

Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen; 12. Mitteilung. Eine einfache Synthese von 3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion („Semiquadratsäure“; „Moniliformin“) und dessen Umsetzung mit Aminen¹

Arthur H. Schmidt,* Harry Maibaum²

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11–15, D-6200 Wiesbaden, West Germany

Oxocarbons and Related Compounds; Part 12. A Simple and Efficient Synthesis of 3-Hydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione („Semiquaric Acid“; „Moniliformin“) and its Reaction with Amines

Starting with squaric acid (1), semiquaric acid (4) has been synthesized in a 54% overall yield. In contrast to a literature report semiquaric acid (4) reacts with ammonia (5a) and aniline (5b) in the cold to give the ammonium-semisquarates 6a and 6b, respectively, and not the corresponding semisquaric amides. Accordingly, several primary, secondary, and tertiary amines react with 4 to afford the semisquarates 6c–k. Semisquaric amide (8) has been obtained unambiguously by the catalytic hydrogenation of 3-amino-4-chloro-3-cyclobutene-1,2-dione (7).

Unter den Abkömmlingen der Quadratsäure (1) nimmt das 3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion („Semiquadratsäure“³; „Moniliformin“⁴; 4) eine Sonderstellung ein: Seine Alkalisalze wurden 1973 von Cole et al. aus *Fusarium moniliforme* (Natrium-Salz)⁵ bzw. aus *Gibberella fujikuroi* (Kalium-Salz)⁶ isoliert und damit das Cyclobutendion-System als Strukturelement von Naturstoffen nachgewiesen. Semiquadratsäure (4) und dessen Abkömmlinge wirken auf verschiedene Pflanzarten wachstumsregulierend^{5,7} und verfügen des weiteren über herbizide Aktivität⁷. Damit findet das industrielle Interesse an diesen Verbindungen eine Begründung.

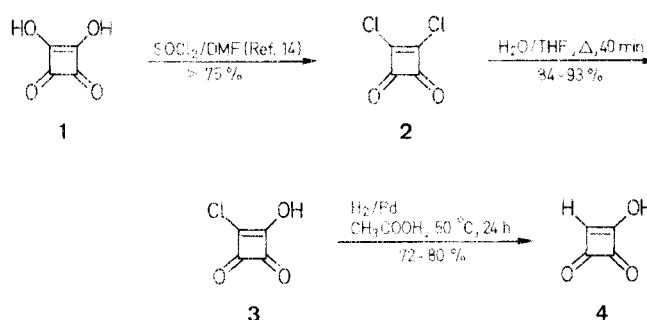
Zwar sind zwischenzeitlich zahlreiche Synthesen für Semiquadratsäure (4) bekannt geworden⁸, jedes dieser Verfahren weist jedoch zumindestens einen der folgenden Nachteile auf:

- schwierig zugängliches oder teures Ausgangsmaterial: Lit.^{4a} dort Synthese Nr. 4 sowie Lit.^{9,10};
- Erfordernis einer relativ teuren Apparatur, wie z. B. die einer Ketenlampe: Lit.^{4a} dort Synthese Nr. 1 und Lit.¹¹, die eines Photoreaktors: Lit.³ und Lit.^{4a} dort Synthese Nr. 5 oder die eines Hochdruckautoklavens: Lit.^{4a} dort Synthese Nr. 2;
- zeitraubende Isolierung des Produktes aus der Reaktionslösung, wie z. B. durch vielstündige Perforation: Lit.³ und Lit.^{4a} dort Synthese Nr. 1;
- mäßige bis sehr schlechte Produktausbeuten: Lit.³ und Lit.^{4a} dort Synthesen Nr. 3 und Nr. 6 sowie Lit.⁶.

Unter den oben genannten Verfahren zeichnet sich die Cycloadition von Keten an ein Tetraalkoxyethen und nachfolgende

saure Hydrolyse des erhaltenen Tetraalkoxycyclobutanons^{4a,11} als das zur Zeit wohl vorteilhafteste Verfahren zur Darstellung von Semiquadratsäure (4) aus¹².

Wir berichten nachstehend über eine einfache Synthese von Semiquadratsäure (4). Sie beruht formal auf einer partiellen Reduktion von Quadratsäure (1)¹³ (käuflich erhältlich) und stellt hohe Ausbeuten für jeden Teilschritt sicher.

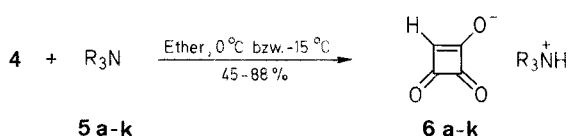


Schema A

Gemäß Schema A wird Quadratsäure (1) in bekannter Weise¹⁴ in Quadratsäuredichlorid (2) übergeführt. 2 wird partiell hydrolysiert¹⁵, wobei in ca. 90% Ausbeute 3-Chlor-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Quadratsäuremonochlorid; 3)^{4a,15} entsteht. 3 wird sodann in Eisessig¹⁶ bei ca. 50 °C in Gegenwart eines Katalysators (Palladium auf Aktivkohle) der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Dabei erfolgt glatter Austausch des vinylischen Chlors gegen Wasserstoff¹⁷, und es fällt Semiquadratsäure (4) in ca. 80% Ausbeute an. Die äußerst einfache Isolierung von 4 verdient besondere Erwähnung: Nach Entfernung des Katalysators durch Filtration wird der Eisessig bei vermindertem Druck abdestilliert. Die zurückbleibende Verbindung 4 wird sodann aus Ether umkristallisiert. Die Gesamtausbeute des Prozesses 1 → 2 → 3 → 4 beträgt ca. 54%.

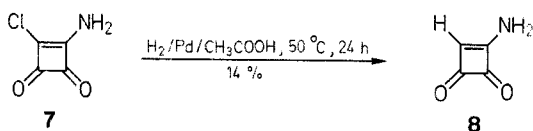
Bisher liegen nur wenige Ergebnisse über das Reaktionsverhalten von Semiquadratsäure (4) vor. So führt die Umsetzung mit

Brom zum 3-Brom-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion^{4a}; mit Diazomethan reagiert **4** zum Methylester.³ Nach Scharf et al.³ erhält man bei der Reaktion von **4** mit Ammoniak sowie mit Anilin bei 0 °C Semiquadratsäureamid (**8**) bzw. Semiquadratsäureanilid. Hierbei wird keine Salzbildung beobachtet; die Amide werden vielmehr sofort gebildet^{8a}. Demgegenüber hatten wir im Rahmen eigener Arbeiten über Phenyl-hydroxy-cyclobutendion (Phenyl-semiquadratsäure) unter vergleichbaren Bedingungen nur Salzbildung beobachtet¹⁸. Zur Überprüfung des Sachverhaltes ließen wir in der Kälte Ammoniak (**5a**) sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine **5b–k** auf eine etherische Lösung von **4** einwirken. Es bildeten sich sofort weiße bis hellgelbe Niederschläge, die als die Ammonium-semiquadratsäure **6a–k** identifiziert werden konnten.



Für die Salze **6a–k** liegen korrekte Mikroanalysen vor. In den IR-Spektren treten im Bereich der Carbonyl-Absorptionen zwei für das Cyclobutendion-System charakteristische Banden auf. Bei 1780–1770 cm⁻¹ erscheint eine scharfe Bande mit hoher bis mittlerer Intensität; bei 1720–1710 cm⁻¹ tritt eine weitere Bande mit mittlerer Intensität auf, die bei einigen Salzen **6** aufgespalten ist. Im Bereich 1680 bis ca. 1400 cm⁻¹ erscheint eine sehr breite Bande mit einer Spitze bei ca. 1600 cm⁻¹. In Übereinstimmung mit der Struktur von Ammonium-Salzen steht eine breite Absorption im Bereich von 3600–1900 cm⁻¹, die bei den meisten Salzen **6** stark strukturiert ist. Die ¹³C-NMR-Spektren der Salze **6a** und **6i** sind für das Semiquadratsäure-Anion beweisend. Es werden jeweils drei Signale beobachtet, für **6a**: $\delta = 168.83$ (C-4), 200.68 (C-1 und C-3), 218.46 ppm (C-2); für **6i**: $\delta = 168.25$, 200.01, 215.20 ppm. Alle Salze **6a–k** zeigen ferner eine positive Enolprobe, was mit dem Semiquadratsäure-Anion in Einklang steht.

Zur zweifelsfreien Absicherung unseres Befundes über das Reaktionsverhalten von Semiquadratsäure (**4**) gegenüber Aminen nahmen wir die Synthese von Semiquadratsäureamid (**8**) in Angriff. Zu diesem Zweck unterwarfen wir 3-Amino-4-chlor-3-cyclobuten-1,2-dion (**7**)¹⁹ in Eisessig der katalytischen Hydrierung. Das anfallende Produkt erwies sich als das gewünschte Semiquadratsäureamid (**8**).



Die Enolprobe von **8** fällt negativ aus und schließt damit das Semiquadratsäure-anion als Strukturelement aus. Im IR-Spektrum (KBr) tritt bei 3400 cm⁻¹ eine sehr scharfe und intensive Bande und bei 3200 cm⁻¹ eine Bande mittlerer Intensität auf, die der NH₂-Gruppe zuzuordnen sind. Erwartungsgemäß werden im ¹³C-NMR-Spektrum von **8** vier Signale beobachtet.

3-Chlor-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Quadratsäuremonochlorid; 3): Quadratsäuredichlorid (**2**;¹⁴ 18.08 g, 0.12 mol) wird in Tetrahydrofuran (240 ml) gelöst. Nach Zusatz von Wasser (4 ml) wird 40 min zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird sodann filtriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet (Badtemperatur 25 °C). Wenn der Kolbeninhalt eine dickflüssige Konsistenz angenommen hat, wird die Temperatur des Heizbades langsam auf 40 °C erhöht. Nach einiger Zeit setzt die Kristal-

lisation ein. Das Kristallisat wird mit wasserfreiem Benzol (50 ml) übergossen, verrührt und erneut zur Trockne eingedunstet. Diese Prozedur wird noch vier mal wiederholt. Der zurückbleibende Feststoff wird in wasserfreiem Benzol (60–80 ml) aufgeschlämmt, über eine Fritte mit aufgesetztem Trockenrohr abgezogen und mit wasserfreiem Benzol nachgewaschen. Die weiße Substanz wird bei 70 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausbeute: 14.18 g (89 %); Schmp. 149–152 °C (Zers.) (Lit.^{4a}: gelbliches Öl; Sdp. 50 °C/0.04 Torr).

C₄HClO₃ ber. C 36.26 H 0.76 Cl 26.75
(132.5) gef. 36.14 1.03 26.53

IR (KBr): $\nu = 1805, 1750$ (breit), 1680–1500 cm⁻¹.

¹³C-NMR (Dioxan-*d*₈): $\delta = 164.72$ (C-3), 194.04 (C-2/4), 194.59 ppm (C-1).

In drei weiteren Ansätzen obiger Art betrugen die Produktausbeuten: 84 %, 89 % und 93 %.

3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäure; Moniliformin; 4): Quadratsäuremonochlorid (**3**; 13.25 g, 0.10 mol) wird in Eisessig (400 ml) gelöst und der Katalysator (Palladium auf Aktivkohle, 3 %; 1.33 g) hinzugefügt. Der Reaktionskolben wird evakuiert und mit Wasserstoff beladen (Druck der Wassersäule). Unter magnetischem Rühren wird auf 50–55 °C erhitzt und 24 h unter einer Wasserstoff-Atmosphäre (Druck der Wassersäule) belassen. Die Wasserstoff-Aufnahme beträgt hiernach 94 % der berechneten Menge. Der Katalysator wird sodann abfiltriert und der Eisessig im Vakuum abgezogen. Die zurückbleibende kristalline Masse wird in Ether (300 ml) unter Erhitzen gelöst und filtriert. Die Lösung wird im Vakuum auf 50 ml eingedunstet und mit Dichlormethan (50 ml) versetzt. Der letzte Arbeitsschritt wird drei mal wiederholt. Die Suspension von **4** in Dichlormethan wird sodann über Nacht bei –15 °C belassen. Danach wird das ausgefallene **4** abgesaugt. Das Filtrat wird mit Dichlormethan (30 ml) versetzt und auf ca. 10 ml eingedunstet. Diese Prozedur wird dreimal wiederholt, die Lösung 1 h bei –15 °C belassen, ausgefallenes **4** abgesaugt und mit der Hauptmenge vereinigt. Beige Kristalle (Verunreinigungen < 1 %, ¹H-NMR); Ausbeute: 7.91 g (80 %); Schmp. 139–146 °C (Zers.); [Lit.¹¹: Schmp. 145–150 °C (Zers.)]. Eine aus Ether umkristallisierte Probe zeigte keine Veränderung des Schmelzpunktes.

C₄H₂O₃ ber. C 49.00 H 2.06
(98.1) gef. 48.91 2.25

In drei weiteren Ansätzen obiger Art betrugen die Produktausbeuten: 72 %, 76 % und 79 %.

Ammoniumsemiquadrat (6a):

Ether (25 ml) wird bei 0 °C mit Ammoniak gesättigt. Hierzu wird im Verlauf von 15 min eine Lösung von Semiquadratsäure (**4**; 0.60 g, 6.12 mmol) in Ether (50 ml), die vorher auf 0 °C abgekühlt worden war, getropft. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach beendetem Zutropfen wird 15 min nachgerührt. Der Niederschlag wird sodann abgesaugt und mit Ether gewaschen. Weiße Kristalle; Ausbeute: 0.62 g (88 %); Schmp. 80 °C (Zers.); Enolprobe positiv.

C₄H₅NO₃ ber. C 41.75 H 4.38 N 12.17
(115.1) gef. 41.64 4.26 11.97

IR: s. Tabelle.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 168.83$ (C-4), 200.68 (C-1/C-3), 218.46 ppm (C-2).

Aniliniumsemiquadrat (6b):

Eine Lösung von **4** (0.50 g; 5.10 mmol) in Ether (80 ml) wird auf –15 °C abgekühlt und mit einer Lösung von Anilin (**5b**; 0.48 g, 5.16 mmol) in Ether (40 ml), die ebenfalls auf –15 °C abgekühlt worden war, im Verlauf von ca. 2 min versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der sofort abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. Gelblich-weiße Kristalle; Ausbeute: 0.68 g (70 %); Schmp. 78 °C (Zers.); in Wasser glatt löslich; Enolprobe positiv.

C₁₀H₉NO₃ ber. C 62.82 H 4.75 N 7.33
(191.2) gef. 62.58 4.95 7.09

IR: s. Tabelle.

(Beim Aufbewahren erfährt **6b** bereits innerhalb eines Zeitraumes von Minuten Veränderung und verfärbt sich allmählich bräunlich.)

Zur Umsetzung von **4** mit Anilin (**5b**) bei 0 °C wurde wie oben vorgegangen. Die Reaktionslösung nahm hierbei eine gelbe Färbung an. Der erhaltene gelblich-weiße Niederschlag erwies sich mit **6b** identisch, war jedoch mit feinen, braunen Partikeln durchsetzt.

Tabelle. Ammonium-semiquadrate 6a–k

Produkt Nr.	R ₃ N	Ausbeute (%) (Farbe)	Schmp. (Zers.) (°C) (Solvens)	Summen- formel ^a	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)
6a	NH ₃	88 (weiß)	80 ^b	C ₄ H ₅ NO ₃ (115.1)	3650–2600 (breit), Spitze 3150; 1780 (s); 7120; 1710 (s); 1680– 1520 (breit), Spitze 1590
6b	C ₆ H ₅ NH ₂	70 (gelblichweiß)	78 ^b	C ₁₀ H ₉ NO ₃ (191.2)	3600–2400 (breit); 1780 (s); 1720 (m); 1660–1400, Spitze 1570
6c	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	88 (weiß)	90 ^b	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ (219.2)	3600–2200 (breit); 1780 (s), 1720 (m, breit); 1680–1300, Spitze 1550
6d	<i>t</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	84 (weiß)	70 ^b	C ₈ H ₁₃ NO ₃ (171.2)	3600–2500 (breit); 1775 (s); 1720 (s); 1680–1540, Spitze 1580
6e	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ NH	86 (weiß)	90 ^b	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199.2)	3550–2400 (breit); 1780 (s); 1720; 1710 (m); 1650–1550, Spitze 1600
6f	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ NH	51 (gelb)	153 (Aceton)	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ (295.3)	3550–2500 (breit); 1780 (m); 1720; 1710 (m); 1650–1550, Spitze 1620
6g	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ N	47 (gelb)	131–133 (Ethylacetat)	C ₂₅ H ₂₃ NO ₃ (385.5)	3550–2500 (breit); 1780 (m); 1720; 1710 (m); 1650–1500, Spitze 1620
6h	<i>N</i> -Methylmorpholin	50 (gelb)	137–139 (Ethylacetat)	C ₉ H ₁₃ NO ₄ (199.2)	3600–2500 (breit); 1780 (m); 1720 (m); 1650–1550, Spitze 1600
6i	Pyridin	88 (weiß)	134–135 ^b	C ₉ H ₇ NO ₃ (177.2)	3200–1900 (breit); 1770 (s); 1720 (s); 1690–1500, Spitze 1600
6j	4-Methylpyridin	48 (gelb)	139–140 (Ethanol)	C ₁₀ H ₉ NO ₃ (191.2)	3200–1900 (breit); 1775 (s); 1720 (s); 1680–1400, Spitze 1590
6k	Isochinolin	45 (gelb)	122–124 (Ethanol)	C ₁₃ H ₉ NO ₃ (227.2)	3200–1900 (breit); 1770 (s); 1720 (s); 1690–1450, Spitze 1620

^a Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C ± 0.30, H ± 0.26, N ± 0.31.

^b Mit Ether gewaschen; nicht umkristallisiert.

Ammonium-semiquadrate 6c–k; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Semiquadrate (4; 1.00 g, 10.2 mmol) wird in Ether (100 ml) gelöst und die Lösung filtriert. Nach Abkühlen auf –15°C wird hierzu unter Rühren eine Lösung des Amins 5 (10.2 mmol) in Ether (40 ml) getropft, wobei sofort die Ausfällung eines Niederschlages einsetzt. Es wird ca. 20 min nachgerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit Ether nachgewaschen. Reinigung: s. Tabelle.

3-Amino-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadrateamids; 8):

3-Amino-4-chlor-cyclobuten-1,2-dion (7; ¹⁹ 3.29 g, 25 mmol) wird in Eisessig (150 ml) gelöst und die Lösung mit Katalysator (Palladium auf Aktivkohle, 3%; 0.33 g) versetzt. Der Reaktionskolben wird evakuiert und mit Wasserstoff beladen. Unter magnetischem Rühren wird auf 50–55°C erhitzt und 24 h unter der Wasserstoff-Atmosphäre (Druck der Wassersäule) belassen. Die Wasserstoff-Aufnahme beträgt zu diesem Zeitpunkt 83% der berechneten Menge. Der Katalysator wird sodann abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingedunstet. Es bleibt eine braune kristalline Masse zurück, die zweimal aus Ethanol umkristallisiert wird. Beige Blättchen; Ausbeute: 350 mg (14%); Schmp. 170°C (Zers.) [Lit.³: Schmp. 85°C (Zers.)]; Enolprobe negativ.

C₄H₃NO₂ ber. C 49.50 H 3.12 N 14.43
(97.1) gef. 49.42 3.18 14.36

IR (KBr): ν = 3400 (scharf), 3200 (breit), 3090 (scharf), 1780, 1740, 1730, 1680–1580 (Spitze bei 1630) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.15 (1 H, =CH), 8.55 und 8.72 ppm (2 H, –NH₂)

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 155.02, 186.39, 191.02, 197.81 ppm.

H. Maibaum dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt am Main, für die Gewährung eines Stipendiums. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. H. Ringsdorf, Universität Mainz, für die Genehmigung zur Aufnahme von NMR- und Massenspektren. Schließlich danken wir den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, und der Bayer AG, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden.

11. Mitteilung: Schmidt, A. H., Botzet, D., Straus, M. *Chem.-Ztg.* **1986**, 110, 273.
- Maibaum, H. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1986.
- Scharf, H. D., Frauenrath, H., Pinske, W. *Chem. Ber.* **1978**, 111, 168.
- Der Name „Moniliformin“ wurde von Cole et al.⁵ ursprünglich für die Alkalisalze des 3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dions eingeführt. In der Folgezeit wurde dieser Name sodann von Belluš et al.^{4a,b} konsequent für die den Alkalisalzen zugrundeliegende Säure benutzt:
(a) Belluš, D., Fischer, H., Greuter, H., Martin, P. *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1784.
(b) Belluš, D., in *Oxocarbons*, West, R. (ed.), Academic Press, New York, 1980; Kap. 9, S. 169.
Andere Arbeitskreise sind zwischenzeitlich diesem Vorschlag gefolgt:
Franck, B., Breipohl, G. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 996.
Kraus, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 1867.
- Cole, R. J., Kirksey, J. W., Cutler, H. G., Douppnik, B. L., Peckham, J. C. *Science* **1973**, 179, 1234.
- Springer, J. P., Clardy, J., Cole, R. J., Kirksey, J. W., Hill, R. K., Carlson, R. M., Isidor, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2267.
- Fischer, H. P., Belluš, D. *DOS* 26 16 756 (1976) Ciba-Geigy AG; *C. A.* **1977**, 86, 72011.
Belluš, D., Fischer, H. P., in: *Advances in Pesticide Science*, Geissbühler, H. (ed.), Pergamon Press, Oxford and New York, 1979, S. 373.
- Zusammenfassungen:
(a) Scharf, H. D., Frauenrath, H., in: *Oxocarbons*, West, R. (ed.), Academic Press, New York, 1980; Kap. 6, S. 101.
(b) Lit.^{4b}.
- Brady, W. T., Saidi, K. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 727.
- Bou, A., Pericas, M. A., Serratos, F. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 361.
- Hoffmann, R. W., Bressel, U., Gehlhaus, J., Häuser, H. *Chem. Ber.* **1971**, 104, 873.
- Ein Gutachter wies darauf hin, daß diese Synthese an einigen Hochschulen im Rahmen des Praktikums für fortgeschrittene Studenten durchgeführt wird mit Ausbeuten von über 25 g Semiquadrateamids pro Ansatz. – Wir danken für diesen Hinweis.

Eingang: 14. Februar 1986
(Revidierte Form: 7. Mai 1986)

- (13) Übersicht über die Synthesen von Quadratsäure: Schmidt, A.H., Ried, W. *Synthesis* **1978**, 869 und hierin zitierte Literatur.
- (14) De Selms, R.C., Fox, C.J., Riordan, R.C. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 781.
- (15) Hoch, M. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1983.
- (16) Schmidt, A.H., Aimène, A., Hoch, M. *Synthesis* **1984**, 754; dort Lit.⁷
- (17) Über den Austausch von Chlor gegen Wasserstoff in Quadratsäureamidchloriden mittels Tri-*n*-butylzinnhydrid in Gegenwart von Azoisobuttersäurenitril siehe: Seitz, G., Morek, H., Schmiedel, R., Sutrisno, R. *Synthesis* **1979**, 361.
- (18) Ried, W., Schmidt, A.H., Isenbruck, G., Bätz, F. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 325.
- (19) Schmidt, A.H., Plaul, W., Aimène, A., Hotz, M., Hoch, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1021.
- (16) Die Verwendung von Eisessig als Solvens ist für eine hohe Produktausbeute wesentlich. Die Verwendung anderer Solventien führt zu niedrigeren Ausbeuten an **2** bzw. zu einem Fehlschlagen der Reduktion.² Untersuchungen über eine Verallgemeinerung dieses Reduktionsverfahrens in Bezug auf das Edukt sind im Gange.