

Über Anilinomethylenverbindungen der Cyclohexandione

Beiträge zur Chemie der Enaminoketone, 9. Mitt.

Von

G. Zacharias, O. S. Wolfbeis und H. Junek

Aus dem Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I
der Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 2. Juli 1974)

Enaminoketones, IX: Anilinomethylene Derivatives of Cyclohexanediones

1,3-Cyclohexanediones easily react with aromatic amines and triethyl orthoformate yielding enaminoketones. With malononitrile and KOH hexahydroquinolinediones can be obtained, in the presence of piperidine cyclisation to hexahydroisquinolinones occurs. The way of cyclisation depends upon the amine part of the used enaminoketones.

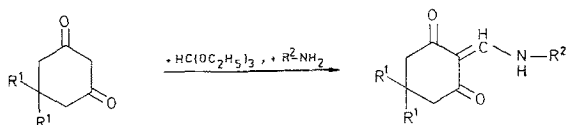
Die 1,3-Cyclohexandione **1 a—b** reagieren mit Anilin bzw. anderen aromatischen Aminen in Gegenwart von Orthoameisensäuretriäthylester in sehr guten Ausbeuten zu Enaminoketonen. Auf diese Weise sind aus **1 a** die Phenyl-, 2-Chlorphenyl-, 3-Chlorphenyl-, 4-Chlorphenyl-, 4-Nitrophenyl-, 2-Aminophenyl-, 4-Hydroxyphenyl-, 4-Tolyl-, 3-Trifluoromethylphenyl-, 3,5-Dichlorphenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-, 2-Pyridyl- und 4-Phenylazophenyl-2-amino-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dione (**2 a—n**) hergestellt worden. Analog dazu werden aus **1 b** die Phenyl-, 2-Chlorphenyl-, 3-Chlorphenyl-, 3-Trifluoromethylphenyl-, 3,5-Dichlorphenyl und 4-Phenylazophenyl-2-aminomethylen-cyclohexan-1,3-dione (**2 o—t**) gewonnen. In Tab. 1 sind einige Vertreter dieser Reihe durch spektrale Daten charakterisiert. Diese neuen Enaminoketone wurden im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindungsklasse¹ auf ihre Eignung zur Synthese von Heterocyclen geprüft. Dabei stellte sich heraus, daß die Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen von der Art der Substitution am aromatischen Rest des Amins abhängig ist.

Vor kurzem berichteten *Yukhnevich* und *Gudriniece*² über die Reaktion von Aminomethylenverbindungen des Dimedons mit Malon-

Tabelle 1. *Spektroskopische Daten der Enaminoketone 2 a, j, o und s*

Verb. Nr.	Elektronenspektren in CH ₃ OH $\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	IR-Spektren (KBr), cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃) δ -Werte in ppm
2 a	335 255	4,061 3,903	3220 (NH) 2840 (CH) 1665 (CO)	1,0 CH ₃ (s) 2,3 CH ₂ (m) 7,1 Aromat (m) 8,4 CH (d), $J = 13,5$ Hz
2 j	345 240	4,185 3,095	2920 (CH) 1665 (CO)	1,1 CH ₃ (s) 2,4 CH ₂ (d) 7,1 Aromat (m) 8,4 CH (d), $J = 13$ Hz
2 o	340 245	4,092 3,871	2920 (CH) 1655 (CO)	2,0 CH ₂ (m) 2,5 CH ₂ (m) 7,1 Aromat (m) 8,4 CH (d), $J = 13$ Hz
2 s	350 240	4,179 3,974	2920 (CH) 1655 (CO)	2,0 CH ₂ (m) 2,5 CH ₂ (m) 7,1 Aromat (m) 8,5 CH (d), $J = 13$ Hz

säurenitril zu Tetrahydro-isochinolin-carbonitrilen bzw. N-Anilino-tetrahydrochinolinen. Im Gegensatz zu diesen Autoren wird bei der Umsetzung von **2 a—n** mit der äquimolaren Menge Malonsäuredinitril und KOH als Katalysator stets 7,7-Dimethyl-2,5-dioxo-1,2,5,6,7,8-hexahydrochinolin-3-carbonitril (**3 a**) erhalten.



