

Notiz

Untersuchungen zur 6-Hydroxyindol-Bildung bei der Nenitzescu-Reaktion, I

Nucleophile Addition an *N*-Chinonyl-enaminoneUwe Kuckländer^{**}, Petra Ulmer^{*}, Krystina Kuna^{*} und Hildegard Töberich^bInstitut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf^a,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg^b,
Marbacherweg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 11. April 1988 (veränderte Fassung am 10. Oktober 1988)

Keywords: Nenitzescu reaction / Phenoxazine derivatives / Ring-chain tautomerism / Enaminone protonation**Investigations on the Formation of 6-Hydroxyindole in the Nenitzescu Reaction, I. — Nucleophilic Addition to *N*-Quinonyl-enaminones**

N-Quinonyl-enaminone **6** is synthesized. Its transformation into 6-hydroxyindole **5** fails. Thus, structure **6** is no intermediate in the formation of **5** from **1** and **2**. Nucleophilic attack of trifluoroacetate on enaminone **6** yields hydroquinone **9a**, which is hydrolysed to **10a, b**. The structures of **9a, b** are proven spectroscopically and by oxidation of **10b** to **11**, being equilibrated with phenoxazine **12**. The latter is reduced to **13a, b**.

Die Reaktion von Enaminen **2** mit *p*-Benzochinon (**1**) führte in einigen Fällen¹⁻⁴) zu 6-Hydroxyindolen **5** statt zu 5-Hydroxyindolen („normale“ Nenitzescu-Produkte)^{5a}). Wir haben früher⁴) die Bildung von **5** über die *N*-Chinonyl-enaminone **3** als Zwischenstufe für wahrscheinlich gehalten, ebenso Spande^{5a}).

Bereits vor einiger Zeit⁶) hatten wir einige Vertreter der potentiellen Zwischenstufe **3** dargestellt und vergeblich versucht, diese zu den Indolen vom Typ **5** unter den Bedingungen der Nenitzescu-Reaktion zu cyclisieren. Bei der Darstellung von **6** gingen wir vom Amin **8**⁷) aus, das wir durch Reduktion von 1,4-Bis(benzyloxy)-2-nitrobenzol⁸) darstellen und zum Enaminon **7a** kondensieren konnten.

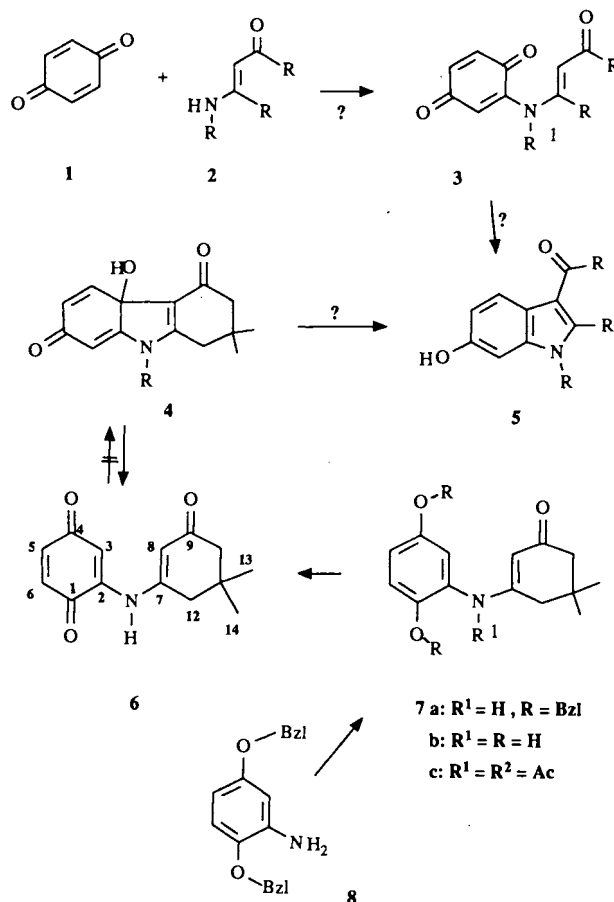
Der Benzylether **7a** ließ sich zu dem luftempfindlichen Hydrochinon **7b** katalytisch hydrieren und ergab bei Behandlung mit Silberoxid das relativ stabile *N*-Chinonyl-enaminon **6**. Dieses liegt völlig in der ringoffenen Form **6** vor, wie aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (s. Tab. 1) eindeutig aufgrund des Vorhandenseins von drei Signalen für Carbonylgruppen hervorgeht.

6 konnte weder in CH₃CO₂H noch in CF₃CO₂H cyclisiert werden. Eine ¹³C-NMR-Untersuchung von **6** in CF₃CO₂H (s. Tab. 1) spricht lediglich für eine Enaminon-Sauerstoff-Protonierung, wie das bei einfachen Enaminonen beschrieben wurde^{9a,10}). Die Zuordnung der Enaminon-Signale erfolgte aufgrund des Vergleichs mit den Dimedon-Derivaten **A** und **B**⁹).

Offenbar ist die Nucleophilie des Enamin-β-C-Atoms aufgrund der Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff durch die Konjugation mit der Chinon-Carbonyl-Gruppe so verringert, daß keine Cyclisierung zu **4** erfolgen kann.

Damit ist eine entsprechende Reaktion bei der Bildung der Indole **5** ebenfalls äußerst unwahrscheinlich, zumal im Falle der Entstehung von **5** aus **1** und **2** stets ein zusätzlich elektronenziehender

Aryl-Rest am Stickstoff vorhanden war⁴). Somit scheiden die *N*-Chinonyl-enaminone vom Typ **3** als Zwischenstufe bei der Bildung von **5** aus. Wir haben nun in neuerer Zeit definierte Reaktionsprodukte bei der Behandlung von **6** mit Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäure in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten.

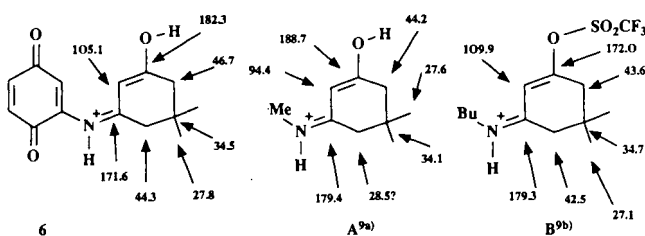


Hierbei erfolgt primär Bildung von **9**, wie aus den spektroskopischen Eigenschaften [IR (KBr): 1800 cm⁻¹; MS (150°C): *m/z* = 551] des Reaktionsproduktes **9a** hervorgeht. **9a** ist labil und hydrolysiert durch Luftfeuchtigkeit bzw. bei Behandlung mit Alkohol als Lösungsmittel relativ schnell zu **10a**, das durch Alkohololyse in **10b** übergeführt werden kann. Die Substanzen sind ¹H-NMR-¹³C-

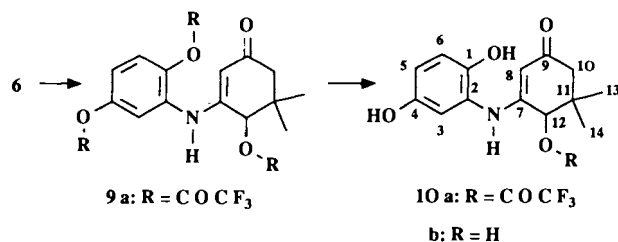
Tab. 1. ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten δ (ppm) und Multiplizitäten

C-Atom ^a	6 (CDCl ₃)	6 (CF ₃ CO ₂ D) CDCl ₃ /CF ₃ CO ₂ H	10a ([D ₆]DMSO)	10b ([D ₆]DMSO)	12 ([D ₆]DMSO)
1	186.3 s	202.5 s	152.7 s	149.9 s	86.2 s
2	139.5 s	203.4 s	127.7 s	126.8 s	154.0 s
3	110.3 d	140.9 s	102.2 d	108.5 d	101.9 d
4	182.6 s	140.1 s	154.2 s	159.6 s	184.4 s
5	138.7 d	122.9 d	108.7 d	110.8 d	128.1 d
6	133.0 d	118.1 d	116.8 d	116.1 d	141.6 d
7	153.1 s	191.1 s	137.0 s	141.2 s	151.9 s
8	109.7 d	189.9 s	97.7 d	96.1 d	101.1 d
9	198.3 s	137.2 d	193.0 s	193.8 s	194.2 s
10	50.1 t	135.8 d	49.7 t	49.5 t	50.6 t
11	32.7 s	177.7 s	36.9 s	37.6 s	37.3 s
12	43.9 t	171.6 s ^b	77.3 d	73.5 d	71.3 d
13)	28.1 q	106 br	19.4 q	19.3 q	19.2 q
u.)		105.1d(166Hz)			
14)	-	183.5 s	26.8q	27.3q	26.6q
		182.3 s ^b			
		46.3 t			
		46.7 t			
		35.6 s			
		34.5 s			
		45.2 t			
		44.3 t			
		28.1 q			
		27.8q			

a) Bezifferung siehe Strukturformeln im Formelschema. —
b) Zuordnung entsprechend Lit.^{9b)} aufgrund der Feinkopplung.



NMR-Korrelationspektroskopisch untersucht (s. Tab. 1). Insbesondere die chemische Verschiebung eines Signals für ein aliphatisches Proton bei 4.51 ppm in CD₃OD bei **10a** als Singulett bzw. bei 4.31 ppm in [D₆]DMSO bei **10b** als Dublett ($J = 6$ Hz) durch Kopplung mit der OH-Gruppe bei 6.27 ppm haben zur Struktur **10** geführt.

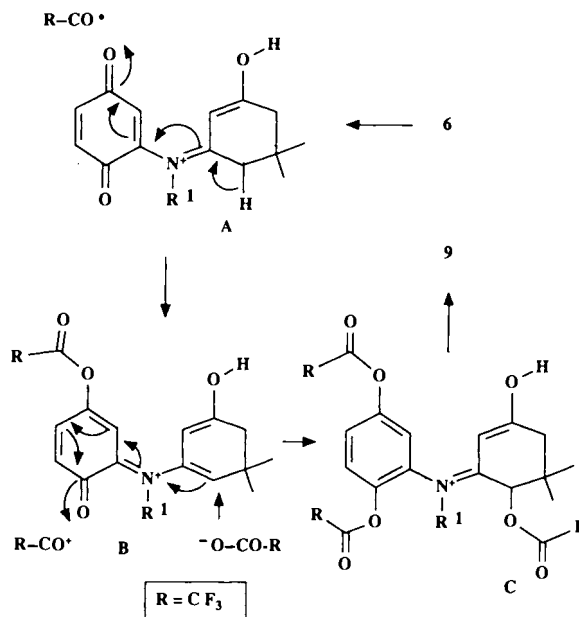


Da die Umsetzung von **6** → **9a** nicht in reinem Trifluoressigsäureanhydrid bzw. in Trifluoressigsäure allein erfolgt, sondern nur mit Trifluoressigsäureanhydrid und katalytischen Mengen Trifluoressigsäure, darf der in Schema 1 skizzierte Reaktionsverlauf angenommen werden.

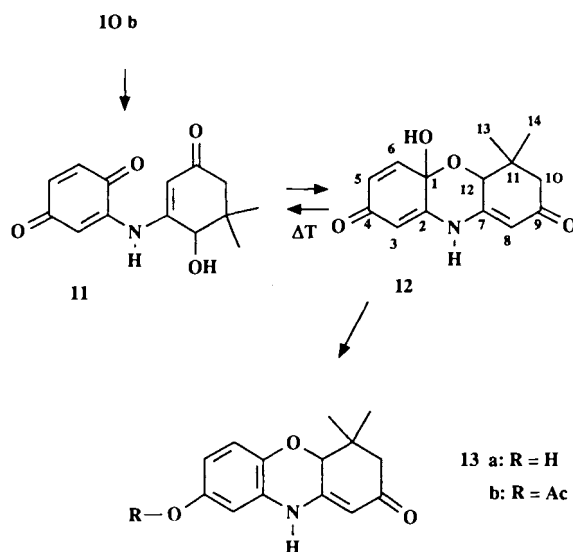
Hierbei kommt es primär zur *O*-Protonierung des Enamin-Sauerstoffs (→ **A**, vgl. Tab. 1). Durch Trifluoressigsylierung einer tautomeren Form kommt es wieder zur Ausbildung einer Enamin-Struktur (**B**). Jetzt kann der nucleophile (!) Angriff von Trifluoressigsäure an die Enamin-Struktur **B** erfolgen, und unter Aromatisierung entsteht über **C** als Reaktionsprodukt **9**. So kann der nucleophile Angriff an der α -ständigen Methylengruppe des Enamins zwanglos er-

klärt werden. Sonst wird bei acyclischen Enaminonen an entsprechender Position ein elektrophiler Angriff, z. B. bei der Mannich-Reaktion¹¹⁾ und bei der Acylierung mit Säurechloriden¹²⁾, beobachtet.

Schema 1



Zu einem interessanten Reaktionsprodukt führt die Oxidation von **10b** mit Silberoxid.



Wir erhielten das *N*-Chinonyl-enaminon **11**, das reversibel zum Phenoxazinon **12** cyclisiert. Beim Erhitzen auf etwa 80°C öffnet sich der Oxazinring, wie an der auftretenden roten Farbe der Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 462$ nm, $\lg \epsilon = 3.32$, in Dioxan) zu erkennen ist. Der Chromophor von **11** stimmt mit dem von **6** ($\lambda_{\text{max}} = 462$ nm, $\lg \epsilon = 3.60$, in Dioxan) überein. In DMSO bei Raumtemp. liegt die Substanz innerhalb der Nachweisgrenze vollständig in der ringgeschlossenen Struktur **12** vor, wie aus den ^{13}C -NMR-Daten (s. Tab. 1) und dem ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht, desgleichen in kristallinem Zustand (gelb, $\lambda_{\text{max}} = 359$ nm, $\lg \epsilon = 4.40$, in Dioxan). Das chi-

noide Acetal **12** ließ sich mit Zink und Eisessig zum Phenoxazinon **13a** bzw. in Acetanhydrid zu **13b** reduzieren. Die chemischen Eigenschaften von **12** ähneln denen der 2-Aminoethanol-Addukte an *p*-Benzochinon^{13,14}.

Die Umsetzung des *N*-Chinonyl-enaminons **6** zeigt, daß Strukturen dieses Typs nicht als Zwischenprodukte bei der Nenitzescu-Reaktion in Frage kommen, und daß bei Substitution des Enaminon-Stickstoffs durch *p*-Benzochinon ein völlig neuartiges Reaktionsverhalten der Enaminone in Erscheinung tritt. Die Eigenschaften der *p*-Chinone, Nucleophile zu addieren, kann demnach bei geeigneter Verknüpfung auf die Enaminone übertragen werden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 177. — Massenspektren (70 eV): Finigan 3500. — NMR-Spektren: Varian CFT 20 und Varian VXR 300¹⁵. — UV-Spektren: Perkin-Elmer 550 SE. — Bezifferung bei spektroskopischen Angaben: siehe Strukturformeln im Formelschema.

3-[[2,5-Bis(benzyloxy)phenyl]amino]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**7a**): Aus 3.05 g (10 mmol) Amin **8** und 1.54 g (11 mmol) Dimedon durch Erhitzen in CHCl₃ unter Rückfluß im Wasserabscheider. Ausb. 3.29 g (77%), Schmp. 118 °C (Toluol). — IR (KBr): 3230 cm⁻¹, 1590. — MS (156 °C): *m/z* (%) = 427 (M⁺, 1), 336 (17), 246 (3), 91 (100).

C₂₈H₂₉NO₃ (427.6) Ber. C 78.66 H 6.84 N 3.28
Gef. C 78.45 H 6.88 N 3.28

3-[(2,5-Dihydroxyphenyl)amino]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**7b**): Die Lösung von 2.15 g (5.0 mmol) **7a** in 300 ml THF wird mit 0.3 g Pd/C (10proz.) versetzt und unter Wasserstoff geschüttelt, bis keine H₂-Aufnahme mehr erfolgt. Es wird unter N₂ filtriert und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird aus Eisessig unter N₂ umkristallisiert. Ausb. 0.95 g (78%), Schmp. 243 °C. — MS (142 °C): *m/z* (%) = 247 (M⁺, 40), 232 (100).

C₁₄H₁₇NO₃ (247.3) Ber. C 68.00 H 6.93 N 5.66
Gef. C 67.94 H 6.94 N 5.50

N-Acetyl-3-[(2,5-diacetoxyphenyl)amino]-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**7c**): Die Lösung von 1.2 g **7b** in Acetanhydrid wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (54%), Schmp. 154 °C. — IR (KBr): 1733 cm⁻¹, 1695, 1645.

C₂₀H₂₃NO₆ (373.4) Ber. C 64.33 H 6.21 N 3.75
Gef. C 64.24 H 6.26 N 3.73

2-(5,5-Dimethyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-ylamino)-1,4-benzochinon (**6**): Die Lösung von 0.25 g (1 mmol) **7b** in THF wird mit überschüssigem Ag₂O versetzt und 10 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und i. Vak. eingeeengt. Ausb. 0.2 g (80%), Schmp. 182 °C. (Benzin). — IR (KBr): 3240 cm⁻¹, 1680, 1650, 1610. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 s [6H, C(CH₃)₂], 2.28 s (2H, 12-H₂), 2.41 s (2H, 10-H₂), 5.90 s (1H, 8-H), 6.4 und 6.8 mc (3H, 3-, 5-, 6-H), 7.0 (NH). — MS (176 °C): *m/z* (%) = 245 (M⁺, 100), 161 (90), 107 (95).

C₁₄H₁₃NO₃ (245.3) Ber. C 68.56 H 6.16 N 5.71
Gef. C 68.61 H 6.17 N 5.62

3-[[2,5-Bis(trifluoroacetoxy)phenyl]amino]-5,5-dimethyl-4-(trifluoroacetoxy)-2-cyclohexen-1-on (**9a**): Eine Lösung von 1.0 g (4.0 mmol) **6** in 350 ml getrocknetem CH₂Cl₂ wird mit 10.0 ml Trifluoroacetanhydrid und 5 Tropfen TFA versetzt und bei Raumtemp. unter N₂ gerührt. Nach 30 min ist die vorher rote Lösung gelb geworden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das Öl mit wasserfreiem Ether behandelt. Aus der Lösung kristallisieren im Kühlschrank 0.93 g farblose luftempfindliche Kristalle von **9a** aus. Ausb.

0.97 g (44%), Schmp. 140 °C. — IR (KBr): 1995 cm⁻¹, 1800. — MS (150 °C): *m/z* (%) = 551 (M⁺, 4), 535 (3), 422 (7), 398 (6), 368 (5), 204 (8), 69 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 s und 1.18 s [6H, C(CH₃)₂], 2.28 d und 2.55 d (2H, *J* = 7 Hz, 10-H₂), 5.28 s (12-H), 5.50 s (8H), 7.3 mc (3 Aromaten-H).

C₂₀H₁₄F₉NO₇ (551.3) Ber. C 43.57 H 2.56 N 2.54
Gef. C 43.42 H 2.44 N 2.57

3-[(2,5-Dihydroxyphenyl)amino]-5,5-dimethyl-4-(trifluoroacetoxy)-2-cyclohexen-1-on (**10a**): Darstellung wie **9a**, aber ohne Ausschluß von Feuchtigkeit. Ausb. 56%, Schmp. 125 °C (Ether). — IR (KBr): 3400 cm⁻¹, 1800, 1580. — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.13 s und 1.28 s [6H, C(CH₃)₂], 2.16 und 2.47 d (10-H₂, *J* = 16.4 Hz), 4.51 s (12-H), 5.31 s (8-H), 6.4 und 6.8 mc (3 Aromaten-H). — MS (250 °C): *m/z* (%) = 245 (M⁺ - CF₃CO₂H, 7), 230 (5), 202 (6), 189 (3), 176 (11), 161 (6), 149 (8), 134 (10), 69 (100). — MS (130 °C): *m/z* (%) = 341 (M⁺ - H₂O).

C₁₆H₁₆F₃NO₅ (359.3) Ber. C 53.49 H 4.49 F 15.86 N 3.90
Gef. C 53.10 H 4.64 F 13.48 N 3.70

3-[(2,5-Dihydroxyphenyl)amino]-4-hydroxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**10b**): Die Lösung von 3.0 mmol **10a** oder **9a** in 40 ml Methanol wird 2 h unter N₂ im Sieden gehalten, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Ether versetzt. **10b** kristallisiert im Kühlschrank aus. Ausb. 45%, Schmp. 198 °C. — IR (KBr): 3480 cm⁻¹, 3260, 1580. — MS (200 °C): *m/z* (%) = 263 (M⁺, 8), 248 (3), 245 (5), 191 (10), 176 (10), 149 (41), 136 (36), 125 (100). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.87 s und 1.05 s [6H, C(CH₃)₂], 2.06 d und 2.28 d (2H, 10-H₂, *J* = 16 Hz), 4.31 d (12-H, *J* = 6 Hz), 5.37 s (8-H), 6.27 d (12-OH, *J* = 6 Hz), 6.37 dd (*J* = 2.7 und 8.7 Hz, 5-H), 6.71 d (*J* = 8.7 Hz, 6-H), 6.74 d (*J* = 2.7 Hz, 3-H), 8.08 s, 8.90 s, 9.26 s (OH/NH).

C₁₄H₁₇NO₄ (263.3) Ber. C 63.86 H 6.50 N 5.31
Gef. C 62.26 H 6.56 N 4.60

4,4a-Dihydro-5a-hydroxy-4,4-dimethyl-3H-phenoxazin-2,8(5a-H,10H)-dion (**11/12**): Eine Lösung von 0.47 g (1.8 mmol) **10b** in 50 ml wasserfreiem THF wird mit 900 mg (3.9 mmol) Ag₂O versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingeeengt und mit Eisessig versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht kristallisieren 0.40 g (85%) **11/12** aus. Schmp. 139 °C (aus Eisessig, mit 1 mol Eisessig) bzw. Schmp. 200 °C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 3160 cm⁻¹, 1665, 1630. — MS (200 °C): *m/z* (%) = 261 (M⁺, 26), 202 (40), 177 (80), 149 (100). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.89 s und 1.12 s [6H, C(CH₃)₂], 2.13 d und 2.32 d (2H, 10-H₂, *J* = 16.3 Hz), 5.02 s (8-H), 5.24 s (12-H), 5.33 d (3-H, *J* = 1.9 Hz), 6.02 dd (5-H, *J* = 1.9 und 10.0 Hz), 6.70 d (6-H, *J* = 10.0 Hz), 7.91 s (NH), 10.66 s (OH).

C₁₄H₁₅NO₄ (261.3) Ber. C 64.36 H 5.79 N 5.36
Gef. C 63.82 H 5.70 N 5.23

C₁₄H₁₅NO₄ · CH₃CO₂H (321.4) Ber. C 59.80 H 5.96 N 4.35
Gef. C 59.82 H 6.12 N 4.25

4,4a-Dihydro-8-hydroxy-4,4-dimethyl-3H-phenoxazin-2(10H)-on (**13a**): Die Suspension von 0.70 g (2.7 mmol) **12** und 0.65 g (10 mmol) Zinkpulver in 50 ml Eisessig wird bei Raumtemp. 24 h gerührt, filtriert, das Filtrat im Rotavapor eingeeengt und durch SC (Kieselgel 60, Eluens: Toluol/Methanol 85:15) gereinigt. Schmp. 265 °C (Aceton). — IR (KBr): 3270 cm⁻¹, 1580. — MS (200 °C): *m/z* (%) = 245 (M⁺, 100), 230 (60), 202 (72), 176 (88), 161 (56), 149 (60), 133 (80). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.02 s und 1.20 s [6H, C(CH₃)₂], 2.35 d und 2.01 d (2H, 3-H, *J* = 16 Hz), 4.51 s (1H, 14a-H), 5.14 s (1H, 1-H), 6.3 mc (2H, 9-H und 7-H), 6.75 d (1H, 6-H, *J* = 8.3 Hz), 9.10 s und 10.18 s (OH und NH).

C₁₄H₁₃NO₃ (245.3) Ber. C 68.55 H 6.16 N 5.71
Gef. C 67.89 H 6.04 N 5.69

8-Acetoxy-4,4a-dihydro-4,4-dimethyl-3H-phenoxazin-2(10H)-on (**13b**): Die Lösung von 0.7 g (2.7 mmol) **12** in 20 ml Acetanhydrid wurde mit 2 g Zinkpulver versetzt und ca. 12 h gerührt. Dann wurde 1 h erhitzt und i. Vak. eingeengt. Mit Ether/Petrolether ergibt der Rückstand 0.60 g (78%) **13**, Schmp. 192°C. — IR (KBr): 3180 cm⁻¹, 1760, 1590. — MS (190°C): *m/z* (%) = 287 (M⁺, 36), 245 (100), 230 (70), 202 (44), 176 (51). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 s und 1.27 s [6H, C(CH₃)₂], 2.31 s (5H, COCH₃ und 3-H₂), 4.40 s (1H, 4a-H), 5.18 s (1H, 1-H), 6.5 mc (2H, 7- und 9-H), 6.85 (1H, *J* = 8.2 Hz, 6-H), 8.25 s (1H, NH).

C₁₆H₁₇NO₄ (287.3) Ber. C 66.88 H 5.96 N 4.87
Gef. C 66.99 H 6.01 N 4.89

CAS-Registry-Nummern

6: 117527-11-4 / **7a**: 117527-08-9 / **7b**: 117527-09-0 / **7c**: 117527-10-3 / **8**: 51792-84-8 / **9a**: 117527-12-5 / **10a**: 117527-13-6 / **10b**: 117527-14-7 / **11**: 117527-15-8 / **12**: 117527-16-9 / **13a**: 117527-17-0 / **13b**: 117527-18-1 / Dimedon: 3471-13-4

¹⁾ F. Eiden, U. Kuckländer, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **304** (1971) 7.

²⁾ F. Eiden, U. Kuckländer, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **306** (1973) 446.

- ³⁾ V. J. Shvedov, E. K. Panisheva, T. F. Vlasova, A. N. Grinev, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1973**, 1354 [Chem. Abstr. **80** (1974) 4476].
- ⁴⁾ U. Kuckländer, W. Hühnermann, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **312** (1979) 515.
- ⁵⁾ T. F. Spande in W. J. Houlihan, *Indoles, Part III, The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Eds.), S. 46. John Wiley & Sons, New York 1979. — ^{5a)} Lit. ^{5a)} S. 235.
- ⁶⁾ H. Töberich, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1982.
- ⁷⁾ H. Link, K. Bernauer, G. Englert, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 2645.
- ⁸⁾ H. Schiff, G. Pellizari, *Liebigs Ann. Chem.* **221** (1883) 365.
- ⁹⁾ ^{9a)} L. Kozerski, *Org. Magn. Reson.* **9** (1977) 395. — ^{9b)} B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987), 845.
- ¹⁰⁾ M. Azzaro, J. F. Gal, S. Geribaldi, B. Videau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 57.
- ¹¹⁾ H. Möhrle, H. W. Reinhardt, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **317** (1984) 156.
- ¹²⁾ H. Böhme, M. Tränka, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 149.
- ¹³⁾ K. D. McMurtrey, G. D. Daves jr., *J. Org. Chem.* **35** (1970) 4252.
- ¹⁴⁾ W. Schäfer, A. Aguado, *Tetrahedron* **29** (1973) 2881.
- ¹⁵⁾ Herrn Dr. A. Steigel (Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf) danken wir für die Aufnahme eines ¹H-NMR-¹³C-NMR-Korrelationspektrums.

[93/88]

Dieses Heft wurde am 13. Januar 1989 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1989 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. — This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.