

Zur Regioselektivität der Umsetzung von Methallylisothiocyanat mit monosubstituierten Hydrazinen

C. Richter*, K. Klatt, A. Feuerer und K. Schulze

Leipzig, Sektion Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1991.

Herrn Professor Dr. Rolf Borsdorf zum 60. Geburtstag gewidmet

Regioselectivity of the Reaction of Methallyl Isothiocyanate with Monosubstituted Hydrazines

Abstract. Methallyl isothiocyanate **1** reacts with substituted aryl hydrazines to 1,4- respectively 2,4-disubstituted thiosemicarbazides **4** and **5** in dependence on the reaction conditions and the nature of the aryl

group. The influence of the substituents is discussed. The novel N'-mono- and disubstituted N-methallyl thioureas **2** and **3** are synthesized.

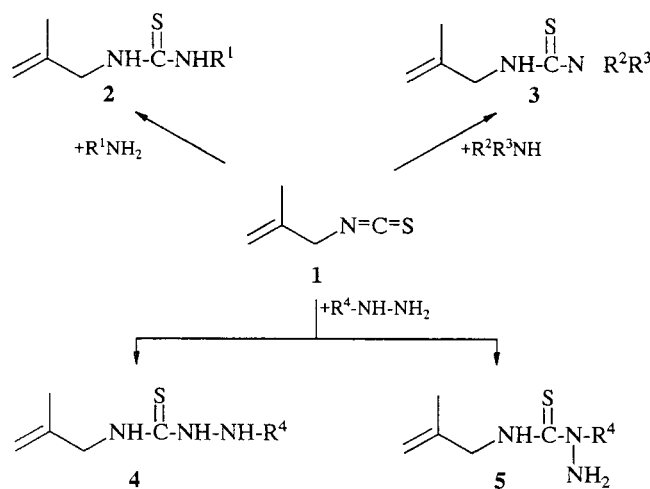
Thioharnstoffe und Thiosemicarbazide, leicht aus Senfölen und Aminen bzw. Hydrazinen darstellbar, sind seit langem wegen ihrer biologischen Wirksamkeit [1], als analytische Nachweis- und Hilfsreagenzien [2] sowie als Synthesebausteine für Heterocyklen [3] geschätzt. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chlorierung von Isobuten und Darstellung zahlreicher Allylchloride [4] gelang uns auch die Synthese entsprechender Allylthiocyanate und deren Umlagerung zu den isomeren Allylisothiocyanaten und auch Vinylisothiocyanaten [5, 6]. Das 1937 durch Bruson und Eastes [7] erstmals exakt beschriebene Methallylisothiocyanat **1** konnten wir in guten Ausbeuten gewinnen und vielfältig als Synthesebaustein einsetzen [8]. Im Gegensatz zum unsubstituierten Allylsenfö, von dem zahlreiche Reaktionen beschrieben wurden, sind nur wenige N-Methallylthioharnstoffe **2** (R^1 = Phenyl [7], 1-Naphthyl [9] und Cyclohexyl [10]) und -thiosemicarbazide **4** (R^4 = Trifluormethylphenyl, 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl [11]) durch Umsetzung des Senföls **1** mit Aminen bzw. Hydrazinen bekannt.

Von uns eingesetzte primäre und sekundäre Amine reagieren in Abhängigkeit von ihrer Nucleophilie bereits bei Zimmertemperatur oder durch kurzes Erhitzen mit Methallylsenfö **1** in sehr guten Ausbeuten zu den kristallinen Thioharnstoffen **2** bzw. **3**, die sich als Mittel zur Chemotherapie pflanzlicher Viroten mit guter Wirkung erwiesen [12].

Monosubstituierte Hydrazine können durch Reaktion des α - oder β - Stickstoffatoms regioisomere Produkte liefern. Erwartet wird die höhere Nucleophilie

des β -Stickstoffatoms in den Arylhydrazinen und die höhere Nucleophilie des α -ständigen in den Alkylhydrazinen [13]. So ist zum Beispiel bekannt, daß Phenylhydrazin mit Alkylhalogeniden in Abhängigkeit von ihrer Struktur hauptsächlich in α -Stellung reagiert und die Addition von Acrylnitril in Abhängigkeit vom pH-Wert entweder in α - oder in β -Stellung erfolgt [14].

