

Dihalogentriphenylphosphorane in der Heterocyclensynthese; 27¹: Heterokondensierte 1,2,4-Triazolo[1,5-*c*]pyrimidine aus Enaminonitrilen via *O*-Ethylformimide

Heinrich Wamhoff*, Elmar Kroth² Christof Strauch²

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn 1, Germany

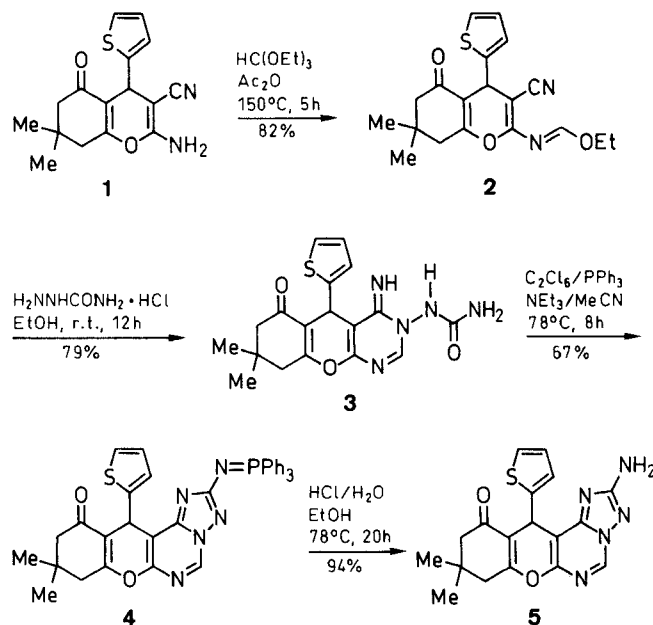
Received 12 March 1993

Herrn Professor E. C. Taylor zum 70. Geburtstag in Freundschaft gewidmet

Heterocondensed 1,2,4-Triazolo[1,5-*c*]pyrimidines from Enamino Nitriles, via *O*-Ethylformimides

By treatment with triethyl orthoformate the enamino nitriles **1**, **6** and **12** are converted into the *O*-ethylformimides **2**, **7** and **13**. Reaction with semicarbazide gives the heterocondensed pyrimidines **3**, **9** and **14**, which are in turn cyclized with dichlorotriphenylphosphorane to afford the 1,2,4-triazolo[1,5-*c*]pyrimidines **4**, **10** and **15**; hydrolysis of the iminophosphoranes leads to the free amines **5**, **11** and **16**.

