

Synthese substituierter 2-Aminochinolin-1-oxide durch reduktive Cyclisierung substituierter 3-(2-Nitrophenyl)acrylnitrile

D. Sicker und H. Wilde*

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1991.

Herrn Prof. Dr. Rolf Borsdorf zum 60. Geburtstag gewidmet

Synthesis of Substituted 2-Aminoquinoline-1-oxides by Reductive Cyclization of Substituted 3-(2-Nitrophenyl)acrylonitriles

Abstract. An approach to the class of 2-aminoquinoline-1-oxides is given based on reductive cyclization of appropriate substituted 3-(2-nitrophenyl)acrylonitriles. Thus, 2-nitrobenzylidene compounds **1a–d** have been reductively cyclized by H_2/PtO_2 or $H_2/Pd-C$ under normal conditions to form N-oxides **2a–d**. 1H -NMR data show that **1d** has to be regarded as ethyl(Z)-2-cyano-3-hydroxy-3-(2-nitrophenyl)acrylate.

The analogous (2-nitrobenzoyl)acetonitrile **3**, however, did not cyclize under the same conditions, but yielded anthraniloylacetonitrile **4**. The results are discussed in comparison with the reaction behaviour of structural related nitronitriles under comparable conditions. A short survey of reactions leading to heterocyclic N-oxides by reductive cyclization of nitro compounds is given.

Einleitung

Aromatische N-Oxide sind Substanzen, die sowohl wegen ihrer Nutzbarkeit als Synthesebausteine als auch auf Grund ihrer biologischen Aktivität von Interesse sind. Zur Synthese substituierter Vertreter kann es geboten sein, auf den oxidativen Zugang durch Oxidation des entsprechenden N-haltigen Grundkörpers zu verzichten, um Nebenreaktionen auszuschalten. In solchen Fällen sind (hetero)aromatische ortho-Nitroverbindungen mit geeigneten Substituenten günstige Edukte für intramolekulare Cyclisierungen zu N-Oxiden. Präparativ bieten sich dafür im wesentlichen zwei Methoden an. Dabei handelt es sich erstens um die basisch oder sauer katalysierte intramolekulare Kondensation der Nitrogruppe mit einer CH_2 -, CH -, NH_2 - oder NH -Gruppe im ortho-ständigen Substituenten. Eine umfangreiche Übersicht zu diesem Gebiet enthält [1]. Jüngste Arbeiten von Smith et al. behandeln die Synthese von 1H-Benzimidazol-3-oxiden [2–4] und Cinnolin-1-oxiden [5]. Vor einiger Zeit haben wir aus unserem Arbeitskreis über Pyrazolo[3,2-c][1, 2, 4]benzotriazin-5-oxide berichtet [6, 7]. Zum zweiten ist