Bei der Reaktion monosubstituierter Hydrazine mit Isothiocyanaten entstehen 1,4-disubstituierte oder 2,4-disubstituierte Thiosemicarbazide des Typs **4** und **5** [15].



Das Auftreten von zwei verschiedenen Reaktionsprodukten bei der Reaktion von Phenylsenföl mit p-Tolylhydrazin beobachtete Markwald [16] bereits 1892. Er bezeichnete diese beiden Thiosemicarbazide mit „ α - und β -Verbindung“, wobei er nachwies, daß die „labile α -Verbindung“ in die „ β -Verbindung“ überführbar ist. Sein Irrtum bestand darin, daß er die beiden Verbindungen für Stereoisomere hielt. In einer weiteren Arbeit über „stereoisomere Thiosemicarbazide“ beschreibt Markwald [17] 1899, daß die „labilen“ Isomeren stets niedriger schmelzen als die „stabilen“ und daß in 2- und 3-Stellung substituierte Arylhydrazine nur die „stabilen“ Thiosemicarbazide der „Synform“ ergeben sowie die Natur des Senföls keinen Einfluß auf die Bildung der Isomeren hat. Aber schon 1901 bewiesen Holzmann und Busch [18], daß die bei der Reaktion entstehenden Verbindungen weder Stereoisomere noch Tautomere, sondern Strukturisomere, die 1,4- und 2,4-di-substituierten Thiosemicarbazide, sind.

1904 zeigten Busch, Opfermann und Walther [19] experimentell durch Synthese von 2- (3-Methylphenyl)-4-phenylthiosemicarbazid, daß in 3-Stellung substituierte Arylhydrazine ebenfalls „labile“ (2,4-disubstituierte) Thiosemicarbazide bilden können. Außerdem konnte gezeigt werden, daß nicht alle 2,4-disubstituierten Thiosemicarbazide eine Umlagerung zu den 1,4-disubstituierten Verbindungen eingehen.

Die Regioselektivität der nucleophilen Addition von Arylhydrazinen an Senföle war 1909 Gegenstand weiterer Arbeiten von Busch und Reinhard [20, 21]. Sie stellten fest, daß Arylhydrazine mit Phenylsenföl bei höheren Temperaturen und in unpolaren Lösungsmitteln hauptsächlich, bei direktem Zusammengeben ausschließlich, die 1,4-disubstituierten Thiosemicarbazide bilden, bei tiefen Temperaturen in polaren Lösungsmitteln, bevorzugt in Gegenwart organischer Säuren aber die 2,4-disubstituierten. Es wird angenommen, daß die Nucleophilie des β -Stickstoffatoms durch „Assoziatbildung“ in polaren Lösungsmitteln so weit verringert wird, daß der Angriff am α -Stickstoff erfolgen kann.

Über die bevorzugte Bildung von 2,4-disubstituierten Thiosemicarbaziden aus Monoalkylhydrazinen zumindest als Primärprodukt berichten Jensen und Mitarb. [22]. Aryl- und Hetarylhydrazine, wie z. B. Pyridyl-, Pyrimidyl- und Chinolyldiazine liefern ausschließlich 1,4-disubstituierte Reaktionsprodukte bzw. unter speziellen Reaktionsbedingungen Isomerengemische, deren Isomerenverhältnis vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst wird [15, 23].

Bei unseren Umsetzungen von Methylhydrazin mit Methallylsenföl **1** aber auch mit gesättigten aliphatischen und mit aromatischen Senfölen [24] entstehen unabhängig vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur wie erwartet ausschließlich die 2,4-disubstituierten Thiosemicarbazide, z. B. **5g**.