Zur Synthese von Pyrimidinen aus β -Enaminonitrilen und Formamid wurden früher häufig hohe Temperaturen angewandt^{3–5}. Diese Methode führt unter starken Ausbeuteverlusten oftmals zur Bildung von Di- und Trimerisierungsprodukten. Eine erhebliche Verbesserung dieser Methode in Bezug auf Selektivität und Ausbeute brachte die Einführung der „Orthoester-Methode“, bei der ein β -Enaminonitril zunächst in das *O*-Ethylformimid übergeführt wird⁶. Dazu setzt man das 2-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5-oxo-4-(2'-thienyl)-4*H*-benzo[*b*]pyran-3-carbonitril **1** mit Orthoameisensäure-triethylester in siedendem Acetanhydrid zu dem 2-Ethoxymethylenimino-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5-oxo-4-(2'-thienyl)-4*H*-benzo[*b*]pyran-3-carbonitril **2** um. Unter den vielfältigen Möglichkeiten des nucleophilen Austausches der *O*-Ethylgruppe durch *N*-Nucleophile, wie Ammoniak, Hydrazin, prim. Amine, dem sich meist in situ ein Ringschluß zum Pyrimidin anschließt^{7,8}, erscheint eine bisher unbekannte Umsetzung mit Semicarbaziden besonders interessant. Setzt man das *O*-Ethylformimid **2** mit Semicarbazid-Hydrochlorid in Anwesenheit von Triethylamin um, so wird die Ethoxygruppe rasch nucleophil substituiert. Eine offenkettige Zwischenstufe konnte jedoch nicht isoliert und charakterisiert werden, da sofort ein weiterer nucleophiler Angriff des Semicarbazid-N-Atoms auf die benachbarte aktivierte Nitril-Funktion erfolgt und sich ein Pyrimidinring zum (3,4,6,7,8,9-Hexahydro-4-imino-8,8-dimethyl-6-oxo-5(2'-thienyl)-4*H*-benzo[*b*]pyrano[2,3-*d*]pyrimidin-3-yl)-harnstoff (**3**) schließt. Harnstoffe lassen sich unter dem Einfluß des in situ aus Triphenylphosphan, Hexachlorethan und Triethylamin gebildeten Dichlortriphenylphosphorans⁹ zu Carbodiimiden dehydratisieren^{9,10}. Anschließend greift die benachbarte Imin-Gruppe das Carbodiimid-C nucleophil an, wobei auf neuartige Weise in hohen Ausbeuten ein 1,2,4-Triazolring ankondensiert wird. Experimentell hat sich gezeigt, daß sich der Harnstoff **3** und die später abgehandelten **9** und **14** nur mit 2 Äquivalenten Dichlortriphenylphosphoran vollständig umsetzen, denn es schließt sich eine Phosphorylierung der Aminogruppe in **3** zum 2-Triphenylphosphoranylidenamino-4*H*-benzo[*b*]pyrano[3,2-*e*][1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pyrimidin-11-on (**4**) an. Unter Säurekatalyse wird die Iminophosphorangruppe zum Amino-8,9,10,11-tetrahydro-9,9-dimethyl-12(2'-thienyl)-4*H*-benzo[*b*]pyrano[3,2-*e*][1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pyrimidin-11-on (**5**) hydrolysiert¹¹ (Schema 1).

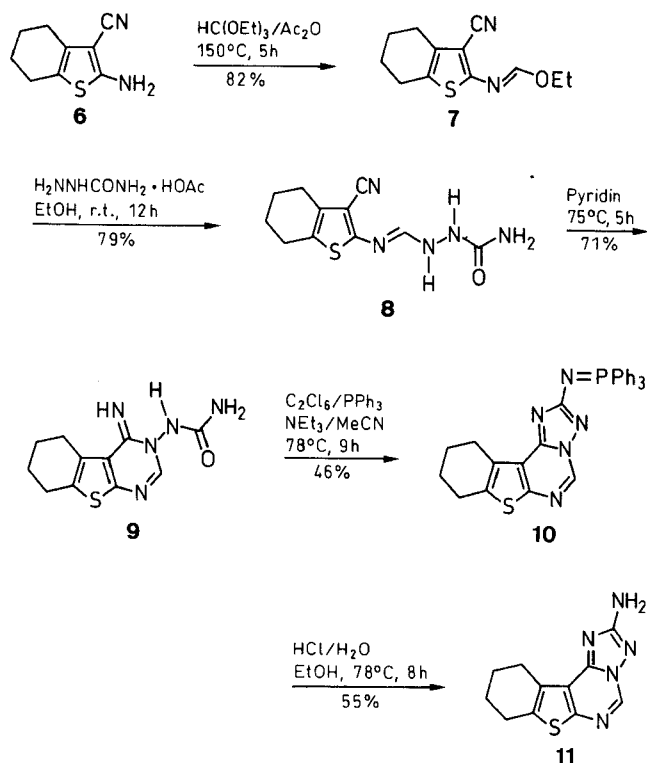


Schema 1

Über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des Dichlortriphenylphosphorans in der modernen Heterocyclensynthese wurde in neuerer Zeit viel berichtet¹. Im Rahmen des „Baukastenprinzips“ zur Synthese maßgeschneiderter Heterocyclensysteme erwiesen sich insbesondere die aus heterocyclischen oder heteroaromatischen β -Enaminoestern dargestellten Iminophosphorane als wertvolle Ausgangsverbindungen u. a. zur Synthese heterokondensierter Azepine, Thiepine, Thiecine, Azocine, Oxazine, Tetrazine, Pyridine und Pteridine^{12,13}.