1 a: $R^1 = \text{CH}_3$

1 b: $R^1 = \text{H}$

2 a: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{Phenyl}$

2 b: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 2\text{-Chlorphenyl}$

2 c: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 3\text{-Chlorphenyl}$

2 d: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 4\text{-Chlorphenyl}$

2 e: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 4\text{-Nitrophenyl}$

2 f: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 2\text{-Aminophenyl}$

2 g: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 4\text{-Hydroxyphenyl}$

2 h: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 4\text{-Tolyl}$

2 i: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 3\text{-Trifluormethylphenyl}$

2 j: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 3,5\text{-Dichlorphenyl}$

2 k: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 1\text{-Naphthyl}$

2 l: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 2\text{-Naphthyl}$

2 m: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 2\text{-Pyridyl}$

2 n: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = 4\text{-Phenyl-azophenyl}$

2 o: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Phenyl}$

2 p: $R^1 = \text{H}, R^2 = 2\text{-Chlorphenyl}$

2 q: $R^1 = \text{H}, R^2 = 3\text{-Chlorphenyl}$

2 r: $R^1 = \text{H}, R^2 = 3\text{-Trifluormethylphenyl}$

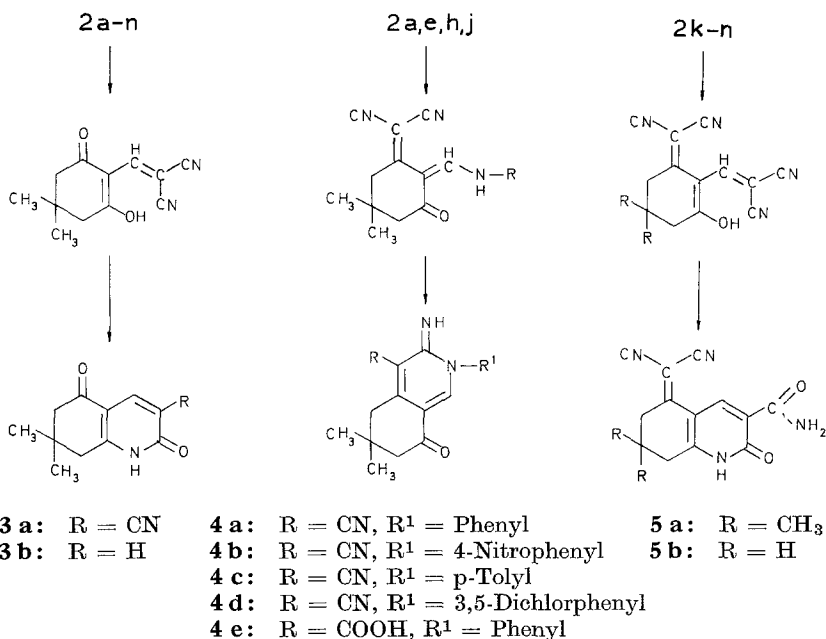
2 s: $R^1 = \text{H}, R^2 = 3,5\text{-Dichlorphenyl}$

2 t: $R^1 = \text{H}, R^2 = 4\text{-Phenyl-azophenyl}$

Es kann angenommen werden, daß primär eine Verdrängung des Aminanteils durch das Malonitril unter Bildung eines Dicyanmethylen-zwischenproduktes erfolgt, wonach in bekannter Weise mit der benachbarten Hydroxylfunktion der Ringschluß zum Pyridon eintritt. Durch Hydrolyse der Nitrilgruppe in **3 a** und Decarboxylierung gelangt man zum 7,7-Dimethyl-1,2,5,6,7,8-hexahydrochinolin-2,5-dion (**3 b**). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3 b** erscheinen die Signale der olefinischen Protonen in Stellung 3 und 4 in Form von Dubletts bei 6,1 bzw. 7,6 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 9 \text{ Hz}$, wie sie für *cis*-ständige Protonen charakteristisch sind, wodurch die Chinolinstruktur von **3 a—b** als gesichert anzusehen ist.