Wir haben weiterhin gefunden, daß die Regioselektivität der Bildung von 1,4- und 2,4-disubstituierten Thiosemicarbaziden aus Arylhydrazinen und Methallylsenföl nicht allein vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur abhängt, sondern auch noch von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Arylsubstituenten. Arylhydrazine mit +M-Substituenten in para- und meta-Position, z. B. 4-Methylphe-

nylhydrazin und 3,4-Dimethylphenylhydrazin, liefern in Ethanol als Lösungsmittel und bei 0 °C in guten Ausbeuten die 2,4-disubstituierten Thiosemicarbazide **5a–f** und in unpolaren Lösungsmitteln (n-Hexan, Toluol) bei 60 °C die 1,4-disubstituierten Thiosemicarbazide **4a–e**. Arylhydrazine mit +M-Substituenten in ortho-Position und mit -M-Substituenten ergeben wie auch das Phenylhydrazin sowohl in Ethanol bei 0 °C als auch in Hexan oder Toluol bei 60 °C ausschließlich die 1,4-disubstituierten Thiosemicarbazide **4f–p**. Lediglich das 4-Methoxyphenylhydrazin reagiert mit Methallylsenföl und auch mit α -Methylallylsenföl [24] sowohl in Ethanol als auch in Toluol ausschließlich zum 2,4-disubstituierten Thiosemicarbazid.

Man kann annehmen, daß die +M-Substituenten den Elektronenzug auf das α -Stickstoffatom verringern, wodurch insbesondere bei tiefen Temperaturen und in polaren Lösungsmitteln durch Assoziatbildung am β -Stickstoffatom in kinetischer Kontrolle sein nucleophiler Angriff an der Senfölggruppe möglich wird.

Die Bildung der thermodynamisch stabileren 1,4-disubstituierten Thiosemicarbazide in Toluol bei höheren Temperaturen ist auch durch Umlagerung der 2,4-disubstituierten Isomere möglich [16, 22, 25]. Uns gelang diese Umlagerung, z. B. von **5a** nach **4a**, nicht in Lösung, sondern nur beim Erhitzen in Substanz über den Schmelzpunkt.

Die beiden regioisomeren Thiosemicarbazide **4** und **5** sind dünnschichtchromatographisch leicht unterscheidbar. Die Identifizierung der 2,4-disubstituierten Thiosemicarbazide kann eindeutig im $^1\text{H-NMR}$ durch die chemische Verschiebung der Protonen der NH_2 -Gruppe bei 4,43 – 4,51 ppm als Singulett und im Massenspektrum durch die Abspaltung von NH_3 ($m/z = M^+ - 17$) mit hoher Intensität erfolgen.

Die auf dem angegebenen Weg darstellbaren 2,4-disubstituierten Thiosemicarbazide **5** sind geeignete Synthesebausteine für Heterocyclen. Mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden entstehen die erwarteten Thiosemicarbazone [27], die wie auch die Thiosemicarbazide **4** und **5** gute Mittel zur Chemotherapie von Kulturpflanzenvirosen sind und z. T. die Thioharnstoffe **2** und **3** in der Wirkung und der Vielfalt der Anwendung übertreffen [26]. Aliphatische und cycloaliphatische Ketone reagieren mit den Thiosemicarbaziden **5** chemoselektiv zu 2,4,5,5-tetrasubstituierten 1,2,4-Triazolidin-3-thionen [27, 28].

In stark saurem Milieu cyclisieren die Thioharnstoffe **2** und **3**, die Thiosemicarbazide **4** und die Thiosemicarbazone zu entsprechenden 4,5-Dihydro-1,3-thiazolen [29].

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Boëtius-Heiztischmikroskop bestimmt.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente ein 80-MHz-Gerät BS 587 A, der Firma Tesla.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer VARIAN-MAT CH 6 aufgenommen.

Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung erfolgte mit dem Elemental Analyzer CHN-Rapid der Firma Heraeus.

N-Alkyl(Aryl)-N'-methallyl-thioharnstoffe (2) und N,N-Di-alkyl-N'-methallylthioharnstoffe (3)
(Allgemeine Vorschrift)

1,13 g (0,01 mol) Methallylsenfö 1 werden in 10 ml Ethanol gelöst. Dazu werden unter Rühren 0,01 mol des entsprechenden primären bzw. sekundären Amins in 10 ml Ethanol

Tabelle 1 Physikalische Daten und Elementaranalysen der Thioharnstoffe (2 a-v)

