

Notizen

Kondensierte Furane, XLVII¹⁾

Synthese von 1*H*-Pyrano[3,4-*b*]benzofuran-1-on und Derivaten

Jnanendra N. Chatterjea^a, *Radhika P. Sahai*^a, *Bipin B. Swaroopa*^a,
Chittaranjan Bhakta^a, *Hem Chandra Jha*^{b*} und *Fritz Zilliken*^b

Department of Chemistry, Patna University^a,
Patna-800005, Indien, und

Institut für Physiologische Chemie der Universität Bonn^b,
Nußallee 11, D-5300 Bonn 1

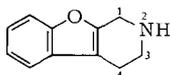
Eingegangen am 24. April 1980

Condensed Furans, XLVII¹⁾

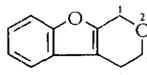
Synthesis of 1*H*-Pyrano[3,4-*b*]benzofuran-1-one and their Derivatives

The synthesis of 1*H*-pyrano[3,4-*b*]benzofuran-1-one derivatives (6–14) and their 2-aza-analogues (15, 16) is described.

Obwohl das Benzofuro[2,3-*c*]pyridin-Ringsystem (**A**) bekannt ist²⁾, sind die analogen Pyrane **B** – abgesehen von der Stammverbindung 1*H*-Pyrano[3,4-*b*]benzofuran^{3a)} – bisher nicht beschrieben^{3b)}. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese dieser Verbindungen und deren Umwandlung in die betreffenden Pyridin-Derivate. 2-Carboxybenzofuran-3-essigsäure (**1**)⁶⁾ erwies sich als ein geeignetes Ausgangsprodukt für diese Synthese. Die Esterkondensation⁷⁾ des Dimethylesters **2**⁶⁾ mit Methylformat bzw. Dimethyloxalat in Anwesenheit von Natriummethylat lieferte Formyl- bzw. Oxalo-Derivate, die in Gegenwart von Säuren durch Ringschluß in die Pyronester **6** bzw. **9** übergeführt wurden.



A



B

Die säurekatalysierte Hydrolyse des Esters **6** ergab **7**, wogegen die durch Hydrolyse des Esters **9** gebildete Säure zu **10** partiell decarboxyliert wurde. Durch Decarboxylierung von **7** und **12** erhielt man die Pyrone **8** bzw. **13**.

Der Ester **11**, gewonnen durch Methylierung von **7** mit Diazomethan, war identisch mit dem Produkt, das nach einer weiteren unabhängigen Methode synthetisiert wurde.

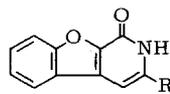
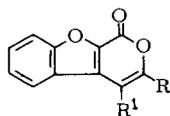
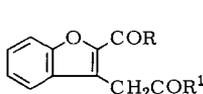
Diese Art der 1,3-dipolaren Addition des Diazomethans an aktivierte CC-Doppelbindungen (in diesem Fall konjugiert mit Säurecarbonyl) und anschließende Zersetzung des Pyrazolinderivats zum methylsubstituierten Produkt ist von uns⁸⁾ und anderen Arbeitsgruppen^{9,10)} beschrieben

Chem. Ber. **113**, 3656–3661 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009–2940/80/1111–3656 \$ 02.50/0

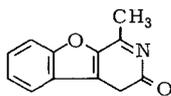
worden. Daß das Pyron **13** in die Ketosäure **3** übergeführt und zurück zum Ausgangspyron **13** cyclodehydratisiert werden konnte, bewies die Richtigkeit seiner Konstitution. Die isomere Ketosäure **5** wurde durch Diethyl-ethoxymagnesiummalonat-Synthese aus dem Halbester **4**⁶⁾ gewonnen. Die Umwandlung der Pyrone **7** und **13** in die jeweiligen Pyridinderivate **15** bzw. **16** wurde mit ethanolischer Ammoniak-Lösung und bei **15** durch anschließende Decarboxylierung erzielt.



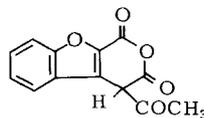
	R	R ¹
1	OH	OH
2	OCH ₃	OCH ₃
3	OH	CH ₃
4	OH	OCH ₃
5	CH ₃	OH

	R	R ¹
6	H	CO ₂ CH ₃
7	H	CO ₂ H
8	H	H
9	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
10	CO ₂ H	H
11	CH ₃	CO ₂ CH ₃
12	CH ₃	CO ₂ H
13	CH ₃	H
14	OCH ₃	COCH ₃

	R
15	H
16	CH ₃



17
M⁺, m/e = 199



18

Die Ketosäure **5** ergab durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in Essigsäure eine Verbindung mit Schmp. > 300°C, der nach Elementaranalyse (Summenformel C₁₂H₉NO₂) und spektroskopischen Befunden [IR (KBr): 1660 cm⁻¹; M⁺ m/e = 199] die Konstitution **17** zugeordnet wurde.

Das Fragmentierungsschema des Massenspektrums gleicht weitgehend dem des 1-Methyl-3-hydroxyisochinolins¹¹⁾, wobei die Peaks bei m/e = 171 und 170 durch Verlust von CO und H zustandekommen.

Bei einem unabhängigen Versuch zur Synthese von kondensierten Pyronsystemen studierten wir die pyridinkatalysierte Acylierung von 2-Carboxybenzofuran-3-essigsäure (**1**) (vgl. auch die Acylierung von Homophthalsäuren^{12,13)}). Die erwähnte Reaktion lieferte bei 100°C neben dem Pyron **13** auch die Säure **12**; bei Raumtemperatur erhielt man dagegen ein hellgelbes Produkt mit Schmp. 174°C, das als Pyridinkomplex des Acyldions **18** identifiziert wurde. Unsere Erkenntnisse über den Komplex entsprechen denen von *Usgaonkar* et al.¹⁴⁾. Der Komplex verlor bei längerem Stehenlassen Pyridin; es hatte sich die Ketosäure **3** gebildet – offensichtlich durch Öffnung des Anhydridrings und Decarboxylierung der entstehenden β-Ketosäure.

Der Pyridinkomplex ergab bei Behandlung mit Chloroform das freie Acyldion **18**, das hauptsächlich in der Enol-Form (ν_{max} = 1740, 1685 und 1640 cm⁻¹) vorliegt. Dies wurde durch die Bildung des Enolethers **14** mit Diazomethan bewiesen.

Der Komplex und das Dion **18** wurden durch Erwärmen mit 80proz. Schwefelsäure bei 90–100°C zum Pyron **13** umgelagert; bei 0–10°C entstand die Ketosäure **3**.

Experimenteller Teil

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrophotometer 237, in KBr.

1-Oxo-1H-pyranof[3,4-b]benzofuran-4-carbonsäure-methylester (6): 822 mg (15.22 mmol) Natriummethylat werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 1.2 g (4.84 mmol) 2-(Methoxycarbonyl)benzofuran-3-essigsäure-methylester (**2**) in 10 ml trockenem Ether portionsweise innerhalb 10 min unter Rühren gegeben. Nach Versetzen mit 6 ml Methylformat läßt man die Reaktionsmischung weitere 30 min rühren und über Nacht bei 4–6°C stehen. Nach Zugabe von weiteren 2 ml Methylformat wird die Reaktionsmischung 2 h unter Rückflußsieden gehalten und anschließend mit 25 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wird mit konz. Salzsäure angesäuert und zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 25 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Benzol erhält man 700 mg (59.3%) **6** in großen, hellgelben Nadeln mit Schmp. 173°C. – IR (KBr): 1760, 1730 cm⁻¹.

C₁₃H₈O₅ (244.2) Ber. C 63.94 H 3.30 Gef. C 63.92 H 3.26

1-Oxo-1H-pyranof[3,4-b]benzofuran-4-carbonsäure (7): 600 mg (2.46 mmol) **6** werden 15 h in 3 ml einer 2:1-Mischung aus Eisessig/konz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. erhält man 300 mg (53.0%) **7**, das aus Eisessig in kleinen, hellbraunen Nadeln mit Schmp. 262°C (Zers.) kristallisiert. – IR (KBr): 1750, 1698 cm⁻¹.

C₁₂H₆O₅ (230.2) Ber. C 62.62 H 2.63 Gef. C 62.49 H 2.94

1-Oxo-1H-pyranof[3,4-b]benzofuran-3-carbonsäure (10): Eine Lösung von 500 mg (2.02 mmol) **2** und 300 mg (2.05 mmol) Oxalsäure-dimethylester in 15 ml Benzol wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 704 mg (13.04 mmol) Natriummethylat versetzt. Die gelbe Mischung läßt man über Nacht bei 4–6°C stehen. Nach Zugabe von 10 ml 2 N NaOH versetzt man mit 50 ml Ether. Die wäßrige Phase wird nach Ansäuern mit 2 N HCl zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird mit 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 1.5 ml einer 2:1-Mischung aus Eisessig/konz. Salzsäure 30 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Entfernen der Essigsäure unter vermindertem Druck erhält man den Pyronester **9** als dickflüssiges Öl (300 mg). Dieser wird durch 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit 3 ml Essigsäure und 2 ml konz. Salzsäure zur Säure **10** hydrolysiert. Nach Einengen i. Vak. erhält man 200 mg (43.04%) hellgelbe Nadeln mit Schmp. 282°C (Zers.) (Ethanol). – IR (KBr): 1735, 1700 cm⁻¹.

C₁₂H₆O₅ (230.2) Ber. C 62.62 H 2.63 Gef. C 62.59 H 2.59

1H-Pyranof[3,4-b]benzofuran-1-on (8): 100 mg (0.435 mmol) **7** werden gründlich mit 20 mg Kupfer-Bronze-Pulver vermischt und bei 290–320°C 20 min im Metallbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml NaHCO₃-Lösung über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das hellgelbe Produkt **8** liefert nach Umkristallisation aus Benzol 50 mg (61.7%) farblose Nadeln mit Schmp. 159°C. – IR (KBr): 1710 cm⁻¹.

C₁₁H₆O₃ (186.2) Ber. C 70.97 H 3.25 Gef. C 70.89 H 3.12

3-Methyl-1-oxo-1H-pyranof[3,4-b]benzofuran-4-carbonsäure-methylester (11): 200 mg (0.87 mmol) **7** werden in Ether mit Diazomethan (aus 1.0 g Nitrosomethylharnstoff) bei 0–10°C verestert und 1 h bei dieser Temp. stehengelassen. Nach üblichem Aufarbeiten wird aus Ethanol umkristallisiert: 160 mg (71.3%) **11** als gelbe Nadeln mit Schmp. 155°C. – IR (KBr): 1760, 1710 cm⁻¹.

C₁₄H₁₀O₅ (258.2) Ber. C 65.12 H 3.90 Gef. C 64.98 H 4.12

3-Methyl-1-oxo-1H-pyrano[3,4-b]benzofuran-4-carbonsäure (**12**): 300 mg (1.163 mmol) **11** werden mit 2.5 ml Eisessig und 1.5 ml konz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Eisessig erhält man 180 mg (63.4%) **12** als gelbe Nadeln mit Schmp. 260 °C (Zers.). – IR (KBr): 1740, 1685 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_5$ (244.2) Ber. C 63.94 H 3.30 Gef. C 63.82 H 3.19

3-Methyl-1H-pyrano[3,4-b]benzofuran-1-on (**13**): 100 mg (0.41 mmol) **12** werden mit 50 mg Kupfer-Bronze-Pulver, wie für **8** beschrieben, decarboxyliert und in der gleichen Weise aufgearbeitet (Extraktion mit Benzol). Nach Umkristallisation aus Benzol erhält man 60 mg (73.2%) **13** als cremefarbige Nadeln mit Schmp. 181 °C. – IR (KBr): 1730 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$ (200.2) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 71.86 H 3.90

3-Acetylbenzofuran-2-carbonsäure (**3**): 100 mg (0.5 mmol) **13** werden mit 0.5 ml 10proz. Natronlauge 2 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung einmal mit 10 ml Ether extrahiert und die wäßrige Phase mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Benzol erhält man 90 mg (82.6%) glitzernde, cremefarbige Nadeln mit Schmp. 178–179 °C. – IR (KBr): 1730, 1698 cm^{-1} .

Die gleiche Säure **3** wird auch durch Hydrolyse von **12** erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 Gef. C 65.87 H 4.50

Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon* von **3** kristallisiert aus Eisessig in orangefarbenen Kristallen mit Schmp. 248 °C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_7$ (398.3) Ber. C 54.27 H 3.52 N 14.07 Gef. C 54.15 H 3.48 N 13.98

Die obige Säure **3** liefert durch Behandeln mit Acetanhydrid das Ausgangsprodukt **13** zurück.

Benzofuro[2,3-c]pyridin-1(2H)-on (**15**): 150 mg (0.65 mmol) **7** werden mit 5 ml ethanolischer Ammoniaklösung (gesättigt mit NH_3 bei 0 °C) 48 h bei Raumtemp. unter Druck stehengelassen. Nach Abdampfen des Ethanol und Ansäuern mit 2 N HCl liefert das gelbbraune Produkt durch Erhitzen i. Vak. (240 °C/1.25 Torr) die Pyridinverbindung **15**. Umkristallisation aus Ethanol ergibt 100 mg (82.9%) hellbraune Nadeln mit Schmp. 276 °C. – IR (KBr): 1680 cm^{-1} .

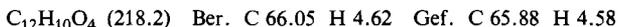
$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ (185.2) Ber. C 71.35 H 3.81 N 7.56 Gef. C 71.26 H 3.67 N 7.46

3-Methylbenzofuro[2,3-c]pyridin-1(2H)-on (**16**): 100 mg (0.5 mmol) **13**, 5 ml Ethanol und 5 ml konz. Ammoniaklösung werden 4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei man alle 30 min 5 ml konz. Ammoniaklösung hinzufügt. Nach dem Abkühlen läßt man das Gemisch bei 4 °C über Nacht stehen und erhitzt nach Zugabe von weiteren 2 ml konz. Ammoniaklösung 2 h unter Rückfluß. Nach Einengen der Lösung i. Vak. und Umkristallisation aus Ethanol erhält man 70 mg (70.3%) gelbe Kristalle mit Schmp. 260 °C. – IR (KBr): 1660 cm^{-1} .

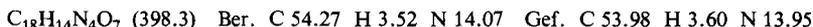
$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ (199.2) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.26 H 4.68 N 7.07

2-Acetylbenzofuran-3-essigsäure (**5**): *Ethoxymagnesiummalonsäure-diethylester* wird wie folgt hergestellt: 90 mg (7.5 mmol) Magnesiumspäne, 0.08 ml trockenes Ethanol und 0.1 ml Tetrachlorkohlenstoff werden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Anspringen der Reaktion gibt man 0.32 ml trockenes Ethanol, 40 ml Ether und 0.5 ml Malonsäure-diethylester hinzu und hält die Mischung 3 h unter schwachem Rückflußsieden. Dieses Gemisch versetzt man mit 450 mg (1.923 mmol) frisch zubereitetem Säurechlorid von **4**⁶) in 20 ml trockenem Ether unter Rühren und erhitzt weitere 2 h unter Rückfluß. Der Magnesium-Komplex fällt als gelbes, gelartiges Produkt aus, das mit 2 N H_2SO_4 behandelt und dann zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert wird. Der Etherextrakt wird mit 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der ölige Rückstand wird mit 1 ml Eisessig, 0.5 ml konz. Schwefelsäure und 0.2 ml Wasser 5 h un-

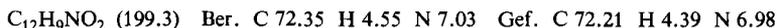
ter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. werden aus Benzol 300 mg (71.6%) **5** in Form braugelber Nadeln mit Schmp. 173 °C (Zers.) erhalten. – IR (KBr): 1720, 1680 cm^{-1} .



Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird aus Eisessig umkristallisiert: Schmp. 252 °C (Zers.).



1-Methylbenzofuro[2,3-c]pyridin-3(4H)-on (17): 100 mg (0.459 mmol) **5**, 50 mg (0.65 mmol) wasserfreies Ammoniumacetat und 3 ml Eisessig werden 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Eisessig 70 mg (76.7%) **17** mit Schmp. > 300 °C (Zers.). – IR (KBr): 1660 cm^{-1} . – MS: $m/e = 199$ (M^+), 171, 170, 28.

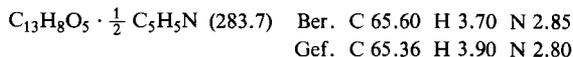


Acylierung von 2-Carboxybenzofuran-3-essigsäure (1) nach Methode A bei 90–100 °C: 1.0 g (4.545 mmol) **1**, 2 ml (20.0 mmol) Acetanhydrid und 1 ml wasserfreies Pyridin werden 2 h bei 90–100 °C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 25 ml Eiswasser gegossen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die gummiartige feste Substanz wird in 40 ml Benzol (mit Zusatz von einigen Tropfen Ethanol) gelöst und die dekantierte Lösung mit 100 ml Essigester extrahiert. Die organischen Lösungen werden getrennt zweimal mit je 25 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und die vereinigte basische Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei die Säure **12** ausfällt. Nach Filtration und Umkristallisation aus Eisessig erhält man 200 mg (18.0%) gelbe Nadeln mit Schmp. 260 °C. Die Verbindung ist laut Misch.-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem aus dem Ester **11** erhaltenen Produkt.

Die Benzollösung wird mit 25 ml Wasser gewaschen und nach Trocknen über MgSO_4 eingedampft. Das Pyron **13** (200 mg, 22%) kristallisiert aus Benzol in cremefarbenen Nadeln mit Schmp. 181 °C. Es ist laut Misch.-Schmp. (180–181 °C) und IR-Spektrum identisch mit dem nach einer anderen, unabhängigen Methode dargestellten Produkt (s. o.).

Acylierung von 2-Carboxybenzofuran-3-essigsäure (1) nach Methode B bei Raumtemp.: 1.0 g (4.545 mmol) **1** werden unter Rühren portionsweise zu einer Mischung aus 2 ml (20 mmol) Acetanhydrid und 1 ml wasserfreiem Pyridin innerhalb 10–15 min gegeben. Nach Zugabe von weiteren 1 ml Acetanhydrid wird die Mischung weiter gerührt, wobei **1** sich allmählich löst und sich anschließend ein gelber Niederschlag bildet. Nach Hinzufügen von 5 ml trockenem Ether wird weitere 1.5 h gerührt. Das Produkt wird abfiltriert und der Rückstand mit 2×5 ml trockenem Ether gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. 4-Acetyl-1H-pyrano[3,4-b]benzofuran-1,3(4H)-dion (**18**) wurde als Pyridinkomplex (600 mg) erhalten: Schmp. 174 °C. – IR (KBr): 1750, 1718, 1700, 1650, 1615 cm^{-1} .

Der Komplex löst sich in wäßriger NaHCO_3 -Lösung und ergibt Farbbildung mit wäßriger FeCl_3 -Lösung. Beim Stehenlassen verliert er Pyridin. Die Analyse einer 7 d alten Probe brachte folgendes Ergebnis:



Aus dem Pyridinkomplex (600 mg) erhält man durch 15 min Rückflußsieden in 30 ml Chloroform das freie Acyldion **18**, das aus Benzol/Petrolether (40–60 °C) in farblosen Nadeln kristallisiert: 420 mg (37.9%), Schmp. 154 °C. – IR (KBr): 1740, 1685, 1640 cm^{-1} .



Aus **18** erhält man mit Diazomethan den Enolether **14** mit Schmp. 110 °C. – IR (KBr): 1720, 1685 cm^{-1} .

Umlagerung des Dions 18 mit 80proz. Schwefelsäure nach Methode A bei 90–100 °C: 200 mg (0.82 mmol) **18** werden mit 1 ml 80proz. Schwefelsäure 45 min bei 90–100 °C unter Rühren erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird auf Eis gegossen und das ausgefallene Pyron **13** nach dem Abfiltrieren mit 10proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen und aus Benzol umkristallisiert: 100 mg (67.1%) **13** mit Schmp. 181 °C. Die Verbindung ist laut Misch.-Schmp. (180–181 °C) und IR-Spektrum identisch mit dem nach einer unabhängigen Methode (s. o.) hergestellten Produkt.

Umlagerung des Dions 18 nach Methode B bei 0–10 °C: 150 mg (0.615 mmol) **18** gibt man bei 0–10 °C unter Rühren portionsweise zu 1 ml 80proz. Schwefelsäure und rührt so lange, bis sich das Dion vollständig gelöst hat. Man läßt bei 4–6 °C über Nacht stehen und gießt auf Eis. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit 10proz. NaHCO₃-Lösung behandelt. Die basische Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei die Ketosäure **3** fest ausfällt. Nach Filtration und Umkristallisation aus Benzol erhält man 80 mg (53.3%) farblose Nadeln mit Schmp. 180 °C. Misch.-Schmp. und IR-Spektrum beweisen die Identität mit dem nach einer unabhängigen Methode synthetisierten Produkt (s. o.).

Literatur

- 1) XLVI. Mitteil.: *J. N. Chatterjea, S. Lal, U. Jha, D. S. Rycroft und J. Carnduff*, J. Chem. Res. (M) **1979**, 4075; (S) **1979**, 356.
- 2) *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Franz. Pat. 1,339,382 (4. Okt. 1963) [Chem. Abstr. **60**, 2932a (1964)].
- 3) ^{3a}) Ring-Index Nr. 12518. – ^{3b}) Die Synthese von 3,4-Benzo-1-oxo-1H-benzofuro[2,3-c]pyran ist von uns beschrieben worden^{4,5}). Die dort behandelte Verbindung soll als ein Cumarinderivat betrachtet werden.
- 4) *J. N. Chatterjea und P. P. Dhoubhadel*, J. Indian Chem. Soc. **38**, 659 (1961).
- 5) *J. N. Chatterjea, K. Achari und N. C. Jain*, J. Indian Chem. Soc. **47**, 589 (1970).
- 6) *J. N. Chatterjea und R. P. Sahai*, J. Indian Chem. Soc., im Druck.
- 7) *R. D. Haworth, H. K. Pindred und P. R. Jefferies*, J. Chem. Soc. **1954**, 3617.
- 8) *J. N. Chatterjea, C. Bhakta und T. R. Vakula*, J. Indian Chem. Soc. **49**, 1161 (1972).
- 9) *L. F. Fieser und J. L. Hartwell*, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1480 (1935).
- 10) *J. Fried und R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **6**, 577 (1941).
- 11) *D. A. Evans, G. F. Smith und M. A. Wahid*, J. Chem. Soc. **1956**, 590.
- 12) *G. G. Smith, C. W. Delong, W. H. Wetzel und V. P. Murlidharan*, J. Heterocycl. Chem. **4**, 501 (1967).
- 13) *R. B. Tirodkar und R. N. Usgaonkar*, J. Indian Chem. Soc. **46**, 935 (1969).
- 14) *I. Choksey und R. N. Usgaonkar*, Indian J. Chem. **12**, 57 (1974).