

219. Synthesen überbrückter Bischinonmethide mit doppelter Acylketenaminal-Struktur

von Richard Neidlein¹⁾* und Georg Hartz²⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Kollegen Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

(15.VII.85)

Syntheses of Bridged Bisquinonemethides with Double Acylketeneminal Structure

Starting with **1**, the synthesis of bis(*tert*-butyl)ester **2** is described. Some reactions including methylation of **2** to give **3** and **4**, (**4**→**5**) and deprotonation of **5** to **6** are reported. Possible structures of deprotonation products are discussed, based on NMR results.

Die Synthese des 2,2'-(5,10-Dioxotricyclo[4.4.0]^{1,6}undeca-3,8-dien-2,7-diyliden)-bis(1,3-dithians), eines überbrückten doppelt 'push-pull'-stabilisierten Chinonmethids, das der Röntgenstrukturanalyse und den spektroskopischen Daten zufolge als tricyclisches Ringsystem mit nahezu planarer Anordnung der mit der exocyclischen Doppelbindung verknüpften Atome vorliegt [1], veranlasste uns, ein dazu entsprechend N-substituiertes Bischinonmethid darzustellen. Uns interessierte, ob die höhere Donorstärke des N-Atoms in der Lage ist, die Betainstruktur **6** gegenüber der valenztautomereren Struktur **7** zu stabilisieren.

Ausgangspunkt der Synthese war der Dialdehyd **1** (*Schema 1*), der durch Metallierung mit BuLi und nachfolgende Umsetzung mit DMF in 59% Ausbeute aus dem von Vogel *et al.* [2] erstmals synthetisierten 2,7-Di(*tert*-butoxy)-1,6-methano[10]annulen zugänglich ist. Der Dialdehyd **1** liess sich mit 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin und Cu(II)-acetat [3] in 33% Ausbeute zum Bisbenzimidazol **2** umsetzen. Das Bis(*N*-methylbenzimidazol) **3**, das durch Methylierung von **2** mit MeI [4] in 45% Ausbeute erhältlich war, zeigt im ¹H-NMR-Spektrum eine Verbreiterung sämtlicher Signale des 1,6-Methano[10]-annulen-Fragments sowie der *N*-CH₃-Gruppen.

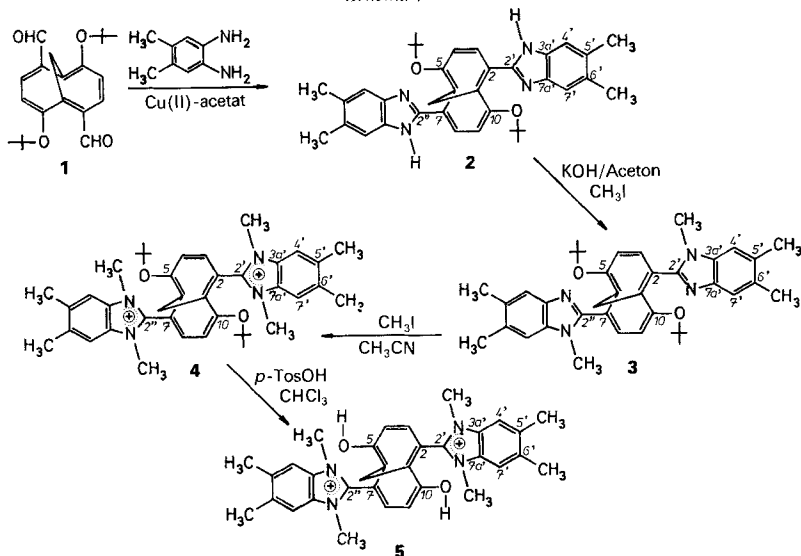
Die Reaktion von **3** mit MeI in wasserfreiem MeCN führt zum hellroten Bis(benzimidazoliumiodid) **4** (66% Ausbeute). Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** lässt für die *N*-CH₃- und Aryl-CH₃-Gruppen sowie für die Protonen H-C(4', 4'') und H-C(7', 7'') jeweils zwei getrennte Signale erkennen. Angesichts der bereits bei **3** aufgetretenen Signalverbreiterung sowie der zunehmenden sterischen Hinderung erscheint eine Aufhebung der freien Rotation um die C(2)–C(2')- bzw. C(7)–C(2'')-Bindung wahrscheinlich.

Die nachfolgende Etherspaltung von **4** mit TsOH in CHCl₃ unter Rückfluss ergab in 98% Ausbeute das Bis(benzimidazoliumiodid) **5** als stark feuchtigkeitsempfindliches,

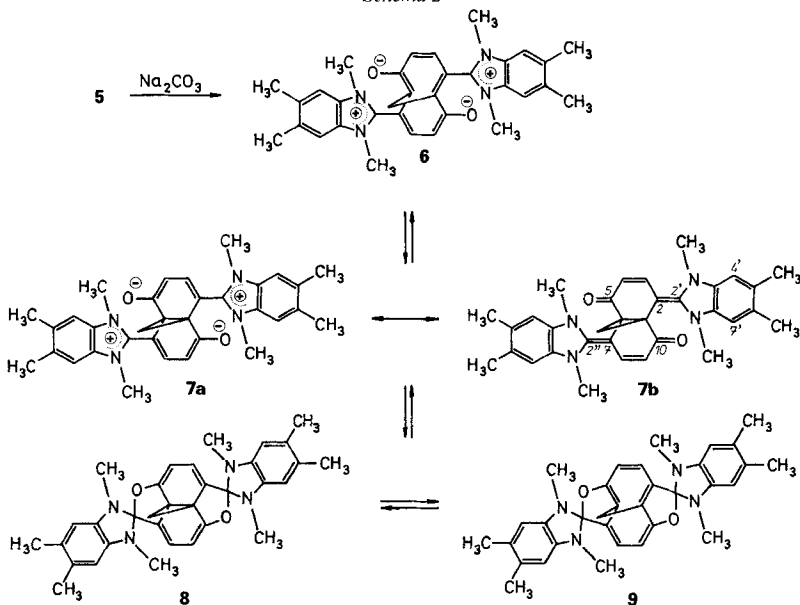
¹⁾ Teilweise vorgetragen von R. Neidlein, 1985.

²⁾ Gg. Hartz, Dissertation Universität Heidelberg, 1984.

Schema 1



Schema 2



gelbes Pulver. Ähnlich wie bei 4 geht aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren hervor, dass Benzimidazolium- und Annuleneinheit senkrecht stehen sollten.

Deprotonierung von 5 (Schema 2). Bei der Deprotonierung von 5 sollte zunächst die Betainstruktur 6 entstehen. Neben einer Valenztautomerisierung zum Bischinonmethid 7

wäre auch ein Ringschluss zu den Spiroverbindungen **8** und **9** denkbar. Was die Bildung der Spiroverbindungen **8** und **9** angeht, so ist bekannt, dass 1,6-Methano[10]annulen eine stärkere Tendenz als das Naphthalin zeigt, einer zweifachen Ethano-Überbrückung der peri-C-Atome auszuweichen [5].

Das bei der Deprotonierung mit Na_2CO_3 entstehende Produkt erwies sich als sehr unbeständig, und eine Isolierung war nicht möglich. Es gelang jedoch, nach Zusatz der Base ein ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) aufzunehmen.

Aufgrund der chemischen Verschiebung der $N\text{-CH}_3$ -Gruppen (3,73 und 3,95 ppm) können die Benzimidazolin-Strukturen **8** und **9**, in denen keine konjugative Wechselwirkung mit elektronenziehenden Gruppen möglich ist, weitgehend ausgeschlossen werden [6].

Das AX -Signal von $\text{H-C}(3,8)$ und $\text{H-C}(4,9)$ (6,30 und 5,01 ppm, $^3J = 8,5$ Hz) erfährt im Vergleich zu **5** eine beträchtliche Hochfeldverschiebung, die ebenso wie die Tieffeldverschiebung des Signals der Brückenprotonen (1,60 ppm) auf eine Entaromatisierung des zentralen Ringsystems hinweist. Die Abnahme der vicinalen Kopplungskonstante gegenüber **5** sowie die chemischen Verschiebungen der Protonen des Heterocyclus, die einen geringeren positiven Ladungscharakter erkennen lassen, deuten auf Struktur **7** mit erheblicher Beteiligung von Grenzstruktur **7a** hin.