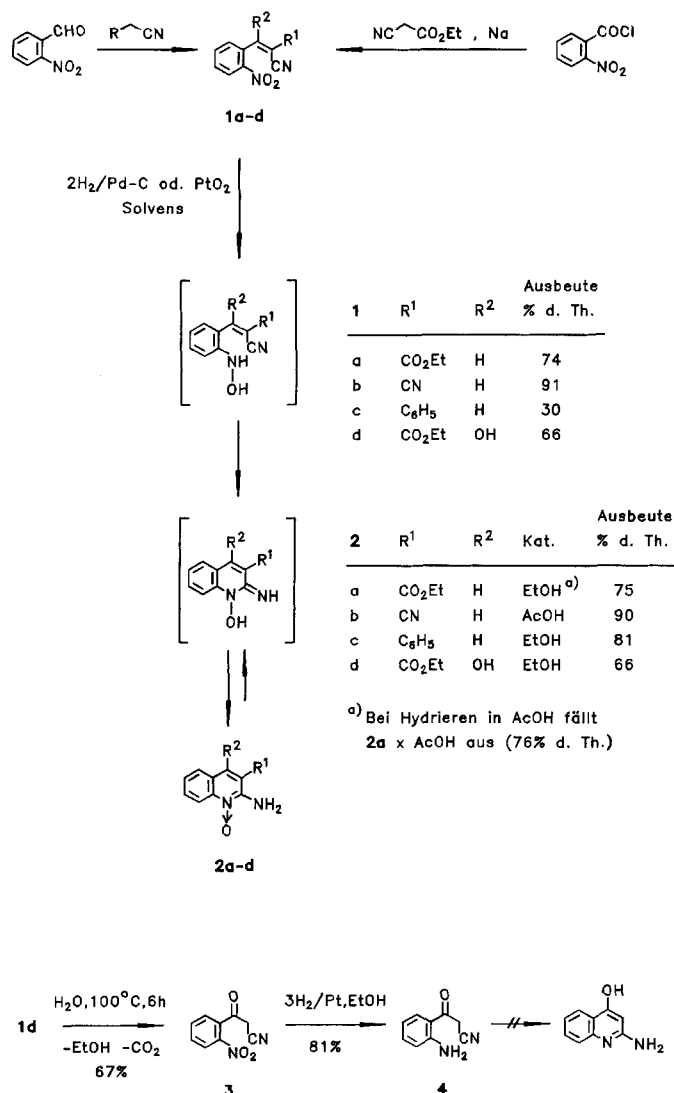
die reduktive Cyclisierung von Nitroverbindungen als Synthesemethode für N-Oxide geeignet, aber weniger zitiert. Das Prinzip besteht in der reduktiven Umwandlung der NO_2 - zur intermediären $NHOH$ -Gruppe, die in situ entweder kondensierend mit einer aldehydischen [8] oder ketonischen [9, 10] Carbonylgruppe reagiert oder an eine Azogruppe [11] bzw. die $-CN$ -Gruppe eines Thiocyanats [12] oder Nitrils [13] addiert wird. Dadurch werden heterocyclische Systeme der Ringgröße 5 und 6 wie Benzimidazol-3-oxid [7–10], Benzotriazol-1-oxid [11], Benzothiazol-3-oxid [12], sowie Chinazolin-1-oxid und Chinoxalin-1-oxid [13] zugänglich. Oft ist die katalytische Hydrierung unter milden Bedingungen das Mittel der Wahl zur Synthese [9, 10, 12, 13]. Dies fanden wir bei einigen Arbeiten zur reduktiven Cyclisierung von 2-Nitrocinnamoyl-Verbindungen mit H_2/Pt [14] bestätigt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Reaktionsverhalten von Nitronitrilen **1**, die als Derivate des 3-(2-Nitrophenyl)acrylnitrils aufzufassen sind, während der katalytischen Hydrierung zu untersuchen und in Beziehung zu dem strukturell verwandten Edukten zu setzen.

Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsstoffe für Versuche zur reduktiven Cyclisierung wählten wir die drei 2-Nitrobenzyliden-Verbindungen **1a–c** und das Cyanessigester-Acylierungsprodukt **1d**.

Ihre Synthese in Anlehnung an Literaturvorschriften lieferte dabei diastereoselektiv (E)-2-Cyano-3-(2-nitrophenyl)acrylsäureethylester **1a** und (Z)-3-(2-Nitrophenyl)-2-phenylacrylnitril **1c**. Vergleicht man



die ¹H-NMR-Daten der -O-CH₂-CH₃-Gruppe in **1a** mit denen der Z- und E-Isomeren von 2-(2-Nitrobenzyliden)acetessigsäureethylester **1d** [14, 15], so ist eindeutig feststellbar, daß **1a** als reines E-Isomer vorliegt. Hier ist also eine Cyanogruppe konfigurat

fixiert, daß eine intramolekulare Addition eines reduktiv erzeugten Nucleophils zu erwarten ist. Aus der 2-Nitrobenzoylierung von Cyanessigester entsteht dagegen ein prinzipiell tautomeriefähiges Produkt. Diese Verbindung **1d** erweist sich nach dem ¹H-NMR-Spektrum als in DMSO-d₆ vollständig zu (Z)-2-Cyano-3-hydroxy-3-(2-nitrophenyl)acrylsäureethylester enolisiert. Das Enol-OH erscheint bei 9,30 ppm. Ein die Ketoform kennzeichnendes CH-Signal ist nicht zu beobachten. Die Signale des Ethylrestes sind als je ein scharfes Triplett und Quartett ausgebildet, so daß auch eine Beimischung der E-Enolform auszuschließen ist. Ursache der diastereoselektiven Enolisierung zum Z-Enol ist die bei diesem mögliche intramolekulare Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrücke zur C=O-Gruppe des Esters. Die konfigurativen Verhältnisse für die reduktive Cyclisierung von **1d** gleichen damit den für **1a–c** bestehenden.

