

## Zur Reaktion von Malonsäurederivaten mit Homophthalimiden

Umlagerungen von Heterocyclen, 2. Mitt.<sup>1</sup>

Von

**Th. Kappe\*** und **G. Nöhammer**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1971)

*Rearrangement Reactions of Heterocyclic Compounds, II: The Reaction of Malonic Acid Derivatives with Homophthalimides*

The reaction of homophthalimides (**1 a—b**) and mono-substituted malonyl chlorides in the presence of *N,N*-dimethylaniline gives the 4-hydroxy-2-pyrone derivatives **4 a—d**. These compounds are rearranged to dihydroxy-naphthalimides (**6 a—d**) when heated at about 200°. The kinetics of this reaction have been studied. Compounds **6 a—f** are also obtained in high yield by the one step reaction between **1 a—b** and 2,4,6-trichlorophenyl malonates **2 a—c** at 240—260°.

Die Homophthalimide **1 a—b** reagieren mit monosubstit. Malonylchloriden in Gegenwart von *N,N*-Dimethylanilin zu den 4-Hydroxy-2-pyrone-derivaten **4 a—d**. Durch Erhitzen auf 200° werden diese Verbindungen in Dihydroxy-naphthalsäureimide (**6**) umgelagert. Die Aktivierungsparameter für die Reaktion **4 a** → **6 a** und **4 b** → **6 b** sind bestimmt worden. Die Verbindungen **6 a—f** können auch direkt durch Umsetzung der Homophthalimide **1 a—b** mit substit. Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylestern bei 240—260° gewonnen werden.

Vor einiger Zeit konnte *Schneckenburger*<sup>2</sup> in einer Reihe von Mitteilungen zeigen, daß Homophthalsäureanhydrid basenkatalysiert vorwiegend C-acyliert wird. Unter gewissen Bedingungen und mit bestimmten Acylierungsmitteln werden jedoch auch O-Acylderivate erhalten, welche sich von der tautomeren Enolform des Homophthalsäureanhydrids ableiten. Die letzteren Verbindungen lassen sich schließlich nach Art einer *Claisen—Haase*-Umlagerung in die entsprechenden C-Acylderivate überführen.

\* Herrn Prof. Dr. *Erich Ziegler* in Freundschaft und Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.

Diese Beobachtungen gaben uns zu der Vermutung Anlaß, daß Homophthalsäurederivate mit reaktiven Malonsäureverbindungen gleichzeitig sowohl C- als auch O-acylierbar sein könnten, wobei unter Ringschluß 4-Hydroxy-2-pyrone entstehen sollten. Da Homophthalsäureanhydrid bereits beim Erhitzen Zersetzung<sup>3, 4, 5a</sup> erleidet und insbesondere dessen Acylderivate eine Reihe von Umlagerungen<sup>6</sup> eingehen können, schien diese Substanz für derartige Versuche nicht sehr geeignet. Tatsächlich erweisen sich Homophthalimide (**1 a—b**) als geeignetere Modells-substanzen. Im folgenden soll daher über die Umsetzungen der Verbindungen **1 a** und **1 b** mit reaktiven Malonsäurederivaten berichtet werden.

Die zunächst untersuchte Reaktion der Homophthalimide **1 a—b** mit monosubstit. Malonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylestern **2 a—c**<sup>7, 8, 9</sup> bei 240—260° führt in durchschnittlich 80proz. Ausbeute zu gelben Substanzen, deren Summenformeln der Addition des entsprechenden Malonylrestes an das Homophthalimidsystem entsprechen. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen, insbesondere aber eine positive FeCl<sub>3</sub>-Reaktion, sind jedoch mit der erwarteten Struktur von 4-Hydroxy-2-pyrone-derivaten (**4**) nicht vereinbar. Die Beobachtung, daß bei kürzerer Reaktionszeit und etwas niedrigerer Reaktionstemperatur eine zweite Substanz im Dünnschichtchromatogramm der Rohprodukte aufschien, ließ vermuten, daß die gelben Substanzen bereits Folgeprodukte der 4-Hydroxy-2-pyrone (**4**) seien.