Da es infolge der Unbeständigkeit der Substanz nicht gelang, ein ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten, das mit der Resonanzlage von C(1,6) zur Klärung dieser Frage hätte beitragen können, muss offen bleiben, ob der Verbindung Struktur **6** oder **7** zukommt oder ob ein Gleichgewicht zwischen den beiden Valenztautomeren besteht.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung von Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmp. auf einem *Reichert*-Schmelzpunkt-Mikroskop, Schmelzapparat nach *Tottoli* der Fa. *Büchi*, Zürich, nicht korrigiert. DC: *Polygram Sil G/IV* Fertigfolien der Fa. *Macherey & Nagel*, Düren. SC: Säulen gepackt mit Kieselgel der Fa. *Merck AG*, Darmstadt (Korngrösse: 0,063–0,2 mm); neutrales Aluminiumoxid verschiedener Aktivitäten der Firmen *Merck AG*, Darmstadt, *Woelm*, Eschwege, *Macherey & Nagel*, Düren. GC: *Hewlett-Packard 5330 A*; Säule: 25 mm *SE 54*, 0,3 mm; Kapillarsäule: Fused Silica; Detektion: FID; Trägergas: N_2 , 2 ml/min. UV/VIS: *Carl-Zeiss-DMR 4*. IR: *Perkin-Elmer-Gerät 325*. ^1H -NMR und ^{13}C -NMR: *Bruker WM 250*. MS: *Varian MAT-311 A*. Elementaranalysen: *Heraeus*, automatischer C-, H- und N-Analysator.

2,2'-[5,10-Di(tert-butoxy)-1,6-methano[10]annulen-2,7-diyl]bis(5,6-dimethylbenzimidazol) (*rac*-**2**). Eine Suspension von 0,72 g (5,33 mmol) 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin und 2,12 g (11,7 mmol) Cu(II)-acetat in 40 ml MeOH wird in einem 500-ml-Erlenmeyer-Kolben 10 min gerührt; es entsteht die blaue Farbe des Cu-Komplexes. Dazu gibt man eine Lsg. von 1 g (2,92 mmol) **1** [1] in 60 ml MeOH und erhitzt unter starkem Rühren innerhalb von 30 min auf eine Badtemp. von 75°. Bei dieser Temp. wird 1,5 h gerührt, die dunkelblaue Farbe schlägt in ein schmutziges Grün um. Zu der auf RT. abgekühlten Lsg. gibt man nochmals eine Suspension von 0,36 g (2,66 mmol) 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin und 1,06 g (5,86 mmol) Cu(II)-acetat in 20 ml MeOH und erhitzt weitere 20 min unter schwachem Rückfluss bei einer Badtemp. von 75°.

Nach Abkühlen werden 400 ml MeOH und 70 ml 2N HCl zugegeben und es wird 20 min H_2S durch die Mischung geleitet. Das überschüssige H_2S wird anschliessend durch Einleiten von N_2 vertrieben und durch

Filtration ein Grossteil des CuS abgetrennt, wobei der Filter mit MeOH/2N HCl (400 ml/70 ml) ausgiebig nachgespült wird. Das Filtrat wird mit 350 ml ges. NaCl-Lsg. auf einen pH 10 gebracht, um die Benzimidazolbase in Freiheit zu setzen. Man extrahiert mit CH₂Cl₂ (3 × 300 ml) und trocknet (MgSO₄). Es empfiehlt sich, die bisherigen Operationen zügig hintereinander durchzuführen, darüber hinaus hängt die Reaktion kritisch von den Lsgm.-Mengen ab, da zum einen in Suspension gearbeitet wird, zum anderen der CuS-Niederschlag dazu neigt, das Produkt adsorptiv festzuhalten.

Der nach der Entfernung des Lsgm. verbleibende Rückstand wird zur Vorreinigung über eine neutrale Aluminiumoxidsäule (Akt. III, 15 cm × 6 cm Ø, CH₂Cl₂/Aceton 9:1) chromatographiert. Man setzt schrittweise Aceton bis zu 6 Vol.-% zu, wobei zuerst eine orangefarben-fluoreszierende Substanz eluiert wird, die vermutlich das Produkt darstellt, bei dem nur eine Aldehydgruppe reagiert hat. Als zweite Fraktion wird 2 eluiert, das ebenfalls intensiv orangefarben fluoresziert (0,56 g, 33 %).

Die Substanz, die noch von geringfügigen Verunreinigungen mit nahezu gleichem *R_F*-Wert begleitet ist, kann ohne weitere Reinigung für die Methylierung eingesetzt werden. Während das methylierte Produkt 3 durch Umkristallisation sehr gut gereinigt werden kann, erbringt die Umkristallisation von 2 aus H₂O/EtOH 1:1 kaum einen Reinigungseffekt. Für die Elementaranalyse wurde daher erneut chromatographiert, wobei auf der Chromatographiesäule langsame Zers. zu beobachten war: 0,56 g (33 %); hellrote Kristalle. Schmp. 190° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 286 (4,41), 308 (4,38), 427 (4,46), 484 (4,29). IR (KBr): 3600–2700 (NH), 2980, 2940, 1495, 1450, 1390, 1370, 1315, 1260, 1240, 1160, 1130, 1000, 860. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,26 (s, 2 H–C(11)); 0,73 (s, 2 *t*-Bu); 2,41 (s, 4 CH₃); 7,25 (d, *AX*-Signal, ³*J* = 10,8, H–C(4,9)); 7,27 (br. s, H–C(4', 4'')); 7,58 (br. s, H–C(7', 7'')); 8,65 (d, *AX*-Signal, ³*J* = 10,8, H–C(3,8)); 10,78 (br. s, 2 NH). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 20,53 (q, 4 CH₃); 28,30 (q, 2 (CH₃)₃C); 33,59 (t, C(11)); 83,32 (s, 2 (CH₃)₃C); 110,92 (verbreitertes Signal, d, C(4', 4'')); 115,64 (s, C(1,6)); 119,70 (verbreitertes Signal, d, C(7', 7'')); 123,58 (d, C(4,9)); 129,43 (s, C(2,7)); 131,44 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 131,70 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 132,13 (d, C(3,8)); 132,44 (s, C(3a', 3a'')); 142,60 (s, C(7a', 7a'')); 150,83 (s, C(5/2', 10/2'')); 152,37 (s, C(5/2', 10/2'')). MS (100 eV, 300°): 574 (6, *M*⁺), 518 (12), 463 (24), 462 (82, *M*⁺ – 2 C₄H₈), 461 (86), 445 (17), 433 (23), 56 (64). Anal. ber. für C₃₇H₄₂O₂N₄ · 1/2 H₂O (583,77): C 76,13, H 7,62, N 9,60; gef.: C 75,81, H 7,50, N 9,72.

2,2'-[5,10-Di(tert-butoxy)-1,6-methano]10[annulen-2,7-diyl]bis(1,5,6-trimethylbenzimidazol) (*rac*-3). Eine Lsg. von 0,56 g (0,96 mmol) des Rohprodukts von 2 in 15 ml H₂O-freiem Aceton wird mit 0,55 g (9,75 mmol) fein gepulvertem KOH versetzt. Nach Rühren über 5 min werden 0,83 g (5,85 mmol) MeI auf einmal zugegeben, nach weiterem Rühren über 10 min wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter überführt, 60 ml Benzol zugesetzt, mit 40 ml H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen sowie getrocknet (MgSO₄). Der nach Entfernen des Lsgm. verbleibende Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert: rote Kristalle. Die Umsetzung von 2 zu 3 ergibt beim Einsatz von analysenreinem Edukt eine Ausbeute von 70%; 270 mg (15%), bezogen auf 1. Schmp. 255° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 270 (4,45, sh), 295 (4,51), 396 (4,43), 456 (4,12). IR (KBr): 2980, 2940, 1495, 1480, 1460, 1450, 1440, 1390, 1380, 1365, 1320, 1260, 1160, 1130, 865. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): –0,20 (br. s, 2 H–C(11)); 0,46 (br. s, 2 *t*-Bu); 2,40 (s, 2 Aryl-CH₃); 2,45 (s, 2 Aryl-CH₃); 4,08 (br. s, 2 NCH₃); 7,16 (d, ³*J* = 10,7, 2 H, H–C(4,9)); 7,23 (s, H–C(4', 4'')); 7,50 (s, H–C(7', 7'')); 7,79 (unscharfes d, H–C(3,8)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 20,42 (q, 2 Aryl-CH₃); 20,73 (q, 2 Aryl-CH₃); 28,14 (q, 2 (CH₃)₃C); 31,08 (q, 2 NCH₃); 31,35 (t, C(11)); 81,71 (s, 2 (CH₃)₃C); 109,61 (d, C(4', 4'')); 115,43 (s, C(1,6)); 119,84 (d, C(7', 7'')); 120,66 (br. Signal, d, C(4,9)); 127,84 (s, C(2,7)); 130,88 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 131,78 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 133,20 (br. Signal, d, C(3,8)); 135,15 (s, C(3a', 3a'')); 141,26 (s, C(7a', 7a'')); 153,33 (s, C(5/2', 10/2'')); 154,98 (s, C(5/2', 10/2'')); 154,98 (s, C(5/2', 10/2'')). MS (100 eV, 210°): 602 (10, *M*⁺), 491 (33), 490 (100, *M*⁺ – 2 C₄H₈), 489 (66), 475 (17), 474 (13), 473 (33), 461 (16), 207 (10), 134 (33), 121 (60). Anal. ber. für C₃₉H₄₆N₄O₂ · 1/2 H₂O (611,83): C 76,56, H 7,74, N 9,16; gef.: C 76,59, H 7,81, N 9,31.

2,2'-[5,10-Di(tert-butoxy)-1,6-methano]10[annulen-2,7-diyl]bis(1,3,5,6-tetramethylbenzimidazolium)-diiodid (*rac*-4). Eine Suspension von 1,01 g (1,65 mmol) 3 in 175 ml H₂O-freiem MeCN wird in einem ausgeheizten Kolben unter Ar mit 2,39 g (16,86 mmol) MeI versetzt, unter Rückfluss erhitzt, wobei eine klare Lsg. entsteht. Nach 3 h 35 min wird abgekühlt, das Lsgm. und überschüssiges MeI entfernt und aus H₂O-freiem MeOH umkristallisiert, hellrote Kristalle: 0,96 g (66%). Schmp. 260° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 294 (4,59), 385 (4,33), 449 (3,99). IR (KBr): 2980, 2950, 1610, 1485, 1395, 1370, 1330, 1265, 1140, 1015, 970, 890, 860, 840. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,12 (s, 2 H–C(11)); 0,88 (s, 2 *t*-Bu); 2,50 (s, 2 Aryl-CH₃); 2,53 (s, 2 Aryl-CH₃); 3,65 (s, 2 NCH₃); 4,32 (s, 2 NCH₃); 7,53 (s, H–C(4'/7', 4''/7'')); 7,57 (s, H–C(4'/7', 4''/7'')); 7,66 (d, *AX*-Signal, ³*J* = 10,7, H–C(4,9)); 8,30 (d, *AX*-Signal, ³*J* = 10,7, H–C(3,8)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 20,79 (q, 2 Aryl-CH₃); 20,88 (q, 2 Aryl-CH₃); 28,82 (q, 2 (CH₃)₃C); 30,22 (t, C(11)); 33,41 (q, 2 NCH₃); 34,52 (q, 2 NCH₃); 82,35 (s, 2 (CH₃)₃C); 110,96 (s, C(1,6)); 112,18 (d, C(4'/7', 4''/7'')); 112,67 (s, C(2,7)); 113,06 (d, C(4'/7', 4''/7'')); 118,91 (d, C(4,9)); 130,11 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 130,35 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 136,99 (d, C(3,8)); 138,02 (s, C(3a'/7a', 3a''/7a'')); 138,11 (s, C(3a'/7a', 3a''/7a'')); 148,16 (s, C(2'/2'')); 156,84 (s, C(5,10)). Anal. ber. für C₄₁H₅₂O₂I₂ · H₂O (904,71): C 54,43, H 6,02, N 6,19, I 28,05; gef.: C 54,71, H 6,01, N 5,84, I 28,16.

2,2'-(5,10-Dihydroxy-1,6-methano[10]annulen-2,7-diyl)bis(1,3,5,6-tetramethylbenzimidazolium)-diiodid (rac-5). Eine Lsg. von 830 mg (0,92 mmol) des Salzes **4** in 230 ml EtOH-freiem CHCl₃ (über CaCl₂ destilliert) wird mit 177 mg (0,93 mmol) TsOH · H₂O versetzt und unter Schutzgas 3,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird das Lsgm. entfernt, 150 ml H₂O-freies MeCN sowie 70 ml ges. NaI/MeCN-Lsg. zugegeben und über 15 min gerührt. Mit 1500 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ – das Dikation ist in CH₂Cl₂ nur mässig löslich – wird überschüssiges NaI und TsOH ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert (H₂O-frei!) und das Filtrat einrotiert. Dieser Vorgang wird mit 100 ml MeCN, 20 ml ges. NaI/MeCN-Lsg. und 1200 ml CH₂Cl₂ wiederholt. Man engt das Filtrat bis auf 100 ml ein, gibt 300 ml H₂O-freies Et₂O zu, saugt das ausgefällte Dikation ab und spült dann einmal mit Et₂O nach. Man erhält gelbes Pulver, das ziemlich feuchtigkeitsempfindlich ist und sich an der Luft rasch rot färbt. Umkristallisation der Substanz war nicht möglich: 697 mg (98%), Schmp. 265° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 292 (4,55), 377 (4,15), 446 (3,85). IR (KBr): 3700–2700 (OH), 1610, 1545, 1500, 1480, 1405, 1305, 1280, 1260, 1160, 1015, 975, 835. ¹H-NMR (90 MHz, (D₆)DMSO): 0,12 (s, 2 H–C(11)); 2,47–2,51 (m, 12 H, Lsgm.-Signal und Aryl-CH₃); 3,26 (s, 2 NCH₃); 4,28 (s, 2 NCH₃); 7,00 (d, AB-Signal, ³J = 10,4, H–C(4,9)); 7,56 (d, AB-Signal, ³J = 10,4, H–C(3,8)); 7,84 (s, H–C(4'/7', 4''/7'')); 8,00 (s, H–C(4'/7', 4''/7'')); 10,88 (s, 2 OH). ¹³C-NMR (62,9 MHz, ((D₆)DMSO): 19,96 (q, 4 Aryl-CH₃); 28,22 (t, C(11)); 32,04 (q, 2 NCH₃); 32,64 (q, 2 NCH₃); 105,44 (s, C(1,6)); 111,23 (s, C(2,7)); 112,75 (d, 2 C); 112,87 (d, 2 C); 115,36 (d, 2 C); 129,70 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 129,81 (s, C(5'/6', 5''/6'')); 133,18 (d, C(3,8)); 136,32 (s, C(3a'/7a', 3a''/7a'')); 136,39 (s, C(3a'/7a', 3a''/7a'')); 148,34 (s, C(2'/2'')); 158,76 (s, C(5,10)).

2,2'-(5,10-Dioxotricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien-2,7-diyliden)bis(1,3,5,6-tetramethylbenzimidazolin) (rac-7). Das durch Deprotonierung aus **5** entstandene Produkt erwies sich als sehr instabil und so wurde auf eine Isolierung verzichtet und nur eine CDCl₃-Lsg. ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen.

Zur Herstellung der CDCl₃-Lsg. wurde **5** in CDCl₃ suspendiert, Na₂CO₃ im Überschuss zugegeben und mit etwas H₂O versetzt. Die Mischung wurde intensiv geschüttelt, wobei nach anfänglicher Rotfärbung eine schwärzlich-grüne Färbung auftritt. Nach etwa 10 min wird die wässr. Phase abdekantiert, getrocknet (Na₂SO₄) und die Lsg. direkt ins ¹H-NMR-Röhrchen filtriert. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1,60 (s, 2 H–C(11)); 2,40 (s, 4 Aryl-CH₃); 3,73 (s, 2 NCH₃); 3,95 (s, 2 NCH₃); 5,01 (d, AX-Signal, ³J = 8,5, H–C(4,9)); 6,30 (d, AX-Signal, ³J = 8,5, H–C(3,8)); 7,14 (s, H–C(4'/7', 4''/7'')); 7,17 (s, H–C(4'/7', 4''/7'')).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein, Gg. Hartz, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] E. Vogel, W. A. Böll, E. Lohmar, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 403; *ibid. Int. Ed.* **1971**, 10, 399.
- [3] R. Weidenhagen, *Chem. Ber.* **1936**, 69B, 2263.
- [4] Y. Kikugawa, *Synthesis* **1981**, 124.
- [5] H. Lardon, Dissertation, Univ. Köln, 1978.
- [6] a) J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 152; b) *ibid.* **1974**, 525; c) M. Davis, L. W. Deady, E. Homfeld, *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, 11, 1011.