Nr.	R ¹	Fp./ °C	Ausb.	Elementaranalyse			Summenformel
			% d. Th.	C	Ber./Gef.	H	N
2a	Benzyl	80	88	65,41/65,61	7,32/7,26	12,72/12,81	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S (220,3)
2b	4-Me-Ph	104	93	65,41/65,62	7,32/7,22	12,72/12,83	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S (220,3)
2c	4-Et-Ph	90	84	66,62/66,91	7,74/7,61	11,96/11,98	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S (234,4)
2d	2-Et-Ph	66	80	66,62/66,83	7,74/7,65	11,96/11,99	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S (234,4)
2e	2,6-(Me) ₂ -Ph	89	82	66,62/66,71	7,74/7,86	11,96/11,87	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S (234,4)
2f	2,5-(Me) ₂ -Ph	74	87	66,62/66,64	7,74/7,69	11,96/11,92	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S (234,4)
2g	2,4-(Me) ₂ -Ph	73	88	66,62/66,52	7,74/7,65	11,96/12,07	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S (234,4)
2h	3,5-(Me) ₂ -Ph	89	92	66,62/66,66	7,74/7,52	11,96/12,00	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S (234,4)
2i	4-MeO-Ph	96	89	60,98/61,04	6,82/6,94	11,86/12,01	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ OS (236,3)
2j	3,5-(MeO) ₂ -Ph	129	76	58,62/58,58	6,81/6,98	10,52/10,64	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (266,4)
2k	4-Cl-Ph	111	94	54,88/55,01	5,44/5,50	11,64/11,64	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₂ S (240,7)
2l	3-Cl-Ph	89	86	54,88/55,00	5,44/5,52	11,64/11,62	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₂ S (240,7)
2m	3,5-Cl ₂ -Ph	116	95	48,01/47,78	4,40/4,76	10,18/10,06	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ S (275,2)
2n	3,4-Cl ₂ -Ph	104	93	48,01/48,09	4,40/4,61	10,18/10,30	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ S (275,2)
2o	3-Cl-4-Me-Ph	94	80	56,57/56,64	5,93/6,07	11,00/11,05	C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ S (254,8)
2p	4-Br-Ph	115	93	46,32/46,41	4,59/4,64	9,82/ 9,83	C ₁₁ H ₁₃ BrN ₂ S (285,2)
2q	4-Cyclohexyl-Ph	136	94	70,78/70,87	8,39/8,26	9,71/ 9,83	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ S (288,4)
2r	4-(Et ₂ N)-2-Me-Ph	131	80	65,93/66,07	8,65/8,38	14,42/14,45	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ S (291,4)
2s	2-Pyridyl	100	78	57,94/57,86	6,32/6,28	20,28/20,18	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ S (207,3)
2t	Propyl	47	72	55,77/55,63	9,36/9,22	16,26/16,41	C ₈ H ₁₆ N ₂ S (172,3)
2u	Butyl	58	78	58,01/57,93	9,74/9,79	15,05/15,12	C ₉ H ₁₈ N ₂ S (186,3)
2v	iso-Butyl	60	77	58,01/57,98	9,74/9,74	15,05/15,08	C ₉ H ₁₈ N ₂ S (186,3)

Tabelle 2 Physikalische Daten und Elementaranalysen der Thioharnstoffe (3)

Nr.	R ²	R ³	Fp./ °C	Ausb.	Elementaranalyse			Summenformel
				% d. Th.	C	Ber./Gef. H	N	(Molmasse)
3a	Propyl	Propyl	115 ^{a)}	78	61,63	10,34	13,07	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ S
					61,56	10,20	13,10	(214,4)
3b	Butyl	Butyl	130 ^{a)}	75	64,41	10,81	11,56	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ S
					64,34	10,59	11,59	(242,4)
3c	Cyclohexyl	Cyclohexyl	69	82	69,33	10,27	9,51	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ S
					69,46	10,31	9,46	(294,5)
3d	Me	Ph	43	78	65,41	7,32	12,72	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S
					65,38	7,40	12,93	(220,3)
3e	Et	Methallyl	42	86	62,21	9,49	13,20	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ S
					62,16	9,52	13,43	(212,3)
3f	Cyclohexyl	Methallyl	83	83	67,61	9,84	10,52	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ S
					67,52	9,88	10,68	(265,4)
3g	–(CH ₂) ₄ –		65	76	58,65	8,75	15,20	C ₉ H ₁₆ N ₂ S
					58,42	8,68	15,10	(184,3)
3h	–(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ –		85	84	53,96	8,05	13,99	C ₉ H ₁₆ N ₂ OS
					53,68	7,86	14,13	(200,3)