Anders verläuft die Reaktion bei der Umsetzung von **2 a** mit einem Überschuß an Malonitril und Piperidin bzw. KOH als Basenzusatz. Hier findet kein Ersatz des Anilinrestes statt, sondern vielmehr erfolgt primär mit großer Wahrscheinlichkeit die *Knoevenagel*-Kondensation einer CO-Funktion in **2 a** mit dem Nitril zu einer als Zwischenprodukt

anzunehmenden Dicyanmethylenkomponente, wonach die Cyclisierung mit der NH-Gruppe des Aminrestes eintritt. Somit wird 3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-phenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydro-isochinolin-4-carbonitril (**4 a**) als Endprodukt isoliert. Neben den anderen spektralen Daten (s. exper. Teil) spricht vor allem das ^1H -NMR-Spektrum für die angegebene, cyclisierte Form: bei Vorliegen des offenkettigen Enaminoketon-



restes müßte infolge der stets an Enaminoketonen dieser stereochemischen Anordnung beobachteten CH/NH-Kopplung ein Dublett erscheinen¹ (siehe dazu auch Tab. 1). Es wird jedoch bei 8,86 ppm nur ein Singulett für das CH-Proton gefunden.

Auf dieselbe Art sind auch die 4-Nitrophenyl-, p-Tolyl- und 3,5-Dichlorphenylderivate **4 b**, **c** und **d** dargestellt worden. Durch saure Hydrolyse gelingt es, auch die CN-Gruppe in **4 a** zu verseifen, dabei bleibt jedoch die Iminofunktion erhalten, sodaß die 3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-phenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydroisochinolin-4-carbonsäure (**4 e**) resultiert, wie aus den spektralen Daten eindeutig hervorgeht.

Selbst bei Anwendung von Piperidin gelingt es jedoch bei den Enaminoketonen **2 k-n** nicht mehr, die Ablösung des basischen Restes bei der Kondensation mit der doppeltmolaren Menge Malonsäuredinitril zu verhindern. Wie bei der Bildung von **3 a** muß bei dieser Reaktion

einerseits der Ersatz des aromat. Amins durch eine Dicyanmethylen-gruppe angenommen werden, andererseits auch noch eine zusätzliche Kondensation einer Ketogruppe des Cyclohexandionrestes mit Malon-säuredinitril. Die Teilhydrolyse einer Nitrilgruppe führt schließlich zum 5-Dicyanmethylen-7,7-dimethyl-2-oxo-1,2,5,6,7,8-hexahydro-chino-lin-3-carboxamid (**5 a**).

Auf Grund der an zahlreichen Beispielen³ beobachteten, unter relativ milden Bedingungen durchzuführenden Hydrolyse einer CN-Gruppe in Position 3 eines Carbostyryl- bzw. Chinolin- oder Naphthyridingerüsts wird für die Carboxamidgruppe die Position 3 angenommen; eine Teil-hydrolyse einer Dicanmethylengruppe hingegen ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auszuschließen.

Yukhnievich und *Gudriniece*⁴ erhielten bei der Kondensation von 2-Acetyldimedon mit Malonsäuredinitril in Morpholin 4,7,7-Trimethyl-2,5-dioxo-1,2,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-3-carbonitril bzw. das 5-Dicyan-methylenderivat desselben. Dadurch ist eine Parallele zu den von uns beschriebenen Produkten gegeben.

Bei der Kondensation der 2-Aminomethylenlenderivate des 1,3-Cyclo-hexandions **2 o—t** mit Malonitril in Gegenwart von KOH oder Piperidin ist es nicht gelungen, die zu **3 a** bzw. **4** homologen Produkte zu erhalten. Lediglich das 5-Dicyanmethylen-2-oxo-1,2,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-3-carboxamid (**5 b**) kann isoliert werden.

Damit ist ein differenziertes Verhalten der Enaminoketone von 1,3-Cyclohexandionen bei Heteroringschlüssen mit Malonitril zu beob-achten, als dessen Ursache die pH-abhängige Hydrolysegeschwindigkeit dieser Verbindungsklasse angesehen wird, wie sie *Dixon* und *Greenhill*⁵ an einigen Beispielen beschreiben. Zusätzlich können auch sterische Faktoren, wie sie in der Größe des Aminrestes gegeben erscheinen, eine Rolle spielen (vergleiche dazu das Reaktionsverhalten von **2 k—m**).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. Tottoli be-stimmt, sind nicht korrigiert. Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckman-DB-Gerät aufgenommen, für die ¹H-NMR-Spektren stand ein Varian A 60 A zur Verfügung, für die Massenspektren wurde ein AEI-MS 20-Gerät verwendet.

Darstellung von 2 a—n und 2 o—t

Man erhitzt 10 mMol **1 a** oder **1 b** mit 10 mMol des entsprechenden aromat. Amins in 6,0 ml Orthoameisensäureäthylester 5 Min. auf 130°. Nach dem Erkalten wird der erhaltene Niederschlag abgesaugt und (meist aus Äthanol) umkristallisiert. Analytische Daten dazu siehe Tab. 2 und 3.

Tabelle 2. Analytische Daten zu den Enaminoketonen 2 a—n

	Ausb., %	Schmp., °C	Summenformel	M_r	Elementaranalyse			
					C	H	N	Cl
2 a	90	141	$C_{15}H_{17}NO_2$	243,3	Ber.		5,76	
					Gef.		5,66	
2 b	70	138	$C_{15}H_{16}NO_2Cl$	277,4	Ber.	64,88	5,76	12,76
					Gef.	64,78	5,79	12,82
2 c	87	127	$C_{15}H_{16}NO_2Cl$	277,4	Ber.	64,88	5,76	12,76
					Gef.	64,80	5,76	12,80
2 d	81	201	$C_{15}H_{16}NO_2Cl$	277,4	Ber.	64,88	5,76	12,76
					Gef.	64,90	5,81	12,80
2 e	89	188	$C_{15}H_{16}N_2O_4$	288,3	Ber.	62,49	5,59	9,72
					Gef.	62,56	5,58	9,93
2 f	75	157	$C_{15}H_{18}N_2O_2$	258,3	Ber.	69,74	7,02	10,84
					Gef.	70,88	7,11	10,54
2 g	86	209	$C_{15}H_{17}NO_3$	259,3	Ber.	69,48	6,61	5,40
					Gef.	69,54	6,61	5,63
2 h	85	200	$C_{16}H_{19}NO_2$	257,3	Ber.		5,44	5,44
					Gef.		5,52	5,52
2 i	82	123	$C_{16}H_{16}NO_2F_3$	311,3	Ber.	61,73	5,14	4,50
					Gef.	61,78	5,18	4,50
2 j	91	153	$C_{15}H_{15}NO_2Cl_2$	311,8	Ber.	57,72	4,81	4,49
					Gef.	57,69	4,83	4,45
2 k	68	175	$C_{19}H_{19}NO_2$	293,4	Ber.	77,79	6,53	4,77
					Gef.	77,76	6,47	4,83
2 l	91	159	$C_{19}H_{19}NO_2$	293,4	Ber.	77,79	6,53	4,77
					Gef.	77,86	6,65	4,88
2 m	72	140	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	244,3	Ber.	68,85	6,55	11,47
					Gef.	68,86	6,58	11,56
2 n	83	230	$C_{21}H_{21}N_3O_2$	347,4	Ber.	72,62	6,05	12,10
					Gef.	72,50	6,09	12,20

7,7-Dimethyl-2,5-dioxo-1,2,5,6,7,8-tetrahydrochinolin-3-carbonitril (3 a)

Man erhitzt 2,2 g (10 mMol) **2 a** mit 0,6 g (10 mMol) Malonsäuredinitril und 0,7 g KOH in 10 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß. Man löst nach dem Erkalten den Niederschlag (0,4 g, 20% d. Th.) in 10 ml H₂O und versetzt tropfenweise mit konz. HCl. Farblose Kristalle, Schmp. 300°.

C₁₂H₁₂N₂O₂ (216,2). Ber. C 66,66, H 5,55, N 12,96.

Gef. C 66,49, H 5,60, N 12,98.

MS: *m/e* = 216 (36%), 201 (8,4%), 160 (100%), 104 (22,5%).

IR (KBr): 2950 (—CH), 2200 (—CN), 1655 (CO) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO): 1,05 ppm (s, CH₃), 2,35 ppm (s, CH₂), 2,77 ppm (s, CH₂), 8,15 ppm (s, CH).