Tatsächlich lassen sich die 1-Hydroxy-5,6-dihydro-3*H*-pyrano-[2,3-*c*]isochinolin-3,6-dione **4 a—d** in guter Ausbeute durch Umsetzung der Homophthalimide **1 a—b** mit Phenyl- (**3 a**) bzw. Benzylmalonylchlorid (**3 b**) bei relativ niedriger Reaktionstemperatur (< 110°) gewinnen. Die Pyronderivate **4 a—d** sind farblose Verbindungen, welche beim Erhitzen in die entsprechenden gelben — bereits durch direkte Reaktion von **1 a—b** mit **2 a—b** erhaltenen — Dihydroxy-naphthalsäureimide **6 a—d** übergehen.

Diese Reaktion verläuft demnach analog der bereits beschriebenen Umlagerung<sup>1</sup> von 4-Hydroxy-5,6-benzo-cumarinen in 3,9-Dihydroxy-1-phenalenone über ein Acylketen (in diesem Falle **5**). Da die Umlagerung quantitativ erfolgt und im übrigen die unterschiedlichen UV-Spektren (s. Abb. 1 und 2) von Ausgangs- und Endprodukt eine einfache Meßmethodik erlauben (s. Exper. Teil), haben wir die Kinetik der Reaktionen von **4 a** → **6 a** und **4 b** → **6 b** untersucht.

Die für eine monomolekulare Reaktion erster Ordnung ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und Halbwertszeiten sind in Tab. 1, die Aktivierungsparameter in Tab. 2 angeführt. Eine ausführliche Diskussion dieser Werte wird im Zusammenhang mit jenen der 4-Hydroxy-benzocumarin → 3,9-Dihydroxy-1-phenalenon-Umlagerung<sup>10</sup> erfolgen. Ein Vergleich mit diesen Daten<sup>5b</sup> zeigt, daß als geschwindigkeitsbestimmen-

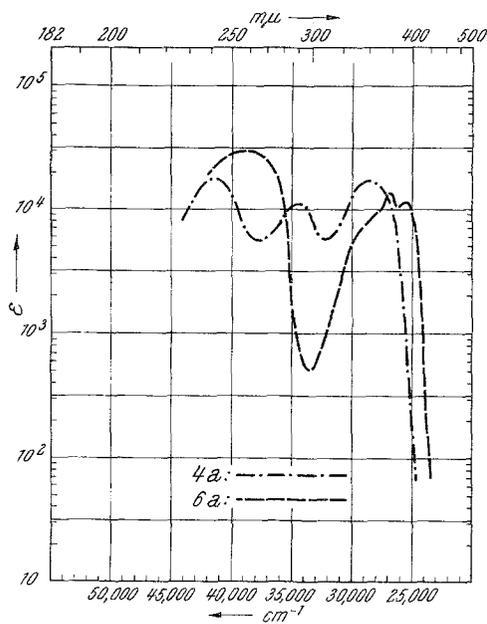


Abb. 1. Die UV-Spektren von **4 a** und **6 a** in *THF*

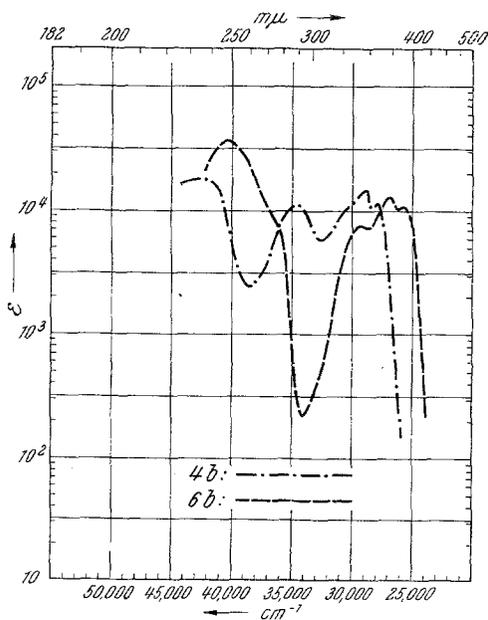


Abb. 2. Die UV-Spektren von **4 b** und **6 b** in *THF*

der Schritt die Ringöffnung zum Acylketen **5\*** anzunehmen ist. Dadurch wird es möglich, die von *E. Ziegler*<sup>11</sup> bei einer Reihe von Reaktionen postulierte und qualitativ IR-spektroskopisch nachgewiesene<sup>12</sup> Bildung von Acylketenzwischenstufen quantitativ zu erfassen und Substituenteneinflüsse zu untersuchen.

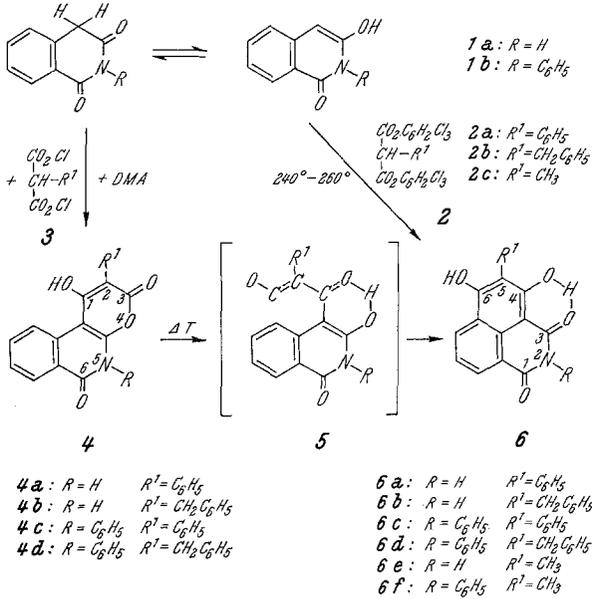


Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Umlagerung von **4** → **6** in Trichlorphenol

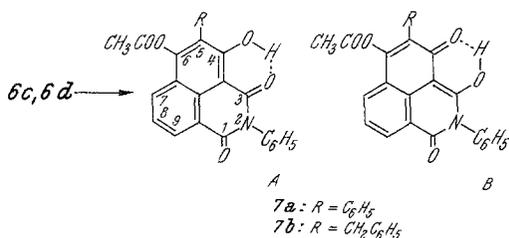
	150°	160°	170°	180°	190°
<b>4a</b> → <b>6a</b>					
$k$ [sec <sup>-1</sup> ]			$6,55 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$
$t_{1/2}$ [sec]			1 058	481	231
<b>4b</b> → <b>6b</b>					
$k$ [sec <sup>-1</sup> ]	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$6,80 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	
$t_{1/2}$ [sec]	2 390	1 019	499	212	

Tabelle 2. Aktivierungsparameter der Umlagerung von **4** → **6** in Trichlorphenol

Umlagerung	$E_A$ [kcal/Mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\log A$	$\Delta S^\ddagger$ [Clausius]
<b>4a</b> → <b>6a</b>	31,3	30,2	12,23	— 5,6
<b>4b</b> → <b>6b</b>	30,6	29,9	12,27	— 5,7

\* Im Formelbild **5** fehlt in der Ketengruppe eine Doppelbindung; die Bindung von Keton-O zum Wasserstoff ist punktiert zu denken.

Eine Betrachtung der Aktivierungsenergien  $E_A$  im hier untersuchten Fall zeigt, daß in Trichlorphenol die Bildung des Benzyl-acylketens etwas leichter erfolgt als die des Phenylderivates. Nun ist bisher angenommen worden, daß die Ursache der durchwegs höheren Ausbeuten bei Verwendung von Phenylmalonsäureverbindungen gegenüber den entsprechenden Benzylderivaten auf den leichteren Zerfall der ersteren in eine Acylketenzwischenstufe zurückzuführen sind<sup>1, 13</sup>. Die beobachteten höheren Ausbeuten für die phenyl-substituierten Endprodukte dürften auf die gegenüber den Benzylderivaten geringere Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln zurückzuführen sein.



Abschließend scheinen noch einige Bemerkungen zur Struktur der Naphthalsäureimide **6** angebracht. Neben der in Formel **6** wiedergegebenen 4,6-Dihydroxy-1,3-dion-Form wären noch die tautomeren 3,6-Dihydroxy-1,4-dion- und schließlich die 3,4-Dihydroxy-1,6-dion-Struktur denkbar. Die IR-Spektren lassen keine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formulierung zu. Neben der C-1-Imidcarbonylbande bei 1690—1660/cm findet sich eine zweite Carbonylabsorption bei 1640—1630/cm, bei welcher es sich um das assoziierte zweite Imidcarbonyl (wie in Formel **6** angedeutet) handeln kann. Möglich ist aber auch eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte C=O-Frequenz, wie sie in der 3-Hydroxy-4-on-Struktur vorliegen würde und früher bereits bei den analogen Hydroxyphenalenonen beobachtet worden ist<sup>1</sup>. Die Acetylierung der Verbindungen **6** mit Essigsäureanhydrid und anschließender Aufarbeitung mit Wasser zeigt ein bemerkenswertes Ergebnis insofern, als nur Monoacetylderivate (**7 a—7 b**) gebildet werden. Neben der hinzutretenden Esterabsorption bei 1760/cm ändert sich am IR-Spektrum gegenüber dem Grundkörpern **6** nicht viel: Eine Imidcarbonylbande findet sich bei 1685/cm und die zweite Carbonylabsorption bei 1635/cm. Das NMR-Spektrum (in *DMSO*,  $\delta$ -Werte in ppm) zeigt die Methylgruppe bei 2,56, die Methylenprotonen der Benzylgruppe bei 4,10, die beiden Phenylkerne bei 7,25 und 7,45, das Proton in 8-Stellung bei 7,75, die Protonen in 7- und 9-Stellung bei 8,38 bzw. 8,48 (Kopplungskonstanten für die drei letztgenannten Protonensignale 1,5 und 8 cps). Das Signal der verbleibenden OH-Gruppe ist scharf und befindet sich bei 13,6 ppm, ein Zeichen für das Vorhandensein einer starken intramoleku-

laren Wasserstoffbrückenbindung. Ob nun die Acetyl-derivate **7** als 4-Hydroxy- (**A**) oder als 3-Hydroxy-Verbindungen (**B**) zu formulieren sind, bleibt danach offen. Auch die Tatsache, daß keine Diacetylverbindung gebildet wird (bzw. eine Acetylgruppe bei der Aufarbeitung von einem zwar gebildeten Diacetyl-derivat nachträglich hydrolytisch abgespalten wird) läßt keine Unterscheidung zu. Sowohl das aus Formel **A** als auch aus **B** resultierende „Enolacetat einer 1,3-Dicarbonylverbindung“ wäre nachträglich leicht verseifbar oder müßte infolge der starken Wasserstoffbrückenbindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen gar nicht erst entstehen. Wenn wir in **6** der Dihydroxynaphthalsäure-Formulierung den Vorzug geben, so aus der Überlegung, daß diese Struktur die energetisch günstigere sein sollte. Entsprechende Dialkoxy-naphthalsäureimide sind kürzlich<sup>14</sup> erstmals beschrieben worden.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch die Ciba-Geigy, Basel, danken wir.

### Experimenteller Teil \*

#### 1. 1-Hydroxy-2-phenyl-5,6-dihydro-3H-pyrano[2,3-c]isochinolin-3,6-dion (**4a**)

Zur auf 60° erwärmten Aufschlämmung von 1,6 g (0,01 Mol) Homophthalimid (**1 a**) in 100 ml absol. Toluol werden unter Rühren gleichzeitig 1,7 ml (0,01 Mol) Phenylmalonylchlorid (**3 a**) und 2,55 ml (0,02 Mol) N,N-Dimethylanilin (verd. mit 30 ml Toluol) zugetropft. Nach Entfernen des Toluols im Vak. reibt man den Rückstand mit Methanol an. Aus Eisessig farblose Nadeln †; Ausb. 1,46 g (48% d. Th.).

IR: m 3500—2400 (OH, NH); s 1690 (2-Pyron); s 1650 (Amid C=O); s 1620 (C=C); m 1600, s 1560/cm (Aromat, C=C).

$C_{18}H_{11}NO_4$ . Ber. C 70,82, H 3,63, N 4,59.  
Gef. C 70,27, H 3,46, N 4,55.

#### 2. 2-Benzyl-1-hydroxy-5,6-dihydro-3H-pyrano[2,3-c]isochinolin-3,6-dion (**4b**)

Man löst 1,6 g **1 a** in 100 ml heißem Toluol und tropft zur auf etwa 70° abgekühlten Lösung gleichzeitig 1,8 ml (0,01 Mol) Benzylmalonylchlorid (**3 b**) (verd. mit 30 ml Toluol) und 2,55 ml (0,02 Mol) N,N-Dimethylanilin (ebenfalls mit 30 ml Toluol verdünnt). Nach 12stdg. Stehen wird das Toluol abdekantiert und der feste Rückstand mit Wasser digeriert. Aus Eisessig farblose Plättchen †; Ausb. 2,95 g (92% d. Th.).

IR: m 3500—2300 (NH, OH, CH<sub>2</sub>); s 1685 (2-Pyron); s 1650 (Amid C=O); s 1620 (C=C); m 1600, s 1560/cm (Aromat, C=C).

$C_{19}H_{13}NO_4$ . Ber. C 71,47, H 4,10, N 4,38.  
Gef. C 71,14, H 4,79, N 4,83.

\* Alle IR-Spektren sind in KBr aufgenommen worden.

3. *1-Hydroxy-2,5-diphenyl-5,6-dihydro-3H-pyrano[2,3-c]isochinolin-3,6-dion (4c)*

0,95 g (0,004 Mol) N-Phenyl-homophthalimid (**1 b**) und 0,68 ml (0,004 Mol) Phenylmalonylchlorid (**3 a**) werden 8 Stdn. in 50 ml absol. Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen dekantiert man und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Farblose Nadeln †; Ausb. 1,0 g (66% d. Th.).

IR: w 3400—2900 (OH); s 1720 (2-Pyron); s 1670 (Amid C=O); s 1640 (C=C); s 1610, m 1585/cm (Aromat, C=C).

$C_{24}H_{15}NO_4$ . Ber. C 75,48, H 3,97, N 3,67.  
Gef. C 75,64, H 4,15, N 3,63.

4. *2-Benzyl-1-hydroxy-5-phenyl-5,6-dihydro-3H-pyrano[2,3-c]isochinolin-3,6-dion (4d)*

Man löst 4,74 g (0,02 Mol) **1 b** in 100 ml Toluol durch Erwärmen, kühlt ab und versetzt mit 3,7 ml (0,02 Mol) Benzylmalonylchlorid (**3 b**). Nach dem Zutropfen von 7,6 ml (0,06 Mol) N,N-Dimethylanilin wird 2,5 Stdn. auf 60—70° erwärmt, abgekühlt, die Toluolphase vom öligen Produkt abdekantiert und der Rückstand 2mal mit Methanol angerieben. Aus DMF/Äthanol (1 : 2) kristallisieren farblose Nadeln †; Ausb. 6,4 g (81% d. Th.).

IR: w 3500—2400 (OH assoz., CH<sub>2</sub>); s 1715 (2-Pyron); s 1650 (Amid, C=O); s 1615, m 1600, m 1585/cm (Aromat, C=C).

UV in THF: 29 000/cm (log ε 4,15); sh 27 500/cm (log ε 4,00).

$C_{25}H_{17}NO_4$ . Ber. C 75,94, H 4,33, N 3,54.  
Gef. C 75,99, H 4,06, N 3,55.

5. *4,6-Dihydroxy-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (6a)*

a) Man erhitzt das Gemisch von 1,6 g (0,01 Mol) **1 a** und 5,4 g (0,01 Mol) Phenylmalonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**2 a**) 30 Min. auf 240°. Um das entstandene Trichlorphenol zu entfernen, wird mit Cyclohexan digeriert, sodann mit verd. Methanol angerieben. Gelbe Nadeln aus 1-Butanol, Schmp. 323—325°; Ausb. 2,37 g (89% d. Th.).

b) Erhitzt man **4 a** 10 Min. auf 200°, so erfolgt quantit. Umlagerung zu **6 a**. Schmp. und Mischschmp. 323—325°.

IR: m 3480 (NH); m 3130, 3010 (OH assoz.); s 1690 (Imid C=O); s 1640 (C=O assoz.); m 1620, s 1590/cm (C=C, Aromat).

$C_{18}H_{11}NO_4$ . Ber. C 70,82, H 3,63, N 4,59.  
Gef. C 70,63, H 3,38, N 4,74.

6. *5-Benzyl-4,6-dihydroxy-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (6b)*

a) Analog voranstehendem Versuch aus 1,6 g **1 a** und 5,53 g (0,01 Mol) **2 b**. Aus DMF/H<sub>2</sub>O kristallisieren gelbe Stäbchen, Schmp. 284—287° (Zers.); Ausb. 2,5 g (78% d. Th.).

b) Durch Erhitzen von **4 b** auf 200° erfolgt in 8 Min. quantit. Umlagerung zu **6 b**.

† Da die Verbindungen **4 a—d** beim Erhitzen — ohne zu schmelzen — in die entsprechenden Isomeren **6 a—d** übergehen, zeigen sie deren Schmelzpunkte.

IR: w 3500 (NH); m 3400—2900 (OH assoz.); s 1680 (Imid C=O); s 1640 (C=O assoz.); s 1600, s 1590—1580/cm (Aromat, C=C).

$C_{19}H_{13}NO_4$ . Ber. C 71,47, H 4,10, N 4,38.  
Gef. C 71,56, H 4,24, N 4,69.

7. *4,6-Dihydroxy-2,5-diphenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (6c)*

a) Analog aus 2,4 g (0,01 Mol) N-Phenyl-homophthalimid (**1 b**) und 5,4 g (0,01 Mol) **2 a**. Aus 1-Butanol gelbe Nadeln, Schmp. 333—336°; Ausb. 2,85 g (77% d. Th.).

b) Erhitzt man **4 c** 15 Min. auf 200°, so entsteht quantit. **6 c**.

IR: w 3500—3460 (OH); w 3100—2800 (OH assoz.); m 1690 (Imid, C=O); s 1635 (C=O assoz.); m 1600, s 1590/cm (Aromat, C=C).

$C_{24}H_{15}NO_4$ . Ber. C 75,58, H 3,97, N 3,67.  
Gef. C 75,88, H 3,44, N 3,58.

8. *5-Benzyl-4,6-dihydroxy-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (6d)*

a) Analog aus 2,4 g **1 b** und 5,53 g **2 b**. Aus 1-Butanol zitronengelbe Nadeln, Schmp. 287—290°; Ausb. 3,25 g (82% d. Th.).

b) Durch Erhitzen von **4 d** auf 200° in quantit. Ausbeute.

IR: w 3300—3200 (OH); w 2900 (CH<sub>2</sub>); m 1655 (Imid C=O); s 1630 (C=O assoz.); m 1600, s 1580 (Aromat, C=C).

UV in THF: 25 200/cm (log ε 4,07); 26 400/cm (log ε 4,13).

$C_{25}H_{17}NO_4$ . Ber. C 75,94, H 4,33, N 3,54.  
Gef. C 75,99, H 4,06, N 3,55.

9. *4,6-Dihydroxy-5-methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (6e)*

1,6 g **1 a** und 4,8 g (0,01 Mol) Methylmalonsäure-bis-2,4,6-trichlorphenylester (**2 c**) werden 30 Min. auf 280° erhitzt. Das Reaktionsprodukt reibt man zunächst mit Cyclohexan, dann mit Methanol an. Aus DMF/Äthanol gelbe Nadeln. Schmp. (Zers.) 350—370°; Ausb. 1,7 g (70% d. Th.).

$C_{13}H_9NO_4$ . Ber. C 64,20, H 3,73, N 5,76.  
Gef. C 64,38, H 3,89, N 6,20.

10. *4,6-Dihydroxy-5-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (6f)*

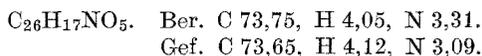
Man erhitzt 2,4 g **1 b** und 4,8 g **2 c** 30 Min. auf 250—260° und reibt das Rohprodukt mit Methanol an. Aus Toluol und 1-Butanol umkristallisiert goldgelbe Plättchen, Schmp. 303—304°; Ausb. 2,6 g (81% d. Th.).

$C_{19}H_{13}NO_4$ . Ber. C 71,74, H 4,10, N 4,39.  
Gef. C 71,26, H 3,99, N 4,55.

11. *6-Acetoxy-4-hydroxy-2,5-diphenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isochinolin-1,3-dion (7a)*

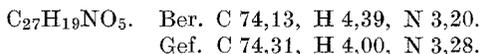
0,76 g (20 mMol) **6 c** werden in 30 ml Ac<sub>2</sub>O mit 50 mg Na-acetat 2,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüss. Ac<sub>2</sub>O im Vak. reibt

man den Rückstand mit Wasser an und kristallisiert aus Toluol um. Prismen, Schmp. 315—317°; Ausb. 0,78 g (92% d. Th.).



12. *6-Acetoxy-5-benzyl-4-hydroxy-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[de]iso-chinolin-1,3-dion (7b)*

0,8 g **6 d** werden mit 30 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und wie voranstehend beschrieben aufgearbeitet. Aus Äthanol cremefarbene Nadeln, Schmp. 235—236°; Ausb. praktisch quantit. IR- und NMR-Spektrum siehe S. 653.



13. *Kinetische Messungen*

Infolge der genügend großen Differenz in den UV-Spektren der Ausgangsverbindungen **4 a** und **4 b** und denen der entsprechenden Umlagerungsprodukte **6 a** bzw. **6 b** ist es möglich, die in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit erfolgte proz. Umlagerung photometrisch zu ermitteln. Der Substanzbedarf ist dabei sehr gering, so daß die Umlagerungen in Kapillaren durchgeführt werden können, die man nach Einbringen der homogenen Mischung von Substanz mit Trichlorphenol mit  $\text{N}_2$  füllt und zuschmilzt.

Die Umlagerungen werden bei den in Tab. 1 angeführten Temperaturen in einem Ultrathermostaten durchgeführt, wobei jeweils mit 7—10 Meßwerten ein Bereich von etwa 20—80% Umlagerung erfaßt wird. Tabellen mit Werten der Konzentrationen von Ausgangs- und Endprodukten, %Umlagerung,  $\log A_0/(A_0 - x)$ ,  $\log A_0/(A_0 - x)/0,4343 \cdot t$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und den genannten Temperaturen, sowie die entsprechenden Diagramme zur Ermittlung der  $k$ -Werte [ $\log A_0/(A_0 - x)$  gegen  $\text{sec} \cdot 0,4343$ ] und zur Bestimmung der Aktivierungsparameter ( $\log k$  bzw.  $\log k/T$  gegen  $1/T$ ) finden sich — zusammen mit weiteren experimentellen Einzelheiten — in der Dissertation von G. Nöhhammer<sup>5 c</sup>.

## Literatur

- <sup>1</sup> 1. Mitt.: *Th. Kappe*, Tetrahedron Letters **1968**, 5327.
- <sup>2</sup> *J. Schnekenburger*, Arch. Pharmaz. **297**, 734 (1964); **298**, 4, 395, 405, 411, 715 (1965).
- <sup>3</sup> *J. Wislicenus*, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2178 (1884).
- <sup>4</sup> *C. Graebe* und *F. Trümper*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 375 (1898).
- <sup>5</sup> *G. Nöhhammer*, Dissertation Universität Graz (1971); a) S. 41ff.; b) S. 127ff.; c) S. 75—79 und 118—126.
- <sup>6</sup> *J. Schnekenburger* und *P. Kaiser*, Arch. Pharmaz. **304**, 161, 195 (1971); Z. Naturforsch. **25 b**, 1190 (1970), und dort zit. Literatur.
- <sup>7</sup> *Th. Kappe*, Mh. Chem. **98**, 874 (1967).
- <sup>8</sup> *E. Ziegler*, Chimia [Aarau] **24**, 62 (1970).
- <sup>9</sup> *Th. Kappe*, *M. A. A. Chirazi*, *H. P. Stelzel* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **103**, 586 (1972) und dort zit. Literatur.
- <sup>10</sup> *Th. Kappe* und *G. Nöhhammer*, in Vorbereitung.

<sup>11</sup> Für eine Literaturzusammenstellung siehe <sup>8</sup>.

<sup>12</sup> *E. Ziegler* und *H. Sterk*, *Mh. Chem.* **98**, 1104 (1967).

<sup>13</sup> *M. A. A. Chirazi*, Dissertation Universität Graz, 1967; vgl. auch Fußnote <sup>7</sup>, dort S. 877.

<sup>14</sup> *T. Kasai*, *T. Nakamori* und *H. Shidara*, *Kogyo Kagaku Zasshi* **74**, 957, 961 (1971).