^{a)} Kp. bei 1,6 kPa

Tabelle 3 Physikalische Daten und Elementaranalysen der Thiosemicarbazide **4** und **5**

Nr.	R ⁴	Fp./ °C	Ausb.	Elementaranalyse			Summenformel (Molmasse)
			% d. Th.	C	H	S	
4a	4-Me-Ph	135	72	61,24/61,58	7,28/7,30	13,62/13,31	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ S (235,4)
4b	3-Me-Ph	122	50	61,24/61,26	7,28/6,96	13,62/13,38	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ S (235,4)
4c	3,4-(Me) ₂ -Ph	144	61	62,61/62,68	7,68/7,60	12,86/13,08	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ S (249,4)
4d	3-MeO-Ph	107	45	57,34/57,35	6,82/6,71	12,76/12,70	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ OS (251,4)
4e	2-Naphthyl	171	53	66,38/66,28	6,31/6,21	11,81/11,65	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ S (271,4)
4f	2-Me-Ph	131	70	61,24/61,80	7,28/8,00	13,62/13,61	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ S (235,4)
4g	2,6-(Me) ₂ -Ph	172	74	62,61/62,51	7,68/7,82	12,86/12,55	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ S (249,4)
4h	2,5-(Me) ₂ -Ph	179	82	62,61/62,94	7,68/8,09	12,86/12,65	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ S (249,4)
4i	2,4-(Me) ₂ -Ph	166	42	62,61/62,46	7,68/7,44	12,86/12,49	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ S (249,4)
4j	1-Naphthyl	130	42	66,38/66,03	6,31/7,13	11,81/11,61	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ S (271,4)
4k	4-Cl-Ph	159	73	51,65/51,85	5,52/5,56	12,54/12,85	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ S (255,8)
4l	2-Cl-Ph	87	82	51,65/51,73	5,52/5,79	12,54/12,74	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ S (255,8)
4m	2,4,6-Cl ₃ -Ph	193	76	40,69/40,73	3,73/3,98	9,88/ 9,75	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ S (324,7)
4n	4-NO ₂ -Ph	191	81	49,61/49,84	5,30/5,23	12,04/12,17	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂ S (266,3)
4o	Ph	110	86	59,69/59,57	6,83/6,68	14,49/14,40	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ S (221,3)
4p	4-Me-Ph-SO ₂	193	82	48,14/48,06	5,72/5,79	21,42/21,31	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ S ₂ (299,4)
5a	4-Me-Ph	96	45	61,24/61,75	7,28/7,43	13,62/13,32	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ S (235,4)
5b	3-Me-Ph	75	51	61,24/61,39	7,28/7,07	13,62/13,75	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ S (235,4)
5c	3,4-(Me) ₂ -Ph	79	41	62,61/62,86	7,68/7,60	12,86/13,08	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ S (249,4)
5d	2-Naphthyl	146	46	66,38/66,85	6,31/6,20	11,81/11,78	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ S (271,4)
5e	3-MeO-Ph	87	52	57,34/57,00	6,82/6,51	12,76/12,74	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ OS (251,4)
5f	4-MeO-Ph	113	38	57,34/57,24	6,82/6,73	12,76/12,71	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ OS (251,4)
5g	Me	104	78	45,25/45,18	8,23/8,21	20,13/20,32	C ₆ H ₁₃ N ₃ S (159,3)

getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion oder bei Aminen mit geringer Nucleophilie nach kurzem Aufkochen fällt das Produkt in der Kälte bzw. durch Zugabe einiger Tropfen Wasser aus. Es wird aus Ethanol bzw. Ethanol/Wasser umkristallisiert.

1-Aryl-4-methallyl-thiosemicarbazide (4)
(Allgemeine Vorschrift)

0,01 mol des entsprechenden Hydrazins werden in der notwendigen Menge Toluol bei 60 °C gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 1,36 g (0,012 mol) Methallylsenöl **1** in 5 ml Toluol getropft. Die Temperatur wird 15 Minuten beibehalten und danach wird langsam abgekühlt. Das in der Kälte ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert.

2-Aryl-4-methallyl-thiosemicarbazide (5)
(Allgemeine Vorschrift)

0,01 mol des entsprechenden Hydrazins werden in genau so viel Ethanol gelöst, so daß bei 0 °C alles Hydrazin gelöst ist. Zu dieser Lösung werden unter Rühren und Beibehaltung der Temperatur 1,36 g (0,012 mol) Methallylsenöl **1**, gelöst in 5 ml Ethanol, getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht in der Kälte stehengelassen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Literatur

- [1] F. Mietzsch: Angew. Chem. **63** (1951) 254.
- [2] W. Geilmann, R. Neeb: Z. anal. Chem. **152** (1956) 96.
- [3] J. Willems: Fortschr. Chem. Forsch. **5** (1965) 147.
- [4] K. Schulze, S. Hartmann, H. Krüger, M. Mühlstädt, C. Richter, H. Richter: J. Prakt. Chem. **326** (1984) 433.
- [5] K. Schulze, F. Richter, R. Weisheit, R. Krause, M. Mühlstädt, M. Mühlstädt: J. Prakt. Chem. **322** (1980) 629.
- [6] K. Schulze, B. Schulze, C. Richter: Z. Chem. **29** (1988) 41 und dort zitierte Literatur.
- [7] H.A. Bruson, J.W. Eastes: J. Am. Chem. Soc. **59** (1937) 2019.
- [8] M. Mühlstädt, K. Schulze, G. Winkler: J. Prakt. Chem. **315** (1975) 1183.
- [9] A. Kjaer, K. Rubinstein, K.A. Jensen: Acta Chem. Scand. **7** (1953) 518.
- [10] A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzucato, P. Radici: Gazz. Chim. Ital. **90** (1960) 919.
- [11] K. Nagarajan, P.K. Talwalker, C.L. Kulkarni, A. Venkateswarlu, S.S. Prabhu, G.V. Nayak: Ind. J. Chem. **23(B)** (1984) 1243.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	¹ H-NMR (CDCl ₃ /HMDS): δ = ppm				MS (70 eV) m/z = (% des Basispeak)			
	CH ₃ -C	CH ₂ -C=	CH ₂ =C	-NH-	Sonstige	M ⁺	Peaks höchster Intensität	
4b	1,66	4,15	4,73	5,93 + 7,08 7,75	2,22 + 6,50 – 6,78 + 7,24 – 7,34	235(13)	122(71) 107(100)	91(25) 55(35)
4c	1,68	4,16	4,74	5,78 + 6,98 7,31 + 7,58	2,13 + 6,41 – 7,31	249(19)	136(56) 121(100)	91(23) 55(33)
4d	1,65	4,14	4,74	6,06 + 7,09 7,88	3,69 + 6,29 – 6,50 + 7,25 – 7,38	251(11)	138(53) 123(100)	91(26) 55(41)
4e	1,63	4,14	4,70	6,05 + 7,30 7,88	6,93 – 7,73	271(10)	158(49) 143(100)	70(35) 55(86)
4f	1,64	4,13	4,72	5,96 + 7,19 7,76	2,15 + 6,70 – 7,30	235(3)	122(15) 107(100)	91(16) 55(34)
4g	1,66	4,16	4,74	5,79 + 7,53 7,20 – 7,38	2,13 + 2,18 + 6,61 – 7,06	249(39)	136(23) 121(100)	70(25) 55(18)
4h	1,66	4,16	4,74	5,88 + 7,58 7,19 – 7,38	2,11 + 2,19 + 6,56 – 7,00	249(23)	136(16) 121(100)	70(23) 55(20)
4i	1,63	4,13	4,70	5,55 + 7,15 7,33	2,15 + 2,18 + 6,48 – 6,87	249(9)	136(18) 121(100)	70(42) 55(50)
4j	1,61	4,09	4,66	6,74 + 7,41 8,16	7,12 – 7,83	271(27)	158(37) 143(100)	115(80) 55(70)
4k	1,68	4,18	4,76	5,88 + 7,24 7,53	6,71 + 7,19	255(4)	219(18) 142(69)	127(18) 55(100)
4l	1,66	4,18	4,75	6,31 + 7,18 7,96	6,80 – 6,98	255(4)	220(5) 142(74)	127(100) 55(85)
4m	1,73	4,19	4,84	6,60 + 7,50 8,69	7,27 + 7,39	323(1)	288(2) 210(9)	195(22) 55(100)
4n	1,73	4,23	4,80	4,99 + 7,09 7,65 + 9,84	6,93 + 8,19	266(2)	164(28) 137(78)	129(50) 55(100)
4o	1,71	4,16	4,78	4,98 7,36 – 7,48	7,34 – 7,38	221(1)	108(100) 92(20)	77(28) 55(22)
4p	1,63	4,22	4,86	4,75 + 8,67 10,15	2,36 + 7,50 + 7,85	299(3)	129(61) 91(93)	70(61) 55(100)
5a	1,73	4,18	4,80	4,46 + 7,64	2,30 + 7,10 – 7,23	235(1)	218(35) 122(100)	91(31) 55(56)
5b	1,72	4,18	4,79	4,49 + 7,20	2,30 + 7,00 – 7,33	235(1)	218(31) 122(100)	91(52) 55(63)
5c	1,69	4,14	4,79	4,43 + 7,04	2,16 + 6,88 – 7,33	249(3)	232(28) 136(100)	91(28) 55(43)
5d	1,73	4,19	4,81	4,51 7,29 – 7,51	7,29 – 7,80	271(2)	254(29) 158(100)	128(48) 55(61)
5e	1,71	4,17	4,80	4,51 + 7,27	3,72 + 6,75 – 7,43	251(2)	243(38) 138(100)	77(22) 55(47)
5f	1,71	4,18	4,80	4,49 + 7,20	3,75 + 6,86 + 7,20	251(2)	234(63) 138(100)	77(25) 55(53)
5g	1,71	4,10	4,76	3,72 + 7,82	3,60	159(3)	142(20) 155(20)	55(62) 46(100)

- [12] G. Schuster, C. Richter, G. Richter, K. Schulze: Patent am 8. 8. 1989 angemeldet.
- [13] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band 10(2), Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1967, S. 177.
- [14] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band 10(2), Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1967, S. 396.
- [15] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E4, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1983, S. 506 und dort zitierte Literatur.
- [16] W. Markwald: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25** (1892) 3098.
- [17] W. Markwald: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32** (1899) 1081.
- [18] H. Holzmann, M. Busch: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34** (1901) 320.
- [19] M. Busch, E. Opfermann, H. Walther: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37** (1904) 2318.
- [20] M. Busch: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42** (1909) 4596.
- [21] M. Busch, J. Reinhard: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42** (1909) 4602.
- [22] K.A. Jensen, U. Anthoni, B. Kägi, C. Larsen, A. Pedersen: Acta Chem. Scand. **22** (1968) 1.
- [23] V.V. Dunina, V.M. Patanov, E.G. Rukhadse, E.I. Kazakova: Zh. Obshch. Khim. **47** (1977) 2309.
- [24] C. Richter, K. Schulze: unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] T. Pyl, K.H. Scheel, H. Beyer: J. Prakt. Chem. **20** (1963) 255.
- [26] G. Schuster, G. Kluge, F. Pröll, S. Bauer, C. Richter, K. Schulze: Patent am 2. 3. 1990 angemeldet.
- [27] K. Schulze, C. Richter, K. Klatt, R. Ludwig: Z. Chem. **28** (1988) 288.
- [28] K. Schulze, C. Richter, R. Ludwig: Tetrahedron Lett. **30** (1989) 2369.
- [29] C. Richter, A. Hobert, W. Meisner, K. Schulze: J. Prakt. Chem. **333** (1991) 407.

Anschr. d. Verf.:

Dr. C. Richter, K. Klatt, A. Feuerer, Prof. Dr. K. Schulze
Sektion Chemie der Universität Leipzig
Talstr. 35
O-7010 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland