den C-Atomen des Sechsrings	939
5.3.1.2.1. des Chlor-Atoms	940
5.3.1.2.1.1. mit hetero-nukleophilen Reagenzien	940
5.3.1.2.1.2. mit carbo-funktionellen Reagenzien	941
5.3.1.2.2. von Alkoxy- bzw. Alkylthio-Gruppen	946
5.3.1.2.2.1. mit hetero-nukleophilen Reagenzien	947
5.3.1.2.2.2. mit carbo-nukleophilen Reagenzien	950
5.3.2. von carbo-funktionellen Substituenten	953
5.3.2.1. am Hetero-Atom des Sechsrings	953
5.3.2.2. an den C-Atomen des Sechsrings	953
5.4. durch Umlagerung von Substituenten	953
5.5. durch Umwandlung von lateralen Substituenten	955
5.5.1. von funktionalisierten 2- und 4-(1-Alkenyl)-pyrylium-Salzen	955

5.5.1.1. mit hetero-nukleophilen Reagenzien	955
5.5.1.2. mit carbo-nukleophilen Reagenzien	960
5.5.2. von Methyl- bzw. Alkyl-Gruppen	963
5.5.3. von Aryl-Gruppen	963
B. Umwandlung	964
(bearbeitet von W. Dölling u. W. Schroth)	
1. Oxidationsreaktionen	965
2. Reduktionsreaktionen	965
2.1. unter Ringerhalt	965
2.1.1. mit komplexen Metallhydriden	965
2.1.2. durch katalytische Hydrierung	966
2.1.3. mit Metallen	966
2.1.4. durch elektrochemische Reduktion	967
2.2. unter Ringöffnung	967
3. Ringtransformationen	967
3.1. unter Erhaltung der Ringgröße	969
3.1.1. zu 6gliedrigen Heterocyclen	969
3.1.1.1. zu 2H- bzw. 4H-Pyranen	969
3.1.1.2. zu Thiopyrylium-Salzen	972
3.1.1.3. zu Pyridinen	972
3.1.1.4. zu Phosphorinen	977
3.1.2. zu 6gliedrigen Carbocyclen	978
3.1.2.1. mit einem C-Atom der Seitenkette	978
3.1.2.2. mit einem C-Atom des Reagenzes	979
3.1.2.2.1. unter C ₁ -Übertragung	979
3.1.2.2.2. unter C ₂ -Übertragung	980
3.2. unter Veränderung der Ringgröße	982
3.2.1. zu 5gliedrigen Ringsystemen	982
3.2.1.1. zu 5gliedrigen Heterocyclen	982
3.2.1.1.1. zu Furanen	982
3.2.1.1.2. zu 1,2-Oxazolen bzw. Pyrazolen	983
3.2.1.1.3. zu Pyrazolen	983
3.2.1.2. zu 5gliedrigen Carbocyclen	985
3.2.2. zu 7gliedrigen Ringsystemen	985
3.2.2.1. zu 7gliedrigen Heterocyclen	985
3.2.2.1.1. zu Oxepinen	985
3.2.2.1.2. zu 1,3-Oxepinen	985
3.2.2.1.3. zu 1,2-Diazepinen	986
3.2.2.2. zu 7gliedrigen Carbocyclen	986
3.2.2.2.1. zu Azulenen	986
4. Additions- und Cycloadditions-Reaktionen	987
4.1. Additionsreaktionen (außer Hydrid-Addition)	987
4.1.1. mit hetero-funktionellen Reagenzien	987
4.1.1.1. mit O-funktionellen Verbindungen	987
4.1.1.2. mit S-funktionellen Verbindungen	987
4.1.1.3. mit N-funktionellen Verbindungen	988
4.1.1.4. mit P-funktionellen Verbindungen	988
4.1.2. mit carbo-funktionellen Reagenzien	989
4.1.2.1. mit Metallcyaniden	989
4.1.2.2. mit Lithium- bzw. Magnesium-organischen Verbindungen	990
4.2. Cycloadditionsreaktionen	990
5. Metallierungsreaktionen	991
6. Deprotonierungs- und Kondensations-Reaktionen	991
6.1. zu Alkyliden-pyranen	991
7. Reaktionen an lateralen Substituenten des Pyrylium-Systems	992
7.1. an (1-Alkenyl-Gruppen)	992

7.2. an Alkyl-Gruppen	992
7.2.1. mit Deuterium Übertragen	993
7.2.2. mit hetero-elektrophilen Reagenzien	993
7.2.3. mit carbo-elektrophilen Reagenzien	995
7.2.3.1. mit Aldehyden bzw. Aldehyd-Derivaten	995
7.2.3.2. mit 2-Oxo-2H- bzw. 4-Oxo-4H-pyranen	996
7.2.3.3. mit Carbonsäure-Derivaten	997
7.3. an Aryl-Gruppen	1004
8. Anionen-Austausch	1004
Bibliographie	1005
I. Xanthylium-Salze (Dibenzo[b;e]pyrylium-Salze)	1005
II. 9-Oxo-9H-xanthene (9-Oxo-9H-<dibenzo[b;e]pyrane>)	1005
III. Dibenzo[b;d]pyrylium-Salze	1005
IV. Thioxanthylium-Salze (Dibenzo[b;e]thiopyrylium-Salze)	1005
V. Dibenzo[b;d]thiopyrylium-Salze	1006
VI. Acridine (Dibenzo[b;e]pyridine)	1006
VII. Dibenzo[b;d]pyridine (Phenanthridine)	1007
VIII. (3.3.3)Cyclazine (Pyrido[2,1,6-d,e]chinolizine)	1008
IX. Benzo[a]chinolizinium-Salze	1008
X. Benzo[c]chinolizinium-Salze	1009
XI. Pyridine	1009
XII. Thiopyrylium-Salze	1012
XIII. Pyrylium-Salze	1013