Um die Anwendungsbreite der gefundenen Reaktionssequenz zu ermitteln, wurde auch das 2-Amino-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*b*]thiophen-3-carbonitril (**6**)²⁵ unter den in Schema 1 beschriebenen Bedingungen mit Orthoameisensäure-triethylester zu dem 2-Ethoxymethylenimino-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*b*]thiophen-3-carbonitril (**7**) umgesetzt. Setzt man **7** mit Semicarbazid-Acetat um, so gelangt man zu dem offenkettigen 3-Cyano-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[*b*]thiophen-2-methyleniminosemicarbazid (**8**), das in diesem Fall ausreichend stabil ist, sich somit isolieren und charakterisieren läßt. Durch kurzes Erhitzen in Pyridin reagiert **8** glatt unter Ringschluß zum (5,6,7,8-Hexahydro-4-imino-benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]pyrimidin-3-yl)-harnstoff (**9**).

Unter der Einwirkung von Dichlortriphenylphosphoran gelingt der Ringschluß zum 8,9,10,11-Tetrahydro-2-triphenylphosphoranylidenamino-benzo[*b*]thieno[3,2-*e*][1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pyrimidin (**10**). Ebenso problemlos erfolgt saure Hydrolyse zum 2-Amino-8,9,10,11-tetrahydrobenzo[*b*]thieno[3,2-*e*][1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pyrimidin (**11**) (Schema 2).



Schema 2

In einer weiteren analogen Reaktionssequenz folgt ein Beispiel aus der Pyrazin-Reihe. Das 2-Aminopyrazin-3-carbonitril (**12**)²⁴ läßt sich leicht in das 2-Ethoxymethyleniminopyrazin-3-carbonitril (**13**)²⁷ überführen. Die anschließende Substitution mit Semicarbazid-Hydrochlorid erfolgt leicht zum 3,4-Dihydro-(4-iminopteridin-3-yl)-harnstoff (**14**), ohne daß sich eine offenkettige Zwischenstufe fassen läßt. Auch hier gelingt in guter Ausbeute der Ringschluß mit Dichlortriphenylphosphoran zum neuartigen Ringgerüst des 2-Triphenylphosphoranylideneamino[1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pteridin (**15**) und anschließende saure Hydrolyse zum 2-Amino[1,2,4]triazolo[1,5-*c*]pteridin (**16**).

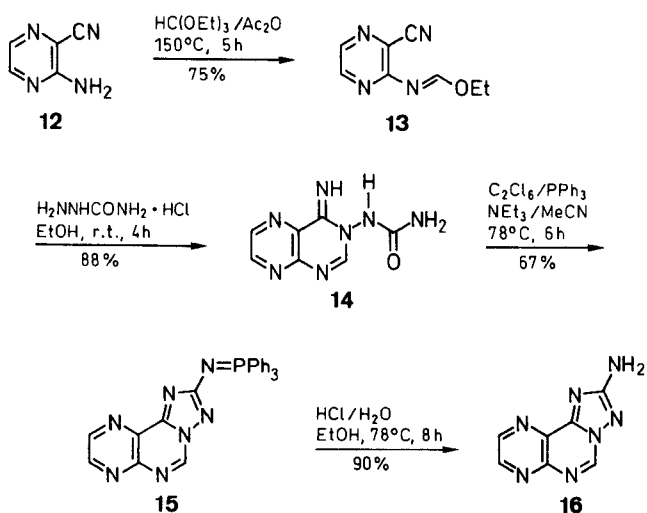


Tabelle 1. Hergestellte Verbindungen 1–5, 8–11, 13–16

Pro- dukt ^a	Aus- beute (%)	mp (°C)	MS (M ⁺) <i>m/z</i> (%)	IR (KBr) <i>v</i> (cm ⁻¹)
1	95	218	–	3370–3200, 3197, 1670
2	82	128	356 (100)	2200, 1670, 1613, 1355
3	79	222	385 (2.4)	3400, 3298, 3170, 1735, 1663, 1640, 1605
4	67	270	628 (FAB, M ⁺ + H)	1640, 1555, 1495, 1370
5	94	226	367 (100)	3480, 3340, 3170, 1634, 1535
8	79	178	263 (FAB, M ⁺ + H)	3440, 3255, 2195, 1665, 1585
9	71	174	264 (FAB, M ⁺ + H)	3400, 3300, 3100, 1635, 1560, 1540
10	46	230	505 (100)	1610, 1580, 1320
11	55	243	245 (100)	3460–3100, 1620, 1520
13	75	161	176 (100)	2210, 1610
14	88	199	205 (6.4)	3365, 3280, 3100, 1705, 1645, 1595
15	67	265	447 (100)	1535, 1495
16	90	268	187 (100)	3380, 3280, 3150, 1640, 1615

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.43, H ± 0.22, N ± 0.40.

Kondensierte Triazole zeigen ein breites Spektrum von pharmakologischen Eigenschaften^{14,15} und haben auch im Pflanzenschutz¹⁶ Bedeutung erlangt. Insbesondere 1,2,4-Triazolo[1,5-*c*]pteridine, aber auch andere 1,2,4-Triazolo[1,5-*c*]pyrimidine sind wegen ihrer konstitutionellen Verwandtschaft zu natürlich vorkommenden Pteridinen und Purinen von Interesse und Gegenstand aktueller Forschung^{17–24}.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G (in KBr); ¹H-NMR, ¹³C-NMR: 90 MHz Bruker WH-90, 200 MHz Bruker AC-200, 250 MHz Bruker WM-250, 400 MHz Bruker WH-400; MS: A.E.I. (Kratos) MS 30 und MS 50, 70 eV (EI); Concept 1 H (FAB).

Die Verbindungen **6**²⁵, **7**²⁶, **12**²⁴ und **13**²⁷ wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Für alle neuen Verbindungen werden zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.43, H ± 0.22, N ± 0.40.

2-Ethoxymethylenimino-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5-oxo-4-(2-thienyl)-4H-benzob[pyran]-3-carbonitril (**2**):

Die Verbindung **1**² (1.5 g, 5 mmol) wurde in Ac₂O (10 mL) suspendiert und mit HC(OEt)₃ (870 mg, 6 mmol) versetzt. Man rührte die Suspension 5 h unter Rückflußsieden. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das verbleibende Öl aus EtOH umkristallisiert.

[3,4,6,7,8,9-Hexahydro-4-imino-8,8-dimethyl-6-oxo-5-(2-thienyl)-4H-benzob[pyran]-[2,3-*d*]pyrimidin-3-yl]-harnstoff (**3**) und 3,4-Dihydro-4(imino-pteridin-3-yl)-harnstoff (**14**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die *O*-Ethylformimide **2** oder **13**²⁷ (5 mmol) und Semicarbazid-hydrochlorid (560 mg, 5 mmol) wurden in EtOH (15 mL) und (1 mL) NEt₃ suspendiert und 12 h (**2**) bzw. 4 h (**13**) bei RT gerührt. Dann wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit H₂O und EtOH gewaschen und mit heißem MeOH digeriert.

(5,6,7,8-Hexahydro-4-imino-benzob[thieno[2,3-*d*]pyrimidin-3-yl)-harnstoff (**9**)

Das *O*-Ethylformimid **7** (1.17 g, 5 mmol) und Semicarbazid-acetat (744 mg, 5.47 mmol) wurden in EtOH (30 mL) suspendiert und 9 h bei RT gerührt. Nach 24 h bei RT wurde der ausgefallene Nieder-

Tabelle 2. ^1H und ^{13}C NMR Daten der hergestellten Verbindungen 1–5, 8–11, 13–16

Pro- dukt	^1H NMR (DMSO- d_6 /TMS) ^a δ , J (Hz)	^{13}C NMR (DMSO- d_6) ^a δ
1	0.78 (s, 3H, H-9)*, 0.84 (s, 3H, H-10)*, 1.66–2.30 (m, 4H, H-6, 8), 4.37 (s, 1H, H-4), 4.60 (br s, 2H, NH_2), 6.58–6.65 (m, 2H, H-13, 14), 6.67 (dd, 1H, $J = 4.6, 1.1$, H-12)	26.80 (C-9), 28.65 (C-4), 30.18 (C-10), 31.58 (C-7), 39.98 (C-8), 50.02 (C-6), 58.76 (C-3), 113.11 (C-4a), 119.34 (C-15), 123.60 (C-13)*, 123.77 (C-12)*, 126.36 (C-14)*, 148.67 (C-11), 158.66 (C-2), 161.88 (C-8a), 195.27 (C-5)
2	1.02 (s, 6H, H-9, 10), 1.32 (t, 3H, $J = 4.93$, H-18), 2.23 (s, 2H, H-8), 2.45 (s, 2H, H-6), 4.40 (q, 2H, $J = 4.93$, H-17), 4.85 (s, 1H, H-4)	13.85 (C-18), 27.51 (C-9), 29.09 (C-10), 32.24 (C-7), 32.43 (C-4), 40.72 (C-8), 50.62 (C-6), 64.48 (C-17), 83.57 (C-3), 112.90 (C-4a), 117.00 (C-15), 124.84 (C-13), 125.52 (C-12), 127.17 (C-14), 146.30 (C-11), 156.20 (C-2), 159.60 (C-16), 162.42 (C-8a), 195.86 (C-5)
3	0.88 (s, 3H, H-15), 0.96 (s, 3H, H-16), 1.85–2.31 (m, 2H, H-9), 2.32–2.66 (durch Lösungsmittel überlagert, m, H-7), 5.07 (s, 1H, H-5), 6.35 (br s, 2H, NH_2), 6.68–6.83 (m, 2H, H-13, 14), 6.90 (br s, 1H, NH), 7.20 (dd, 1H, $J = 5.2, 1.0$, H-12), 7.90 (s, 1H, H-2), 8.00 (br s, 1H, NH)	26.62 (C-15), 28.32 (C-5), 28.74 (C-16), 31.92 (C-8), 39.91 (C-9), 50.07 (C-7), 101.15 (C-4a), 113.18 (C-5a), 124.56 (C-13), 125.47 (C-12), 126.53 (C-14), 146.67 (C-11), 152.90 (C-17), 154.52 (C-4), 157.81 (C-10a), 163.88 (C-9a), 195.82 (C-6)
4	1.07 (s, 3H, H-15), 1.12 (s, 3H, H-16), 2.27 (s, 2H, H-9), 2.60 (s, 2H, H-7), 5.42 (s, 1H, H-5), 6.45–8.05 (durch Lösungsmittel überlagert, m, H_{arom}), 8.63 (s, 1H, H-2)	27.67 (C-15), 29.26 (C-5, 16), 32.17 (C-8), 41.26 (C-9), 50.82 (C-7), 100.98 (C-4a), 113.26 (C-5a), 125.46 (C-12), 126.94 (C-14), 128.58 (d, 12.45, C-18), 129.03 (d, 101.80, C-16), 132.13 (d, 2.93, C-19), 133.23 (d, 10.25, C-17), 135.88 (C-2), 146.63 (C-11), 151.87 (C-9a)*, 152.19 (C-4)*, 164.72 (C-17), 171.19 (C-10a), 196.21 (C-6)
5	1.02 (s, 3H, H-15), 1.10 (s, 3H, H-16), 2.13–2.45 (m, 2H, H-9), 2.64 (s, 2H, H-7), 5.40 (s, 1H, H-5), 6.59 (br s, 2H, NH_2), 6.78–7.32 (m, 3 H_{arom}), 9.13 (s, 1H, H-12)	26.55 (q, 124.6, C-15), 28.81 (q, 136.7, C-5, C-16), 31.85 (d, 3.7, C-8), 40.11 (t, 128.6, C-9), 49.98 (t, 127.5, C-7), 100.13 (d, 6.88, C-4a), 112.55 (s, C-5a), 124.74 (ddd, 187.44, 10.37, 10.23, C-13), 125.33 (d, m, 166.38, C-12), 126.77 (ddd, 167.63, 4.88, 4.88, C-14), 137.62 (d, 216.2, C-2), 146.45 (m, C-11), 152.19 (t, 3.25, C-9a), 152.26 (d, 15.8, C-4), 164.49 (m, C-17), 168.21 (s, C-10a), 195.75 (t, 6.27, C-6)
8	1.75 (s, 4H, H-5, 6), 6.10 (br m, 2H, NH_2), 7.78 (s, 1H, H-9), 9.56 (br s, 1H, NH). Die Signale der H-4 und H-7-Protonen werden durch Lösungsmittel überlagert	– ^b
9	1.78 (s, 4H, H-5, 6, 7), 2.70 (s, 2H, H-5), 2.98 (s, 2H, H-8), 6.54 (br s, 2H, NH_2), 7.77 (s, 1H, NH), 9.22 (s, 1H, H-2)	22.22 (C-6), 22.48 (C-7), 24.81 (C-5), 26.08 (C-8), 117.73 (C-8a), 127.87 (C-4a), 133.12 (C-5a), 136.59 (C-2), 148.57 (C-4), 152.86 (C-9a), 170.55 (C-9)
10	1.87 (br s, 4H, H-6, 7), 2.81 (s, 2H, H-5), 2.96 (s, 2H, H-8), 7.28–7.60 (m, 9H, H-13, 14), 7.72–7.98 (m, 6H, H-12), 8.70 (s, 1H, 2H)	22.23 (C-6), 23.03 (C-7), 25.19 (C-8), 118.63 (C-8a), 128.33 (d, 18.49, C-13), 128.84 (C-4a), 129.10 (d, 101.73, C-11), 131.96 (d, 2.82, C-14), 133.19 (d, 9.92, C-12), 134.24 (C-2), 136.23 (C-5a), 148.69 (C-4), 153.05 (C-9a), 169.19 (C-10)
11	1.78–2.18 (m, 4H, H-7), 2.90 (m, 2H, H-5), 3.09 (m, 2H, H-8), 4.75 (br s, 2H, NH_2), 8.85 (s, 1H, H-2)	– ^b
13	1.98 (t, 3H, $J = 6$, H-10), 4.78 (q, 2H, $J = 6$, H-9), 8.41 (s, 1H, H-8), 8.29 (d, 1H, $J = 2$, H-6), 8.31 (d, 1H, $J = 2$, H-5)	13.98 (C-10), 64.78 (C-9), 115.16 (C-7), 125.71 (C-3), 141.28 (C-6), 145.85 (C-5), 157.50 (C-3), 162.20 (C-8)
14	6.55 (s, 2H, H-12), 8.20 (s, 1H, H-10), 8.68 (d, 1H, $J = 2$, H-6), 8.84 (d, 1H, $J = 2$, H-7), 8.96 (br, 2H, H-2, 9)	132.85 (C-4a), 143.17 (C-2), 148.84 (C-6), 151.10 (C-8a), 154.05 (C-7), 155.73 (C-11), 158.06 (C-4)
15	7.50–8.00 (m, 15 H_{arom}), 8.70 (d, 1H, $J = 2$, H-6), 8.77 (d, 1H, $J = 2$, H-7), 8.90 (s, 1H, H-2)	128.57 (d, 199.0, C-11), 128.85 (d, 16.5, C-13), 132.41 (d, 2.31, C-14), 132.59 (d, 13.2, C-12), 140.60 (C-6), 145.20 (C-7), 147.75 (C-2)*, 148.20 (C-4a)*, 149.95 (C-8a)*, 167.20 (C-4), 169.00 (C-10)
16	5.82 (br s, 2H, NH_2), 7.60 (d, 1H, $J = 2$, H-6), 7.79 (d, 1H, $J = 2$, H-7), 7.97 (s, 1H, 2H)	141.49 (C-8a), 142.39 (C-6), 152.82 (C-7), 153.01 (C-10), 154.15 (C-4a), 158.81 (C-4), 159.91 (C-2)

^a * = austauschbar.^b Wegen zu geringer Löslichkeit der Verbindung in allen für die NMR-Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmitteln konnte kein vollständiges ^{13}C NMR-Spektrum aufgenommen werden.

schlag abfiltriert und aus DMF umkristallisiert. Anschließend wurde das dargestellte 3-Cyano-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[b]thiophen-2-methyleniminosemicarbazid (**8**) in Pyridin (20 mL) suspendiert und 5 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mehrfach aus MeOH umkristallisiert.

Iminophosphorane **4**, **10** und **15**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Harnstoffe **3**, **9** oder **14** (2.6 mmol), Hexachlorethan (1.48 g, 6.2 mmol) und Triphenylphosphan (1.63 g, 6.2 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre in absolutem MeCN (25 mL) suspendiert. Bei Siedetemperatur wurde langsam NEt_3 (2 mL, 14 mmol) zugetropft und 8 h (**3**), 7 h (**9**) bzw. 6 h (**14**) unter Rückflußsieden gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, in heißem MeOH digeriert und aus Dioxan umkristallisiert.

2-Amino-8,9,10,11-tetrahydro-9,9-dimethyl-12-(2-thienyl)-4h-benzo[b]pyrano[3,2-e]-[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidin-11-on (**5**), 2-Amino-8,9,10,11-tetrahydro-benzo[b]thieno[3,2-e]-[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidin (**11**) und 2-Amino[1,2,4]triazolo[1,5-c]pteridin (**16**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Iminophosphorane **4**, **10** oder **15** (1 mmol) wurden in EtOH (10 mL) und H_2O (2 mL) mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt und 20 h (**4**), 15 h (**10**), bzw. 8 h (**15**) unter Rückflußsieden gerührt. Nach 10 h Stehen bei RT wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Dioxan umkristallisiert.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der BAYER AG für die Unterstützung dieser Arbeiten. E. K. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung und C. S. der Hanns-Seidel-Stiftung für Promotionsstipendien.

- (1) Wamhoff, H.; Berressem, R.; Herrmann, S. *Synthesis* **1993**, 107.
(2) Aus den Dissertationen E. Kroth und C. Strauch, Universität Bonn 1992/93.
(3) Gewald, K. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1002.
(4) Taylor, E. C.; Kalenda, N. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5108.
(5) Cheng, C. C.; Robins, R. K. *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1240.
(6) Birkette, P. R.; Chapleo, C. B.; Mackenzie, G. *Synthesis* **1991**, 157.
(7) Shaw, G.; Butler, D. N. *J. Chem. Soc.* **1959**, 4040.
(8) Taylor, E. C.; Löffler, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3147.
(9) Appel, R.; Willms, L. *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3209.
(10) Achakzi, D.; Ertas, M.; Appel, R.; Wamhoff, H. *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3188.
(11) Wamhoff, H.; Haffmanns, G.; Schmidt, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1691.
(12) Wamhoff, H. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1985**, 38, 299.
(13) Wamhoff, H.; Dzenis, J.; Hirota, K. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1992**, 55, 129.
(14) Jackson, W. D.; Polaya, J. B. *Aust. J. Sci.* **1951**, 13, 149.
(15) Kathalwaly, F. G. US Pat. 3 850 932 (1974); *Chem. Abstr.* **1975**, 82, 140175.
(16) Büchel, K. H. (Ed.), *Chemistry of Pesticides*, Wiley Interscience: New York, 1983.
(17) Knottke, K.; Kühmstedt, H.; Knoke, D. *Pharmazie* **1983**, 38, 25.
(18) Sato, Y.; Shimoji, Y.; Fujita, H.; Shishino, H.; Mizuno, H.; Kobayasi, S.; Kumakura, S. *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 927.
(19) Taylor, E. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, 27, 1.
(20) Taylor, E. C.; Reiter, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 285.
(21) Taylor, E. C.; Jacobi, P. A.; Martinelli, M. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5416.
(22) Taylor, E. C.; Ray, P. S. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1812.
(23) Taylor, E. C.; Ray, P. S. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3997.
(24) Taylor, E. C.; Perlmann, K. C.; Kim, Y.; Sword, I. P.; Jacobi, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6413.
(25) Gewald, K.; Schinke, E.; Böttcher, H. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 94.
(26) Sauter, F.; Stanetty, P. *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 1111.
(27) Albert, A.; Ohta, K. *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3727.