Tabelle 3. Analytische Daten zu den Enaminoketonen **2 o—t**

	Ausb., %	Schmp., °C	Summen- formel	<i>M_r</i>	Elementaranalyse	
					N	Cl
2 o	72	120	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂	215,2	Ber. 6,51 Gef. 6,50	
2 p	67	147	C ₁₃ H ₁₂ NO ₂ Cl	249,4	Ber. 5,65 Gef. 5,56	14,19 14,47
2 q	70	106	C ₁₃ H ₁₂ NO ₂ Cl	249,4	Ber. 5,65 Gef. 5,64	14,19 14,42
2 r	77	125	C ₁₄ H ₁₂ NO ₂ F ₃	283,4	Ber. 4,94 Gef. 4,88	
2 s	64	177	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Cl ₂	283,8	Ber. 4,95 Gef. 5,16	24,94 25,10
2 t	88	195	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂	319,3	Ber. 13,15 Gef. 12,96	

7,7-Dimethyl-1,2,5,6,7,8-hexahydrochinolin-2,5-dion (3 b)

1,0 g (4,6 mMol) **3 a** wird mit 20 ml konz. HCl 15 Stdn. auf 150° im Bombenrohr erhitzt. Anschließend versetzt man mit dem gleichen Volumen H₂O. Dann wird mit NaHCO₃ neutralisiert. Gelbe Kristalle; Schmp. (aus Äthanol) 290°, Ausb. 0,4 g (45% d. Th.).

C₁₁H₁₃NO₂ (191,2). Ber. N 7,32. Gef. N 7,21.

MS: *m/e* = 191 (35,6%), 135 (100%), 107 (12,5%), 80 (10%).

IR (KBr): 2940 (—CH), 1635 (CO) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO): 1,00 ppm (s, CH₃), 2,27 ppm (s, CH₂), 2,68 ppm (s, CH₂), 6,10 ppm (d, CH), 7,58 ppm (d, CH), 11,90 ppm (s, NH).

3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-phenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydro-isochinolin-4-carbonitril (4 a)

2,2 g (10 mMol) **2 a** werden mit 1,2 g (20 mMol) Malonsäuredinitril und 0,4 g KOH in 30 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; 0,8 g (27% d. Th.) **4 a**. Gelbe Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 230°.

C₁₈H₁₇N₃O (291,3). Ber. C 74,23, H 5,84, N 14,43.

Gef. C 73,97, H 5,83, N 14,52.

MS: $m/e = 291$ (66%), 290 (100%), 207 (18,2%), 206 (18%).

IR (KBr): 3320 (—NH), 2940 (—CH), 2200 (—CN), 1675 (CO) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,10 ppm (s, CH_3), 2,45 ppm (s, CH_2), 2,90 ppm (s, CH_2), 7,00—7,65 ppm (m, Aromat), 8,86 ppm (s, CH).

3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-(4-nitrophenyl)-2,3,5,6,7,8-hexahydro-isochinolin-4-carbonitril (4 b)

2,5 g (10 mMol) **2 e** werden mit 1,2 g (20 mMol) Malonsäuredinitril und 0,5 ml Piperidin (oder 0,4 g KOH) in 30 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. 1,3 g (40% d. Th.) gelbe Kristalle; Schmp. (aus Eisessig) 280°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$ (336,3). Ber. N 16,65. Gef. N 16,52.

IR (KBr): 3400 (—NH), 2960 (—CH), 2200 (—CN), 1665 (CO) cm^{-1} .

3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-(p-tolyl)-2,3,5,6,7,8-hexahydro-isochinolin-4-carbonitril (4 c)

2,5 g (10 mMol) **2 h** werden mit 1,2 g (20 mMol) Malonsäuredinitril und 0,4 g KOH (oder 0,5 ml Piperidin) in 30 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß auf 100° erhitzt (Ausb. 1,1 g = 30% d. Th.). Gelbe Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 210°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (305,4). Ber. N 13,70. Gef. N 13,65.

IR (KBr): 3340 (—NH), 2940 (—CH), 2200 (—CN), 1670 (CO) cm^{-1} .

3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-(3,5-dichlorphenyl)-2,3,5,6,7,8-hexahydro-isochinolin-4-carbonitril (4 d)

2,2 g (10 mMol) **2 j** werden mit 1,2 g (20 mMol) Malonsäuredinitril und 0,4 g KOH (oder 0,5 ml Piperidin) in 30 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. 0,5 g (15% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmp. (aus Eisessig) 270°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OCl}_2$ (359,8). Ber. C 60,20, H 4,16, N 11,67.

Gef. C 59,92, H 4,22, N 11,67.

$^1\text{H-NMR}$ (*DMSO*): 1,09 ppm (s, CH_3), 2,96 ppm (s, CH_2), 3,17 ppm (s, CH_2), 7,15 ppm (t, Aromat), 7,65 ppm (d, Aromat), 8,80 ppm (s, CH).

3-Imino-6,6-dimethyl-8-oxo-2-phenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydro-isochinolin-4-carbonsäure (4 e)

0,5 g (1,7 mMol) **4 a** werden bei 50° 5 Stdn. in 20 ml konz. H_2SO_4 gerührt. Anschließend wird auf Eis gegossen. Gelbe Kristalle, Schmp. 330°; Ausb. 0,2 g (42% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (310,4). Ber. N 9,03. Gef. N 9 42.

IR (KBr): 3450 (—NH) 3000 (—CH), 1675 (CO) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (*DMSO*): 1,05 ppm (s, CH_3), 2,50 ppm (m, CH_2), 3,60 ppm (m, CH_2), 7,83 ppm (m, Aromat), 8,45 ppm (s, OH), 8,55 ppm (s, NH), 9,10 ppm (s, CH).

5-Dicyanmethylen-7,7-dimethyl-2-oxo-1,2,5,6,7,8-hexahydrochinolin-3-carboxamid (5 a)

10 mMol **2 k—n** werden mit 1,2 g (20 mMol) Malonsäuredinitril und 0,5 ml Piperidin in 25 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß am H_2O -Bad

erhitzt. Nach dem Erkalten 1,2 g (42% d. Th.) gelbe Kristalle; Schmp. (aus Eisessig) 320°.

$C_{15}H_{14}N_4O_2$ (282,3). Ber. C 63,48, H 4,97, N 19,85.
Gef. C 63,64, H 5,08, N 19,59.

MS: m/e = 282 (73,3%), 237 (43,3%), 226 (100%), 209 (11,6%).

IR (KBr): 3340 (—NH), 2940 (—CH), 2200 (—CN), 1670 (CO) cm^{-1} .

5-Dicyanmethylen-2-oxo-1,2,5,6,7,8-hexahydrochinolin-3-carboxamid (5 b)

10 mMol **2 o—t** werden mit 1,2 g (20 mMol) Malonsäuredinitril und 0,5 ml Piperidin in 25 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. 1,8 g (70% d. Th.) gelbe Kristalle; Schmp. (aus Eisessig) 330°.

$C_{13}H_{10}N_4O_2$ (254,2). Ber. C 61,41, H 3,95, N 22,04.
Gef. C 60,95, H 4,10, N 21,75.

MS: m/e = 254 (76%), 210 (10,5%), 209 (100%), 181 (19,2%), 155 (23%), 128 (23%), 101 (16,2%).

IR (KBr): 3320 (—NH), 2200 (—CN), 1670 (CO) cm^{-1} .

Literatur

- ¹ 8. Mitt. dieser Reihe: *P. Ollinger, W. Remp und H. Junek*, Mh. Chem. **105**, 346 (1974).
- ² *A. D. Yukhnevich und E. Gudriniece*, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. **1973** (6) 964; Chem. Abstr. **80**, 82592 (1974).
- ³ *H. Junek*, Mh. Chem. **94**, 890 (1963).
- ⁴ *A. D. Yukhnevich und E. Gudriniece*, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. **1973** (6) 699; Chem. Abstr. **80**, 82603 (1974).
- ⁵ *K. Dixon und J. V. Greenhill*, J. Chem. Soc. [London], Perkin II, **1974**, 164.

Prof. Dr. H. Junek
Institut für Organische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich