

Hydrierende Spaltung phenolischer und enolischer Perfluoroalkansulfonate

L. R. SUBRAMANIAN*

Institut für Organische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Germany

A. GARCIA MARTINEZ*, A. HERRERA FERNANDEZ, R. MARTINEZ ALVAREZ

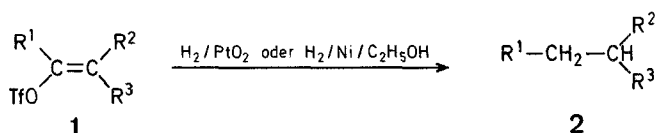
Departamento de Química Orgánica, Universidad Complutense, E-Madrid, Spain

Infolge der stark elektronen-ziehenden Eigenschaften haben sich Perfluoroalkan-sulfonate als sehr nützliche Abgangsgruppen, insbesondere zur Erzeugung von Vinyl-kationen, erwiesen¹. Anwendungsmöglichkeiten dieser Gruppe in der präparativen organischen Chemie sind untersucht und zusammengefaßt worden². Im Rahmen unserer Arbeiten über weitere präparative Anwendungen der Perfluoroalkan-sulfonat-Gruppen in der organischen Chemie³ haben wir ein neues Verfahren für die Reduktion der Carbonyl- zur Methylen-Gruppe und die reduktive Entfernung phenolischer Hydroxy-Gruppen entwickelt. Eine neuere Mitteilung⁴ über die Hydrogenolyse von Enol-triflaten veranlaßt uns, über einige schon vor längerer Zeit ausgeführte, aber bisher nur kurz erwähnte^{2,5} Versuche zur katalytischen Reduktion von Vinyl- und Aryl-perfluoroalkansulfonaten zu berichten.

Die Reduktion der Carbonyl- zur Methylen-Gruppe stellt eine wichtige und intensiv untersuchte Reaktion der organischen Chemie dar⁶. Von den beschriebenen Reduktionsver-

fahren ist jedoch keine allgemein anwendbar, da sie bei sterisch gehinderten oder umlagerungsfreudigen Substraten häufig versagen^{6,7}.

Wir haben gefunden, daß die Hydrogenolyse von Vinyl-triflaten (**1**) unter milden Bedingungen in praktisch quantitativen Ausbeuten zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen (**2**) führt. Als Katalysator dient Raney-Nickel; bei sterisch gehinderten, nicht konjugierten Doppelbindungen ist Platindioxid nach Adams zu verwenden. In allen Fällen genügt eine geringe Menge Katalysator, ~ 2 Gewichtsprozent des zu reduzierenden Triflats.



Die Ausgangstriflate **1a-f** (Tabelle 1) wurden durch Behandlung der entsprechenden Ketone mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid in guten Ausbeuten hergestellt⁸.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit authentischen Proben^{9,10}. Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß keine Umlagerung bzw. Olefinierung auftritt. Wie die Reduktion von Homocamphenyl-triflaten (**1d**) zeigt, ist unser Verfahren außerdem unempfindlich gegen sterische Hinderung.

Die Entfernung einer phenolischen Hydroxy-Gruppe ist ein bei der Synthese von Naturstoffen weit verbreiteter Reaktionsschritt. Obwohl eine Reihe von Methoden zur Verfügung steht, ist diese Reaktion nicht problemlos durchzuführen. Sulfonsäure-ester aliphatischer Alkohole können mit Lithium-alanat zum Kohlenwasserstoff reduziert werden. Die Reaktion führt bei Aryl-estern statt zu dem erhofften Kohlenwasserstoff zum Phenol oder zu unerwünschten schwefel-haltigen Nebenprodukten^{11,12,13}. Nur unter extremen Bedingungen (Erhitzen des Phenols in Gegenwart von Lithium-alanat bis auf 350°C) sind entsprechende Kohlenwasserstoffe direkt aus dem Phenol erhalten worden¹⁴. Einige andere Methoden¹⁵⁻¹⁸ basieren auf der katalytischen Hydrierung von Phenol-O-Derivaten.

Wir berichten hier über eine einfache Methode zur Entfernung phenolischer OH-Gruppen über ihre Nonafluorobutansulfonsäure-ester (Nonaflate). Die Aryl-nonaflate **5a-i** (Tabelle 2) sind sehr leicht und in guter Ausbeute durch Reaktion eines Phenols (**3**) mit Nonafluorobutansulfonyl-fluorid (**4**) in Gegenwart von Triethylamin in Ether erhältlich (Methode A, Tabelle 2). Die Nonaflate der heterocyclischen Reihen (**5j, k, l**) werden über ihre Natriumsalze in Dimethoxyethan hergestellt (Methode B, Tabelle 1). Die letztere Methode ist auch zu empfehlen, wenn das Substrat in

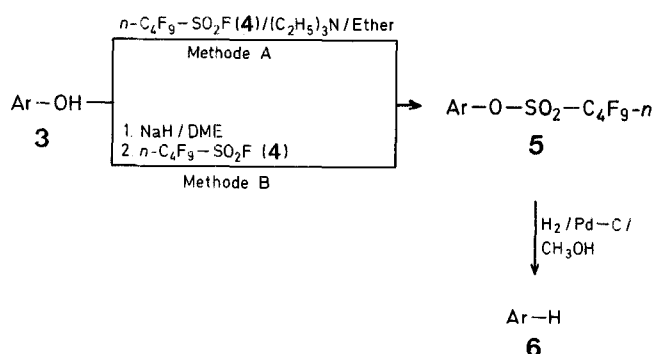
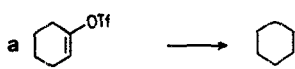
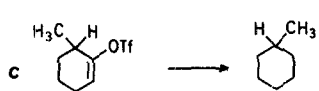
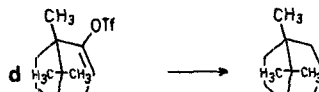
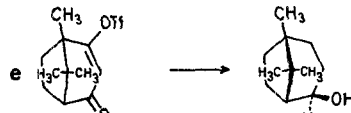
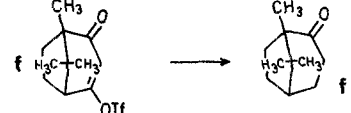
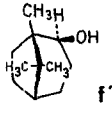


Tabelle 1. Hydrogenolyse von Vinyl-triflaten (1) zu Alkanen (2)

Reaktion 1 → 2 ^a	Katalysator	Ausbeute ^b F [°C] bzw. M.S. [m/e (rel. Int. %)]	M.S. [m/e (rel. Int. %)]	
			gefunden	Lit. Daten
a 	Raney-Ni W-2	63 ^c	84(92), 69(33), 56(100), 55(32), 43(11), 42(54), 41(53)	identisch mit gefundenen Werten
b 	PtO ₂	81 ^c	98(64), 83(100), 82(19), 70(23), 69(25), 56(37), 55(75), 43(6), 42(22), 41(32)	identisch mit gefundenen Werten
c 	Raney-Ni W-2	71 ^c		
d 	PtO ₂	89	161–162°	163–164° ⁹
e 	Raney-Ni W-2	91	205–206°	207–208° ¹⁰
f 	Raney-Ni W-2	81 ^d	191–192°	191–192° ¹⁰
f' 			233–234°	235° ¹⁰

^a Alle Produkte wurden mittels G.L.C./M.S. durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

^b Ausbeute an isoliertem Produkt. Ausbeute nach G.L.C. Bestimmung: $\geq 95\%$.

^c Ausbeute an Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels.

Die niedrige Ausbeute an Cyclohexan ist auf die Flüchtigkeit zurückzuführen.

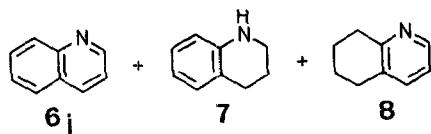
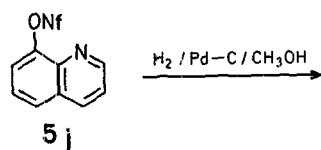
^d Ausbeute an Gemisch **2f** + **2f'**, das nach G.L.C. aus 72% **2f** und 28% **2f'** besteht. Die beiden Produkte wurden durch präparative G.L.C. getrennt.

Ether schlecht löslich ist. Alle Nonaflate **5a–i** werden bei Raumtemperatur in Methanol als Lösungsmittel über Palladium/Kohle als Katalysator hydrogenolytisch zu den Arenen bzw. Heterocyclen **6** desulfonyloxyliert (Tabelle 3).

Die Hydrogenolyse des Chinolin-8-yl-nonaflats (**5j**) stellt eine Ausnahme dar. Nach Beendigung der Hydrierung (wobei die berechnete Menge Wasserstoff adsorbiert wurde) wurde das Reaktionsgemisch nach Aufarbeitung gas-chromatographisch untersucht. Neben Chinolin (**6j**; 78%) wurde 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**7**; 22%) gefunden. In einem anderen Versuch zur Hydrierung von **5j** mit der doppelten Menge Katalysator und einer längeren Reaktionszeit

wurde neben Chinolin (**6j**; 36%) und 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**7**; 48%) auch 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin (**8**; 16%) gefunden. Die Produkte wurden mittels M.S.-G.L.C. identifiziert und mit Literaturdaten¹⁹ verglichen. Diese Ergebnisse für die Hydrierung von **5j** sind zu erwarten, da sich Chinolin am heterocyclischen Ring leicht hydrieren läßt²⁰.

Führt man die Reduktion in Gegenwart einer Base wie z. B. Triethylamin durch, welche die freierwerdende Säure bindet, so ist die reduktive Spaltung der Nonaflate sogar in wenigen Minuten beendet. Die katalytische Hydrierung ist auch in Wasser als Lösungsmittel möglich, wobei jedoch zur schnelleren Entfernung der Nonaflat-Gruppe die Anwesenheit der Base notwendig ist.



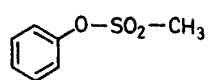
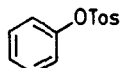
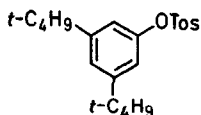
Im Vergleich zu Aryl-nonaflaten **5a–i** sind Aryl-mesylate in Methanol nur in Gegenwart von Basen²¹ reduzierbar. Bei Abwesenheit von Basen verläuft die Umwandlung von Phenyl-mesylat (**9**) zu Benzol in Methanol als Lösungsmittel in der ersten Stunde der Hydrierung nur zu 20% im Vergleich zu Phenyl-nonaflat (**5a**). Phenyl-tosylat (**10a**) ist sogar noch weniger reaktiv, während die Hydrierung von Phenyl-nonaflat (**5a**) in 30 Minuten quantitativ Benzol ergibt (Tabelle 2).

Tabelle 2. Hergestellte Aryl- und Heteroaryl-Monaflate (5)

Ar	Me- thode	Aus- beute ^a [%]	Kp/torr bzw. F [°C]	Summenformel ^b bzw. Lit. Daten	I.R. [Film] [cm ⁻¹] <i>v</i> _{SO, SO₂, CF}	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) δ [ppm]
a 	A	92	Kp: 99°/12	Kp: 100–101°/15 ²⁸	1440, 1255, 1215, 1155	7.3–7.5 (m)
b 	A	93	Kp: 112°/13	Kp: 100–111°/15 ²⁸	1445, 1240, 1215, 1155	2.38 (s, 3H, CH ₃); 7.25 (m, 4H _{arom})
c 	A	80	Kp: 106–108°/10	C ₁₁ H ₇ F ₉ O ₃ S (390.2)	1440, 1250, 1215, 1155	2.35 (s, 3H, CH ₃); 7.3 (m, 4H _{arom})
d 	A	80	Kp: 125–126°/10	C ₁₁ H ₇ F ₉ O ₄ S (406.2)	1430, 1250, 1215, 1155	3.8 (s, 3H, OCH ₃); 7.28 (m, 4H _{arom})
e 	A	92	Kp: 127–128°/11	C ₁₃ H ₁₁ F ₉ O ₃ S (418.3)	1430, 1245, 1205, 1145	1.22 [d, 6H, CH(CH ₃) ₂ , J = 7 Hz]; 2.98 [sept, 1H, CH(CH ₃) ₂ , J = 7 Hz]; 7.28 (br. s, 4H _{arom})
f 	A	91	Kp: 120–121°/13	C ₁₀ H ₄ ClF ₉ O ₃ S (410.6)	1430, 1240, 1205, 1142	7.1–7.55 (m)
g 	A	92	Kp: 153–155°/13	C ₁₈ H ₂₁ F ₉ O ₃ S (488.4)	1430, 1245, 1205, 1145	1.38 [br. s, 18H, C(CH ₃) ₃]; 7.15 (m, 2H _{arom}); 7.48 (m, 1H _{arom})
h 	A	85	Kp: 99°/0.2°	C ₁₄ H ₇ F ₉ O ₃ S (426.3)	1430, 1245, 1205, 1150	7.35–8.20 (m)
i 	A	93	Kp: 96°/0.5	Kp: 128–129°/2	1450, 1240, 1205, 1150	7.15–7.9 (m)
j 	B	75	F: 88° (Ethanol/H ₂ O)	C ₁₃ H ₆ F ₉ NO ₃ S (427.2)	1420, 1240, 1195, 1140 ^d	7.40–8.35 (m, 5H _{arom}); 9.0–9.2 (m, 1H _{arom})
k 	B	70	F: 61–62°	C ₁₄ H ₈ F ₉ NO ₃ S (441.3)	1440, 1240, 1200, 1140 ^d	2.74 (br. s, 3H, CH ₃); 7.05 (br. s, 1H _{arom}); 7.5–8.07 (m, 4H _{arom})
l 	B	65	F: 96° (Ethanol)	C ₁₄ H ₇ F ₉ O ₅ S (458.3)	1440, 1240, 1200, 1140 ^d	2.44 (br. s, 3H, CH ₃); 6.33 (br. q, 1H, =CH); 7.16–7.3 (m, 3H _{arom})

^a Ausbeute an isoliertem Produkt.^b Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C ± 0.33; H ± 0.08; N – 0.10 (Ausnahmen: **5f**, C – 0.55; **5g**, C + 0.53).^c Nach der Destillation erhielt man einen Feststoff, F = 46–48 °C.^d Gemessen in Nujol.

Tabelle 3 zeigt, daß Aryl-nonaflate im Vergleich zu Tosylaten die besseren Ausbeuten an reduzierten Produkten liefern. Sterische Hinderung spielt eine Rolle bei 2,4-Di-*t*-butylphenyl-nonaflat (**5g**); die Hydrogenolyse verläuft langsam. Bei Anwesenheit von anderen reduzierbaren Gruppen wie der Chloro- und Nitro-Gruppen erhält man Produktgemische von Benzol und Chlorobenzol bzw. Anilin.

**9****10 a****10 g**

Zusätzlich wurde die reduktive Spaltung von Nonaflat-Gruppen in Aryl-nonaflat (5) mit anderen Reagenzien untersucht. Reduktion mit Natriumborhydrid²², Hydrazin/Palladium auf Kohle²³, Red-al²⁴, Raney-Ni²³ und Lithiumtriethylborhydrid²⁵ ergaben die Kohlenwasserstoffe überhaupt nicht oder nur in geringen Mengen. Mit Triethylsilan/Palladium auf Kohle²⁶ entstanden die Kohlenwasserstoffe in mäßigen Ausbeuten. Die Reduktion mit Polymethylhydrosilan/Palladium auf Kohle²⁷ in Ethanol/Triethylamin verlief zwar zufriedenstellend, doch war die Isolierung der Produkte wegen der Bildung eines Gels schwierig.

Unsere Arbeiten haben gezeigt, daß die katalytische Hydrogenolyse der enolischen und phenolischen Perfluoroalkansulfonate eine gute Ergänzung der bisher bekannten Mög-

lichkeiten zur Reduktion der Carbonyl- zur Methylen-Gruppe und zur Entfernung von phenolischen Hydroxy-Gruppen darstellt³¹.

Tabelle 3. Katalytische Reduktion von Arylsulfonsäure-estern (5) zu Arenen (6) mit H₂/Pd-C

Sub- strat	Lösungs- mittel	Produkt(e)	Aus- beu- te ^{a, b} [%]	Kp/torr ^c bzw. F [°C]	
				gefunden	Lit.- Werte
5a	CH ₃ OH	Benzol	88	Kp: 79–82°/760	Kp: 80.1° ²⁹
	H ₂ O/ TEA	Benzol	(~100)		
10a	CH ₃ OH/ TEA	— ^d			
5b	CH ₃ OH	Toluol	(~100)	Kp: 108–111°/84	Kp: 110.6°/760 ²⁹
5c	CH ₃ OH	Toluol	(~100)		
5d	CH ₃ OH	Cumol	85	Kp: 150–155°/760	Kp: 152.4°/760 ²⁹
5e	CH ₃ OH	Anisol	81	Kp: 152–160°/760	Kp: 155°/760 ²⁹
5f	CH ₃ OH ^e	Benzol Chloro- benzol	(76) (24)		
5g	CH ₃ OH CH ₃ OH/ TEA ^f	1,3-Di- t-butyl- benzol	87	Kp: 106–112°/15	Kp: 106.5°/18.2° ²⁹
10g	CH ₃ OH	keine Reaktion			
5h	CH ₃ OH	Naphthalin	92	F: 79–80°	F: 80.55° ²⁹
5i	CH ₃ OH	Naphthalin	92	F: 79–80°	F: 80.55° ²⁹
5j	CH ₃ OH	Chinolin 1,2,3,4- -Tetrahydro- chinolin	(78) ^g (22)		
5k	CH ₃ OH	4-Methyl- chinolin	86	Kp: 135–140°/15	Kp: 133°/15 ²⁹
5l	CH ₃ OH	4-Methyl- coumarin	85	F: 84° (Petrolether/ Benzol)	F: 83–84° ³⁰

^a Ausbeuten an isoliertem Produkt. Ausbeuten, die mittels G.L.C. (2 m Stahlsäule 1/4", Silicon UCC W982 über Chromosorb P60/80; 20 m Glaskapillarsäule SE-52) bestimmt wurden, sind in Klammern angeführt.

^b Die Produkte wurden durch G.L.C. (s. oben) auf Reinheit (≥ 97%) geprüft.

^c Temperatur des Kugelrohrföfens.

^d Im gleichen Zeitraum (s. experimenteller Teil) nur teilweise (~ 30%) zu Benzol umgesetzt.

^e 90% Gesamtumsatz.

^f Reaktion verläuft verhältnismäßig schnell.

^g Ausbeute an Rohprodukt-Gemisch: 94%.

Hydrogenolyse von Enol-triflaten (1a–f); allgemeine Arbeitsvorschrift:

In das Hydriergefäß einer Schüttelapparatur gibt man eine Lösung von Triflat 1⁸ (50 mmol) in 96%igem Ethanol (50 ml) sowie Adams-Katalysator (PtO₂; 2% bezogen auf 1) bzw. Raney-Nickel (5% bezogen auf 1). Das Gemisch wird unter 1 atm Wasserstoff 48 h bei Raumtemperatur geschüttelt und der Katalysator dann abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser (100 ml) verdünnt und dann mit Dichloromethan (3 × 30 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Dichloromethan entfernt und das Produkt destilliert (Tabelle 1). [Bei dem Triflat 1f wurde die Zusammensetzung des Destillates mittels G.L.C. bestimmt].

Aryl-nonaflate (5a–i); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Methode A: Zu einer Lösung von carbocyclischem Phenol 3 (0.1 mol) und Triethylamin (15.2 g, 0.15 mol) in absolutem Ether (80 ml) läßt man bei 0°C (Eisbad) Nonafluorbutansulfonsäure-fluorid (4; 45.31 g, 0.15 mol) tropfen. Das Gemisch wird anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der gebildete Niederschlag von Triethylamin-hydrofluorid wird abfiltriert, mit Ether (30–50 ml) gewaschen und die gesamte Ether-Lösung wird mit 5% Natriumhydroxid-Lösung (2 × 25 ml) und Wasser (2 × 25 ml) gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Ether abrotiert und der Rückstand destilliert.

Heteroaryl-nonaflate (5j, k, l); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Methode B: Natriumhydrid (1.5 g einer 80%igen Suspension in Weißöl) wird mit absolutem Ether (2 × 15 ml) und absolutem 1,2-Dimethoxyethan (15 ml) gewaschen und in absolutem 1,2-Dimethoxyethan (30 ml) suspendiert. Zu dieser Suspension läßt man eine Lösung des heterocyclischen Phenols (5j, k, l; 0.05 mol) in absolutem 1,2-Dimethoxyethan (30 ml) tropfen. Das Gemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann im Eisbad gekühlt. Hierzu läßt man Nonafluorbutansulfonyl-fluorid (4; 21.14 g, 0.07 mol) tropfen. Das Gemisch wird 3 h unter Rückfluß gekocht, dann im Eisbad gekühlt und vorsichtig mit Wasser (100 ml) versetzt.

Wenn Feststoff ausfällt, wird mehr Wasser (200–300 ml) zugegeben und das Festprodukt abgesaugt, mit 5% Natronlauge (25 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen und anschließend durch Umkristallisation gereinigt.

Das ölige Produkt wird mit Ether (3 × 75 ml) extrahiert, die Ether-Phase mit 5%iger Natronlauge (2 × 25 ml) und Wasser (2 × 30 ml) gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert.

Hydrogenolyse der Aryl-nonaflate 5a–i; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Aryl-nonaflat (5; 5 mmol) gelöst in Methanol (25 ml) wird mit 10% Palladium auf Kohle (55 mg) unter 1 atm Wasserstoff bei Raumtemperatur hydriert, bis die äquivalente Menge Wasserstoff aufgenommen ist (3–8 h). Das Gemisch wird filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit Methanol (25 ml) gewaschen und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende Produkt wird destilliert bzw. umkristallisiert. Zur Trennung der basischen Produkte wird der Rückstand nach Entfernung des Methanols mit 5%iger Natronlauge (25 ml) versetzt und das Produkt mit Ether extrahiert.

Hydrogenolyse der Heteroaryl-nonaflate 5j, k, l; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Heteroaryl-nonaflat (5j, k, l; 5 mmol) wird in Methanol (50 ml) gelöst oder suspendiert und über 10% Palladium auf Kohle (55 mg) unter 1 atm Wasserstoff-Druck bei Raumtemperatur bis zur Aufnahme der äquivalenten Menge Wasserstoff hydriert (3–8 h). Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben.

Die Produkte aus Chinolin-8-yl-nonaflat (5j) werden mittels G. L. C. identifiziert.

Die Gegenwart von äquimolarer Menge von Triethylamin in der Hydrierlösung beschleunigte die Hydrierung. Für die gas-chromatographische Bestimmung (2 m, UCC, 1/8 Stahl) der Ausbeute an den flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde der Hydrierlösung Cyclooctan als innerer Standard beigefügt.

Die Hydrierung von Phenyl-mesylat (9) und Phenyl-tosylat (10a) und 3,5-Di-t-butylphenyl-tosylat (10g) wird ähnlich durchgeführt.

Wir danken Herrn Professor M. Hanack, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, für die Förderung unserer Arbeit.

Eingang: 9. März 1982
(Ergänzte Fassung: 21. Oktober 1983)

* Korrespondenz-Adressen.

¹ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, 1979.

² P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* 1982, 85.

- ³ A.G. Martinez, J.M.S. Garcia, A.N. Alvaro, *An. Quim.* **77C**, 209 (1981); und frühere Arbeiten.
L.R. Subramanian, unveröffentlichte Versuche.
- ⁴ V.B. Jigajinni, R.H. Wightman, *Tetrahedron Lett.* **23**, 117 (1982).
- ⁵ A.G. Martinez, R.M. Alvarez, *XVIII Reunion Bienal, Real Sociedad Española de Física y Química*, Burgos, 29.9. bis 3.10.1980.
- ⁶ R.L. Augustine, *Reduction*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- ⁷ G.W. Kabalka, D.T. Yang, J.D. Baker, *J. Org. Chem.* **41**, 576 (1976).
- ⁸ A.G. Martinez, A.H. Fernandez, R.M. Alvarez, G.S. Munoz, *An. Quim.* **77C**, 28 (1981).
- ⁹ J.M. Billy, H. Favre, J.M. Lalancette, *Can. J. Chem.* **39**, 835 (1961).
- ¹⁰ H. Favre, M. Lefebvre, J.C. Richer, *Can. J. Chem.* **37**, 403, 417 (1959).
- ¹¹ H. Schmid, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1371 (1949).
- ¹² G.W. Kenner, M.A. Murray, *J. Chem. Soc.* **1950**, 406.
- ¹³ J. Strating, H.J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **69**, 638 (1950).
- ¹⁴ T. Severin, I. Ipach, *Synthesis* **1973**, 796.
- ¹⁵ G.W. Kenner, N.R. William, *J. Chem. Soc.* **1955**, 522.
- ¹⁶ W. Lansky, H. Trautler, K. Kratzl, *J. Chem. Soc. C* **1975**, 169.
- ¹⁷ I.D. Eniwistle, B.J. Hussey, R.A.W. Johnstone, *Tetrahedron Lett.* **21**, 4747 (1980).
- ¹⁸ E. Vohwinkel, C. Wolf, *Chem. Ber.* **107**, 907 (1974).
- ¹⁹ P.M. Draper, D.B. MacLean, *Can. J. Chem.* **46**, 1487 (1966).
- ²⁰ G. Jones, in: *Quinolines, Part I*, A. Weissberger, E.C. Taylor, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1977, p. 25 - 28.
- ²¹ K. Clauß, H. Jensen, *Angew. Chem.* **85**, 981 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 918 (1973).
- ²² T. Neilson, H.C.S. Wood, A.G. Wiely, *J. Chem. Soc.* **1962**, 371.
- ²³ L. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. I, John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 440, 726.
- ²⁴ J. Málek, M. Černý, *Synthesis* **1972**, 217.
- ²⁵ S. Krishnamoorthy, H.C. Brown, *J. Org. Chem.* **41**, 3064 (1976).
- ²⁶ J.D. Citron, *J. Org. Chem.* **34**, 1977 (1969).
- ²⁷ J. Lipowitz, S.A. Bowman, *J. Org. Chem.* **38**, 162 (1973).
- ²⁸ L.R. Subramanian, H. Bentz, M. Hanack, *Synthesis* **1973**, 293.
- ²⁹ *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Edn., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1979 - 1980.
- ³⁰ A. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, London 1978, p. 924.
- ³¹ Steroide, die *o*-Nitrophenol-Funktionen enthalten, sind über ihre Triflate erfolgreich zu den entsprechenden Aminen katalytisch reduziert worden: J.P. Horwitz, persönliche Mitteilung.