Das Nitronitril **1d** bietet die Möglichkeit, durch Ketonspaltung unter Abbau der Ethoxycarbonylgruppe zum 3-(2-Nitrophenyl)-3-oxopropionsäurenitril **3** zu gelangen. Wir stellten fest, daß diese Reaktion bereits im Neutralen durch Erhitzen einer Emulsion von **1d** in Wasser unter Rückfluß mit guter Ausbeute abläuft. Offenbar begünstigt die Nitrilgruppe in **1d** als Akzeptor die primär notwendige Hydrolyse des Esters. Bei der analogen Ketonspaltung von 3-(2-Nitrobenzoyl)acetessigsäureethylester zu 2-Nitrobenzoylacetone ist dagegen Erhitzen in 33 %iger Schwefelsäure notwendig [14]. Das Spaltprodukt **3** liegt laut ¹H-NMR in DMSO-d₆ als Ketoform vor. Eine Enolform wird nicht beobachtet.

Bei der katalytischen Hydrierung von **1a–d** in Ethanol unter Normalbedingungen wurde in drei Fällen eine reduktive Cyclisierung beobachtet. So wurden durch spontane Cyclisierung der intermediären Hydroxylaminstufe 2-Amino-3-ethoxycarbonylchinolin-1-oxid **2a**, 2-Amino-3-phenylchinolin-1-oxid **2c** und – aus dem Z-Enol **1d** – das 2-Amino-3-ethoxycarbonyl-4-hydroxychinolin-1-oxid **2d** erhalten. Ein ebenfalls denkbarer Ringschluß zum 3-Cyano-1,4-dihydroxychinolin-2(1H)-on durch Reaktion der NHOH-Gruppe mit der Estergruppierung ist nicht zu beobachten. Die Cyanoverbindung **1b** cyclisierte erst beim Hydrieren in Eisessig zum 2-Amino-3-cyanochinolin-1-oxid. In diesem Lösungsmittel erhielten wir beim Hydrieren des Nitronitrils **1a** das N-Oxid **2a** in Form seines sehr stabilen Hydroacetats. Die Heterocyclen **2a** und **2b** sind von intensiv gelber Farbe. Es erwies sich als unerheblich für das Ergebnis der Hydrierung, ob PtO₂ oder Pd-C als Hydrierkatalysator eingesetzt wurden. Eine Weiterreduktion zu Aminen bzw. zu den zu **2a–d** korrespondierenden 2-Aminochinolin-Derivaten beobachteten wir nicht. Nach Aufnahme von zwei Äquivalenten Wasserstoff trat Stillstand der Hydrierreaktion ein. Es ist jedoch von **1a** und **1c** bekannt, daß unter drastischeren Reduktions-

bedingungen Cyclisierung zu den Analoga von **2a** und **2c** erfolgt. So entsteht 2-Amino-3-ethoxycarbonylchinolin aus **1a** bei der Druckhydrierung über Raney-Nickel [16], und 2-Amino-3-phenylchinolin bildet sich aus **1c** bei der Reduktion mit Sn/HCl [17].

Chinolin-1-oxide sind eine in verschiedener Hinsicht interessante Substanzklasse. Einerseits selbst pharmazeutisch wirksam [18] zeigen sie andererseits Analogien zu Chinoxalin-1,4-dioxiden [19], die als bioaktiv bekannt sind. Die N-Oxid-Struktur bietet Ansatzpunkte zur Synthese abgewandelter Derivate [20], ist aber auch zum Chinolinsystem deoxygenierbar [21–25]. Das selbst intensiv gelb gefärbte Amininitril **2b** zeigt strukturelle Verwandtschaft zu als stark fluoreszierend beschriebenen 2-Aminobenzonitril-Derivaten [26].

Überraschenderweise entsprach das Ergebnis der Hydrierung des β -Oxonitrils **3** nicht den aus dem Reaktionsverhalten von **1a–d** abgeleiteten Erwartungen. Verbindung **3** erwies sich unter vergleichbaren Bedingungen als nicht reduktiv cyclisierbar. Stets isolierten wir 3-(2-Aminophenyl)-3-oxopropionsäurenitril **4** und nicht 2-Amino-4-hydroxychinolin-1-oxid. Auch das Erhitzen der Hydrierlösung in Eisessig bzw. der mit Perchlorsäure versetzten ethanolischen Lösung des Amins **4** bewirkte keine Cyclisierung. Die an den substituierten 3-(2-Nitrophenyl)acrylnitrilen **1a–d** und an (2-Nitrobenzoyl)acetonitril **3** erhaltenen Ergebnisse sollen abschließend in Bezug zu Befunden gebracht werden, die bei der katalytischen Hydrierung strukturverwandter Nitrophenylverbindungen mit einer CN-Gruppe im zur Nitrogruppe ortho-ständigen Substituenten erhalten wurden. So reagiert 2-Nitrobenzonitril über einen auf der Stufe des 2-Cyanophenylhydroxylamins ablaufenden intermediären Ringschluß zum 3-Amino-1,2-benzoxazol zu 2-Aminobenzamid [27]. 2-Nitrophenylacetonitril mit einer CH_2 -Gruppe als Bindeglied zwischen 2-Nitrophenylrest und CN-Gruppe cyclisiert ebenfalls nicht zum 2-Aminoindol-system, sondern wird zum 2-Aminophenylacetonitril reduziert [28]. Dagegen werden sowohl (2-Nitrobenzoyl)cyanamid (Bindeglied -CO-NH-), das NH-Analogon zu **3**, als auch das konstitutionsisomere 1-(2-Nitrophenyl)carbamoylnitril (Bindeglied -NH-CO-) auf der Hydroxylaminstufe reduktiv zu 2-Amino-4-chinazolin-3(4H)-on-1-oxid bzw. 2-Amino-4-chinoxalin-3(4H)-on-1-oxid cyclisiert [13]. Ein olefinisches Bindeglied, wie $-\text{CR}^2=\text{CR}^1-$ in **1a–d**, erfüllt die Voraussetzungen zur spontanen Cyclisierung ebenso, das Strukturelement -CO- CH_2 - in **3** dagegen erstaunlicherweise nicht. Diese vergleichende Betrachtung des Reaktionsverhaltens zeigt, wie empfindlich die reduktive Cyclisierung bereits von geringen Strukturvariationen beeinflusst wird. Denkbare Voraussagen von Reaktionsabläufen bedürfen daher einer experimentellen Bestätigung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die C-, H-, N-Elementaranalysen wurden mit dem Analysator CHN-O-RAPID der Fa. Heraeus ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit dem Specord M80 (Carl Zeiss Jena) in KBr angefertigt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern BS 487C und BS 587A der Fa. Tesla bei 80 Mhz gegen Hexamethyldisiloxan als internem Standard vermessen. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer Varian MAT CH6 bei 70 eV Elektronenstoßionisation und einer Ionenquellentemperatur von 200 °C aufgenommen. Die UV/VIS-Spektren wurden am Specord UV/VIS (Carl Zeiss Jena) gemessen. Ausbeuteangaben betreffen präparativ isolierte, reine Produkte. Alle Angaben zur Charakterisierung der Substanzen sind in Tabelle 1 enthalten.

(E)-2-Cyano-3-(2-nitrophenyl)acrylsäureethylester (**1a**)

22,6 g (0,15 mol) 2-Nitrobenzaldehyd und 17,0 g (0,15 mol) Cyanessigsäureethylester werden in 150 ml Toluol nach Zusatz von Piperidin (1,0 g) und Eisessig (1,5 g) eine Std. am Wasserabscheider erhitzt. Dann wird mit Wasser neutralgewaschen, das Toluol i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand umkristallisiert.

(2-Nitrobenzyliden)malonsäuredinitril (**1b**)

22,6 g (0,15 mol) 2-Nitrobenzaldehyd werden in 50 ml warmem Ethanol gelöst, mit 9,9 g (0,15 mol) Malonsäuredinitril versetzt und 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt ab und filtriert die hellgelben Kristalle von **1b** ab. **1b** ist extrem schleimhautreizend!

(Z)-3-(2-Nitrophenyl)-2-phenylacrylsäurenitril (**1c**)

Eine Lösung von 0,56 g (0,01 mol) Kaliumhydroxid in 300 ml Ethanol wird mit 30,2 g (0,2 mol) 2-Nitrobenzaldehyd und 23,4 g (0,2 mol) Benzylcyanid eine Std. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, filtriert das gelbe Rohprodukt ab und kristallisiert um.

(Z)-2-Cyano-3-hydroxy-3-(2-nitrophenyl)acrylsäureethylester (**1d**)

Einer Suspension von 10,1 g (0,44 mol) Natriumsand in 200 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 1 ml Ethanol zugesetzt. Unter Rühren wird danach langsam eine Lösung von 47,4 g (0,21 mol) Cyanessigsäureethylester in 100 ml Toluol zugetropft (starke Exothermie). Abschließend wird bei 90 °C gerührt bis alles Natrium aufgelöst ist (ca. 30 Min.). Nach Abkühlen auf 20 °C wird im Verlaufe von 20 Min. eine Lösung von 39,0 g (0,21 mol) 2-Nitrobenzoylchlorid in 50 ml Toluol zugetropft. Man rührt die gelbe Mischung zwei Std. bei 20 °C und eine Std. bei 100 °C und läßt über Nacht stehen. Die gebildete braune Masse wird im Kolben mit 350 ml 1,6 n HCl geschüttelt, wobei sie in Lösung geht. Die Toluolphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit Chloroform (3 $\times$ 100 ml) extrahiert. Das Aufarbeiten der organischen Phasen ergibt ein festes Rohprodukt, das nach Umkristallisieren **1d** in hellgelben Kristallen liefert.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der substituierten 2-Amino-4-chinolin-1-oxide (**2a–d**)

0,01 mol des entsprechenden Nitronitrils **1a–d** wird in 100 ml des Hydrierlösungsmittels (Ethanol bei **1a**, **1c** und

Tabelle 1 Charakterisierung der Verbindungen **1a–d**, **2a–d**, **3** und **4**

Verb. Nr.	Ausbeute (% d. Th.)	F. (°C)	IRv (cm ⁻¹) (Solvens)	¹ H-NMR: δ (ppm)/Solvens	Sonstiges
1a	74	106 – 107 (Methanol)	1725 (C = O) 2240 (CN)	1,30 (t, 3H, J7 Hz, -CH ₃); 4,34 (q, 2H, J7 Hz, -CH ₂ -); 7,75 – 8,45 (m, 4H _{arom.}); 8,75 (s, 1H, -CH =) in Aceton-d ₆	Lit. [29] F. 96 °C.
1b	91	143,5 – 144 (Ethanol)	1530 (C = C) 2250 (CN)	7,78 – 8,41 (m, 4H _{arom.}); 8,79 (s, 1H, -CH =) in Aceton-d ₆	Lit. [30] F. 137,5 – 138 °C.
1c	30	133 – 133,5 (Methanol)	1520 (C = C) 2230 (CN)	7,37 – 8,37 (m, 9H _{arom.}); 8,20 (s, 1H, -CH =) in Aceton-d ₆	Lit. [31] F. 131 °C.
1d	66	89 – 90 (Methanol)	1670 (C = O) 2240 (CN)	0,95 (t, 3H, J7 Hz, -CH ₃); 3,84 (q, 2H, J7 Hz, -CH ₂ -); 7,50 – 8,23 (m, 4H _{arom.}); 9,30 (s, 1H, OH) in DMSO-d ₆	Lit. [32] F. 85 – 86 °C.
2a	75	139 – 141 (Benzen)	1700 (C = O)	1,61 (t, 3H, J7 Hz, -CH ₃); 4,63 (q, 2H, J7 Hz, -CH ₂ -); 7,56 – 8,62 (m, 4H _{arom.}); 8,07 (s, 2H, NH ₂); 8,78 (s, 1H, -CH =) in DMSO-d ₆	MS: m/e (% rel. Int.): 232 (M ⁺ , 77), 216 (25), 186 (100). UV-VIS (EtOH): 264 nm (lg $\epsilon_{\max}$ 4,66), 407 nm (lg $\epsilon_{\max}$ 3,54) Lit. [33] F. 141 – 142 °C. Mikroanalyse (%):
2b	90	275 – 276 (Methanol)	1630 (C = C) 2245 (CN)	7,57 – 8,69 (m, 4H _{arom.}); 8,09 (s, 2H, NH ₂); 8,72 (s, 1H, -CH =) in DMSO-d ₆	Ber. C 64,86 H 3,81 N 22,69 Gef. C 64,17 H 3,91 N 22,15 MS: m/e (% rel. Int.): 185 (M ⁺ , 73), 169 (100), 149 (47). UV-VIS (EtOH): 263 nm (lg $\epsilon_{\max}$ 4,85), 406 nm (lg $\epsilon_{\max}$ 3,60) MS: m/e (% rel. Int.):
2c	81	184 – 185 (Benzen)	1625 (C = C)	7,30 (s, 2H, NH ₂); 7,50 – 8,66 (m, 10H _{arom.}) in DMSO-d ₆	236 (M ⁺ , 11), 220 (100), 218 (73). Lit. [33] F. 184 – 185 °C. Mikroanalyse (%):
2d	66	183 – 185 (Methanol)	1660 (C = O)	1,25 (t, 3H, J7 Hz, -CH ₃); 4,18 (q, 2H, J7 Hz, -CH ₂ -); 7,22 – 8,04 (m, 4H _{arom.}); 8,42 (s, br, 2H, NH ₂); 11,69 (s, 1H, OH) in DMSO-d ₆	Ber. C 58,06 H 4,87 N 11,29 Gef. C 57,86 H 5,23 N 10,95 MS: m/e (% rel. Int.): 248 (M ⁺ , 1), 232 (3), 44 (100). Lit. [32] F. 104 – 105 °C:
3	67	100,5 – 101,5 (H ₂ O)	1720 (C = O)	4,80 (s, 2H, -CH ₂ -); 7,75 – 8,62 (m, 4H _{arom.}) in DMSO-d ₆	
4	81	94 – 95,5 (Ethanol)	1650 (C = O) 2260 (CN)	4,83 (s, 2H, -CH ₂ -); 6,50 – 8,25 (m, 4H _{arom.}); 7,50 (s, 2H, NH ₂); in DMSO-d ₆	Mikroanalyse (%): Ber. C 67,49 H 5,03 N 17,49 Gef. C 66,73 H 5,06 N 17,23

1d, Eisessig bei **1b**) aufgenommen, mit dem Hydrierkatalysator (50 mg PtO₂ oder 0,1 g Pd-C) versetzt und bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme (450 ml, ca. 0,02 mol) hydriert. Man trennt den Katalysator und ggf. ausgefallenes Produkt ab und arbeitet das Filtrat und ggf. den Feststoff auf.

Anmerkung: Beim Hydrieren von **1a** in Eisessig wird das Hydroacetat von **2a** in gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 76 % d.Th., F. 128 – 130 °C (Benzol)

Ber. C 57,53 H 5,52 N 9,58

Gef. C 57,32 H 5,56 N 9,50

3-(2-Nitrophenyl)-3-oxopropionsäurenitril (**3**)

Eine Emulsion von 7,86 g (0,03 mol) des Esters **1d** wird in 125 ml Wasser 6 Std. unter heftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß und extrahiert den öligen Rückstand und das Filter mit siedendem Wasser (4 × 200 ml). Die eisgekühlten Filtrate scheiden das Nitril **3** in fast farblosen Schuppen aus.

3-(2-Aminophenyl)-3-oxopropionsäurenitril (**4**)

1,9 g (0,01 mol) des Nitronitrils **3** werden in 100 ml Ethanol nach Zugabe von 50 mg PtO₂ bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme (675 ml, ca. 0,03 mol) hydriert. Man filtriert vom Platin ab und engt zur Kristallisation ein, die das Aminonitril **4** in gelben Kristallen liefert.

Literatur

- [1] P.N. Preston, G. Tennant: Chem. Rev. **72** (1972) 627.
- [2] I.W. Harvey, M.D. McFarlane, D.J. Moody, D.M. Smith: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1988**, 681.
- [3] M.D. McFarlane, D.J. Moody, D.M. Smith: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1988**, 691.
- [4] I.W. Harvey, M.D. McFarlane, D.J. Moody, D.M. Smith: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1988**, 1939.
- [5] D. Johnston, D.M. Smith, T. Shepherd, D. Thompson: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1987**, 495.
- [6] S. Hauptmann, G. Blattmann, W. Schindler: J. prakt. Chem. **318** (1976) 835.
- [7] E. Kleinpeter, G. Blattmann, S. Hauptmann: Z. Chem. **16** (1976) 366.
- [8] R. Kuhn, W. Blau: Liebigs Ann. Chem. **615** (1958) 99.
- [9] J.W. Schulenburg, S. Cornrich: J. Chem. Eng. Data **13** (1968) 574.
- [10] J.W. Schulenburg, S. Archer: J. Org. Chem. **30** (1965) 1279.
- [11] W.C.J. Ross, G.P. Warwick: J. Chem. Soc. **1956**, 1728.
- [12] T.A. Liss: Chem. Ind. (London) **1964**, 368.
- [13] E.C. Taylor, C.W. Jefford: Chem. Ind. (London) **1963**, 1559.
- [14] D. Sicker, A. Rabe, A. Zakrzewski, G. Mann: J. prakt. Chem. **329** (1987) 1063.
- [15] D. Sicker, G. Mann: Z. Chem. **25** (1985) 365.
- [16] H. Rupe, A. Heckendorn: Helv. Chim. Acta **9** (1926) 981.
- [17] R. Pschorr, O. Wolfes: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32** (1889) 3402.
- [18] Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd. (Erf. M. Teranishi, K. Suzuki, H. Kase, S. Kitamura, K. Shuto u. K. Omori) EP 177764 (16. April 1986): Chem. Abstr. **105** (1986) P 97343m.
- [19] M.J. Haddadin, A.M.A. Kattan, C.H. Issidorides: J. Org. Chem. **50** (1985) 129.
- [20] M. Hamana: Croat. Chem. Acta **59** (1986) 89.
- [21] W.E. Hahn, L. Lesiak: Pol. J. Chem. **59** (1985) 627.
- [22] M. Malinowski: Synthesis **1987**, 732.
- [23] M. Malinowski, L. Kaczmarek: Synthesis **1987**, 1013.
- [24] R. Balicki: Synthesis **1989**, 645.
- [25] R. Balicki, L. Kaczmarek, M. Malinowski: Synth. Commun. **19** (1989) 897.
- [26] J. Mirek, P. Milart: Z. Naturforsch., Teil B **41** (1986) 1478.
- [27] H. Schröder, U. Schwabe, H. Musso: Chem. Ber. **98** (1965) 2556.
- [28] H. Rupe, H. Vogler: Helv. Chim. Acta **8** (1925) 833.
- [29] F. Riedel: J. prakt. Chem. **54** (1896) 543.
- [30] G. Heller, B. Wunderlich: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47** (1914) 1621.
- [31] W. Ried, M. Wilk: Liebigs Ann. Chem. **590** (1954) 121.
- [32] F.N. Stepanov, N.S. Wulfson: Org. Poluprod. i Krasi-teli, Sbornik Statei **1959**, 222: Chem. Abstr. **55** (1961) 18747.
- [33] K.H. Bauer: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71** (1938) 2228.

Anshr. d. Verf.:

Dr. D. Sicker, Doz. Dr. H. Wilde
 Institut für Organische Chemie am Fachbereich für Chemie
 und Kristallographie der Universität Leipzig
 Talstr. 35
 O-7010 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland