

Pyrindinchemie, 1. Mitt.:

Über die Synthese des 3-Hydroxy-1-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrrolo[2',3':3,4]cyclopenta[1,2—b]pyridin-2-carbonsäureäthylesters

(Ein Vertreter eines neuen heterocyclischen Ringsystems)

Von

D. Binder

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien, Österreich

(Eingegangen am 27. November 1973)

*Preparation of Ethyl 3-Hydroxy-1-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrrolo[2'.3':3,4]cyclopenta[1.2—b]pyridin-2-carboxylate.
A New Heterocyclic Ring System*

4 is synthesized starting from **1** over the chloride **3** and then cyclized by *Dieckmann* condensation to the title compound **8**. The structure of **4** is confirmed by chemical proof. By means of ¹H-NMR-spectral analysis it could be determined that **1** exists as internal salt (**2 a**) of ethyl 5-hydroxy-7-oxo-7*H*-1-pyrindin-6-carboxylate.

Als Ausgangsmaterial zur Synthese der Titelverbindung wurde ein Ester der 6,7-Dihydro-5,7-dioxo-5*H*-1-pyrindin-6-carbonsäure benötigt. Ihr Methyl ester (**1 b**) wurde erstmals von *Bittner*¹ durch Umsetzen des Chinolinsäuredimethylesters und Methylacetat mit Natrium erhalten. In neuerer Zeit verbesserten *Neilande* und *Vanags*² diese Synthese und erläuterten anhand von IR-Spektren die Struktur, wobei sie zeigen konnten, daß **1 b** als inneres Salz vorliegt.

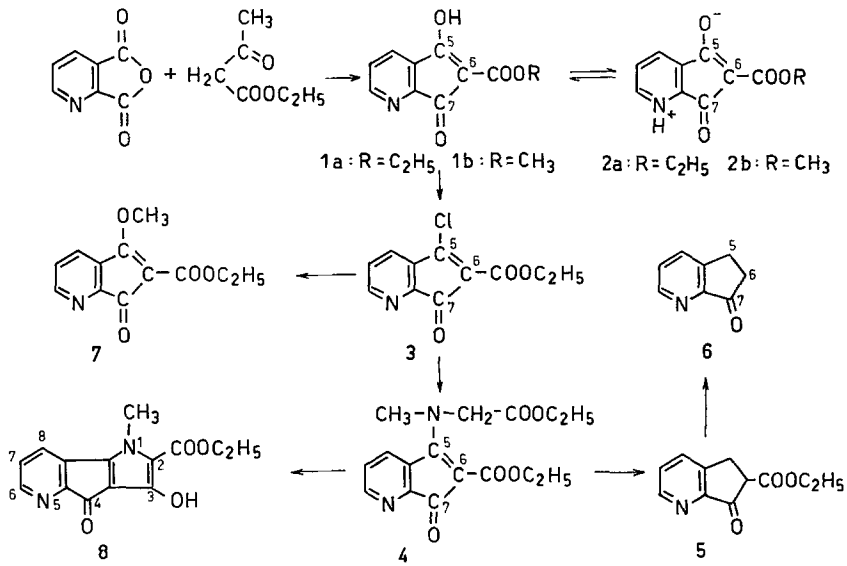
In der vorliegenden Arbeit konnte ein noch einfacheres Verfahren zur Synthese des Äthylesters (**1 a**) gefunden werden, und zwar erhält man **1 a** durch Umsetzen des käuflichen Chinolinsäureanhydrids mit Acetessigester und Triäthylamin in Essigsäureanhydrid in sehr guter Ausbeute.

Dieser Äthylester **1 a** ist — wie schon *Neilande* und *Vanags* bei **1 b** feststellten — eine starke Säure und läßt sich beim Aufkochen in Methanol ohne Zusatz eines sauren oder basischen Katalysators sofort zu **1 b** umestern. Versuche, in Analogie zu Umsetzungen von β -Ketoestern mit primären und sekundären Aminen, **1 a** direkt mit Sarcosinäthylester in Äthanol

zu **4** umzusetzen, schlugen fehl. Das in Äthanol schwerlösliche **1 a** ging zwar beim Zusatz von Sarcosinäthylester sofort in Lösung, offensichtlich aber nur unter Salzbildung. Erhitzen brachte nicht Umsetzung zu **4**, sondern Zersetzung.

Es wurde daher versucht, die enolische Hydroxygruppe in **1 a** zunächst durch Chlor zu ersetzen. **3** konnte aus **1 a** durch Kochen mit Thionylchlorid in guter Ausbeute erhalten werden. Offenbar war die

Formelschema 1



Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 der Formel **3** durch die Äthoxycarbonylgruppe in Stellung **6** einerseits und die Carbonylgruppe in Stellung **7** andererseits so stark polarisiert, daß sich **3** wie ein vinyloges Säurechlorid verhielt. Es hydrolysierte beim Schütteln mit Wasser augenblicklich wieder zu **1 a** und setzte sich mit Sarcosinäthylester sofort zu **4** um.

Um seine im Formelbild vorausgesetzte Struktur chemisch zu beweisen, wurde **4** in absol. Methanol hydriert. Es wurden sehr rasch 2 Mol-äquivalente H_2 aufgenommen, wobei die Hydrierkurve bei etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtaufnahme durch einen Wendepunkt ging. Offensichtlich wurde zuerst die C=C-Doppelbindung der Enamingruppe in Stellung **5** hydriert, das entstandene Zwischenprodukt eliminierte sofort Sarcosinester, wobei dann auch diese entstandene C=C-Doppelbindung unter Bildung des Ketoesters **5** hydriert wurde.

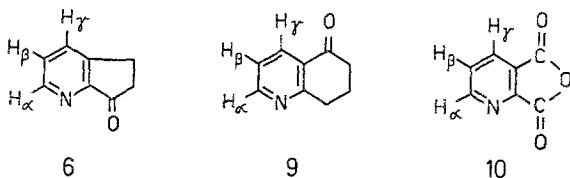
Da keiner der beiden in Frage kommenden Ketoester (Ketogruppe in 5- bzw. 7-Stellung) zur Identifizierung literaturbekannt war, wurde **5** durch Rückflußerhitzen in 4*n*-HCl verseift und zu einem Keton decarboxyliert, das bei 118—120° schmolz. Von den beiden hier als Vergleichsverbindungen in Frage kommenden Ketonen ist das 6,7-Dihydro-5*H*-1-pyridin-5-on gut beschrieben³ und seine Struktur auf chemischem Wege sichergestellt (Schmp. 62—64°) worden. Das durch Decarboxylierung von **5** erhaltene Keton war also nicht identisch mit 6,7-Dihydro-1-pyridin-5-on und konnte daher nur die durch Formel **6** wiedergegebene Struktur besitzen.

Das 6,7-Dihydro-5*H*-1-pyridin-7-on wird nur in einer deutschen Patentoffenlegungsschrift⁴ als Zwischenstufe ohne Angaben physikalischer Daten erwähnt.

Somit waren auch die Strukturen von **3**, **4** und **5** gesichert und für **1 a** bzw. **1 b** die im Reaktionsschema I vorweggenommene Struktur nahegelegt. *Neilande* und *Vanags* schrieben jedoch — allerdings ohne nähere Beweise — **1 b** als inneres Salz der anderen tautomeren Enolform, nämlich des 7-Hydroxy-5-oxo-5*H*-pyridin-6-carbonsäuremethyl-esters, mit dem sauren Proton halb an den Pyridinstickstoff, halb an den 7-ständigen Sauerstoff gebunden, auf, wobei sie den Pyridinstickstoff eine positive Partialladung gaben und die negative Partialladung an die Sauerstoffe in Cyclopentenring gleichmäßig verteilten.

Um dieses Problem auch spektral zu klären, wurde durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **6**, dem literaturbekannten, leicht zugänglichen 7,8-Dihydrochinolin-5(6*H*)-on (**9**)³ und dem Chinolinsäureanhydrid (**10**) untersucht, welchen Einfluß die zum Pyridinstickstoff ortho- und metaständigen Carbonylgruppen auf die Lage der drei Pyridinprotonensignale hat:

Formelschema 2



Bei **6** koppelten sie in einem *ABX*-System, wobei das H_{α} -Signal bei $\delta = 8,64$ ppm, das H_{β} -Signal bei $\delta = 7,37$ ppm und das H_{γ} -Signal bei $\delta = 7,84$ ppm lag. Auch bei **9** koppelten sie in einem *ABX*-System mit gleichen Kopplungskonstanten wie bei **6**. Das H_{γ} -Signal war jedoch bei fast unveränderter Lage der H_{α} - und H_{β} -Signale offensichtlich durch den elektronenabziehenden Effekt der jetzt benachbarten Carbonyl-

gruppe um 0,42 ppm vom H_β -Signal zu niederem Feld abgerückt. **10** zeigte ebenfalls ein *ABX*-System mit den gleichen Kopplungskonstanten, nur als ganzes durch die zweite Carbonylgruppe zu niederem Feld verschoben, wobei das H_γ -Signal mehr vom H_β -Signal abgerückt war als bei **6**. Die Stellung der Carbonylgruppen spielt also vor allem eine Rolle für die Lage des H_γ -Signals relativ zur Lage des H_α - und H_β -Signals, welche zum anschaulicheren Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1 a** als Quotient des ppm-Abstandes von H_α — H_β durch den ppm-Abstand H_α — H_γ ausgedrückt werden soll. Für **6** als Modell für die Ketogruppe in Stellung 7 (Enolgruppe in Stellung 5) bei **1 a** ergab sich ein Quotient von 1,59, für **9** als Modell für die Ketogruppe in Stellung 5 (Enolgruppe in Stellung 7) ein Quotient von 3,20 und für **10** als Modell für die Formel von *Neilande* und *Vanags* ein Quotient von 1,72.

Um die Brauchbarkeit dieser Vergleichsmodelle zu überprüfen, sollte dieser Quotient aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** bestimmt werden, einer Verbindung, in der die Enolgruppe in Stellung 5 und damit die Ketogruppe in Stellung 7 auf chemischem Weg sichergestellt war.

7 konnte durch Umsetzen von **3** mit methanolischer Natrium-methylatlösung erhalten werden. Die Ausbeute war allerdings schlecht, da bei der Aufarbeitung ein Teil des hydrolyseempfindlichen **7** wieder in **1 a** umgewandelt wurde.

Die Pyridinprotonensignale von **7** (und übrigens auch von **3**) bildeten nun tatsächlich ein *ABX*-System mit den gleichen Kopplungskonstanten wie bei **6**. Die Quotienten betrugen 1,45 bzw. 1,43, lagen damit sogar noch unter dem Wert des Quotienten von **6** und bewiesen damit die Anwendbarkeit dieser Vergleichsmethode.

Verglich man nun das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1 a**, zeigte sich, daß die drei Pyridinprotonensignale ein *ABX*-System bildeten, in dem die Lage des H_α -Signals gegenüber denen von **6** und **7** unverändert war, die H_γ - und H_β -Signale jedoch bei erheblich niedererem Feld lagen, so daß die drei Signale enger zusammenrückten. Da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des trifluoressigsäuren Salzes von **7** fast das gleiche *ABX*-System (nur als ganzes zu niederem Feld verschoben) bildete, konnte diese Verschiebung mit der durch die innere Salzbildung bedingten Positivierung des Pyridinstickstoffes (Formel **2 a** bzw. **2 b**), die sich offenbar vor allem auf die Lage des H_γ - und H_β -Signals auswirkte, erklärt werden. Um diese innere Salzbildung zu unterbinden, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kaliumsalzes von **1 a** aufgenommen, das nun für die Pyridinprotonensignale ein fast gleiches *ABX*-System (nur als Ganzes wegen der größeren Elektronendichte des Anions zu höherem Feld verschoben) wie bei **7** mit dem Quotienten 1,44 zeigte.

Diese Ergebnisse deuten ebenfalls darauf hin, daß die durch Formel

2 a bzw. **2 b** wiedergegebene Struktur eher der tatsächlichen Ladungsverteilung entspricht, als die von *Neilande* und *Vanags* postulierte.

Verbindung **4** ließ sich mit 1*n*-methanol. Natriummethylatlösung zu **8** cyclisieren. **8** kristallisierte in gelben Nadeln, war mit Ausnahme von Eisessig und *HMPPT* in allen üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze schwer löslich, bildete tiefrote Alkalisalze und gab mit FeCl_3 eine grünbraune Enolfärbung. Wegen der oben erwähnten Schwerlöslichkeit von **8** wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kaliumsalzes in D_2O aufgenommen. Das zum Pyridinstickstoff α -ständige Proton zeigte ein isoliert stehendes Multiplett, während die β - und γ -ständigen Protonensignale ineinandergerückt waren, wie es nach den obigen Ausführungen für die zum Pyridinstickstoff ortho-ständige Carbonylgruppe charakteristisch ist.

Experimenteller Teil

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. H_α , H_β und H_γ entsprechen den zum Pyridinstickstoff α -, β - und γ -ständigen Pyridinprotonen. Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer R-12 A aufgenommen; die chemische Verschiebung δ wurde in den org. Lösungsmitteln gegen *TMS* als interne Referenz und in D_2O als externe Referenz (gelöst in CDCl_3 , wobei die Volumenssuszeptibilität rechnerisch korrigiert wurde) gemessen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer 225 aufgenommen.

5-Hydroxy-7-oxo-7H-1-pyridin-6-carbonsäureäthylester (**1 a**)

10,0 g (0,067 Mol) Chinolinsäureanhydrid wurden in 120 ml Essigsäureanhydrid suspendiert, 8,7 g (0,067 Mol) Acetessigester zugegeben und 20,4 ml (0,147 Mol) Et_3N während 30 Min. zugetropft. Sofort ging alles in Lösung, die Temp. stieg auf 45°C und die Lösung verfärbte sich auf rotbraun; sie wurde über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt, im Vak. eingedampft, der ölige Rückstand mit 50 ml H_2O aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle gerührt, filtriert und unter Rühren eine kalt gesätt. Lösung von Na_2CO_3 bis zum pH 9,5 zutropfen gelassen. Das gelbe Natriumsalz von **1 a** wurde bei 0°C abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, in 50 ml 2*n*-HCl eingetragen und 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene **1 a** kristallisierte in gelben Kristallen mit 1 Mol Kristallwasser, das sich erst nach 3stdg. Trocknen bei 0,01 Torr über P_2O_5 vollständig entfernen ließ. Die kristallwasserfreie Verbindung ist bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2O hygroskopisch. Ausb. 10,4 g (71%); Schmelzverhalten (nach Umfällen über das Kaliumsalz): Zers. ab 150° ohne Schmelzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. C 60,28, H 4,14, N 6,39.

Gef. C 60,08, H 4,17, N 6,42.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 10,92$ (s, 1 H, $-\text{OH}$), 8,60 (q_{ABX} , 1 H, H_α , $J = 6$ und 2 Hz), 8,20 (q_{ABX} , 1 H, H_γ , $J = 2$ und 7 Hz), 7,81 (q_{ABX} , 1 H, H_β , $J = 6$ und 7 Hz), 4,05 (q, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 1,20 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) des K-Salzes von **1 a**: $\delta = 8,18$ (q_{ABX} , 1 H, H_α , $J = 2$ und 5 Hz), 7,40 (q_{ABX} , 1 H, H_γ , $J = 2$ und 7 Hz), 7,06 (q_{ABX} , 1 H, H_β , $J = 5$ und 7 Hz), 4,12 (q, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 1,30 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz).

5-Chlor-7-oxo-7H-1-pyridin-6-carbonsäureäthylester (3)

1,30 g scharf getrocknetes **1 a** wurden unter trockenem N_2 in 15 ml SOCl_2 bis zum Ende der HCl -Entwicklung (etwa 1 Stde.) rückflußerhitzt. Dann wurde im Vak. stark eingeengt, die ausfallenden Kristalle mit wenig kaltem absol. Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und im Vak. bei 80° getrocknet (in Dioxan-feuchtem Zustand sind sie sehr hydrolyseempfindlich). Ausb. 0,85 g (60%), Schmp. (aus Benzol) $171-173^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClNO}_3$. Ber. C 55,59, H 3,39, N 5,89.
Gef. C 55,25, H 3,47, N 5,87.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,68$ (q_{ABX} , 1 H, H_α , $J = 2$ und 5 Hz), 7,77 (q_{ABX} , 1 H, H_γ , $J = 2$ und 7 Hz), 7,38 (q_{ABX} , 1 H, H_β , $J = 5$ und 7 Hz), 4,37 (q, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 1,39 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz).

5-(N-Äthoxycarbonylmethyl-N-methyl-amino)-7-oxo-7H-1-pyridin-6-carbonsäureäthylester (4)

6,8 g (0,029 Mol) **3** wurden unter Rühren und Kühlen in eine Lösung von 6,8 g (0,065 Mol) Sarcosinäthylester in 130 ml absol. Dioxan eingetragen. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand zwischen Wasser und CH_2Cl_2 verteilt, die org. Phase mehrmals mit 0,5*n*- NaOH gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 7,8 g (85%) orangefarbene Kristalle, Schmp. (aus Benzol): $88-90^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 60,37, H 5,70, N 8,80.
Gef. C 60,51, H 5,80, N 8,67.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,55$ (q_{ABX} , 1 H, H_α , $J = 2$ und 5 Hz), 7,78 (q_{ABX} , 1 H, H_γ , $J = 2$ und 8 Hz), 7,18 (q_{ABX} , 1 H, H_β , $J = 5$ und 8 Hz), 4,39 (s, 2 H, $-\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-$), 4,27 (q, 4 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 3,51 (s, 3 H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 1,34 (t, 3 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 1,30 ppm (t, 3 H, CH_2CH_3 , $J = 7$ Hz).

5,6-Dihydro-7-oxo-7H-1-pyridin-6-carbonsäureäthylester (5)

3,18 g (0,01 Mol) **4** wurden in 50 ml absol. Methanol mit einer Spatelspitze 10proz. Palladiumaktivkohle bei Normaldruck und Raumtemp. (0,02 Mol H_2) aushydriert. Nach Filtrieren wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand mit 30 ml gesätt. Na_2CO_3 -Lösung und 30 ml CH_2Cl_2 geschüttelt, das amorph ausfallende Na-Salz abgesaugt, mit wenig Na_2CO_3 -Lösung und CH_2Cl_2 gewaschen und in 2*n*- HCl eingerührt; das freigesetzte **5** wurde mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Ausb. 1,1 g (54%), Schmp. (aus Benzol): $129-131^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 64,38, H 5,40, N 6,83.
Gef. C 64,50, H 5,44, N 6,73.

5,6-Dihydro-7H-1-pyridin-7-on (6)

0,50 g **5** wurden in 40 ml kochende 4*n*-HCl eingetragen und in N₂-Atmosphäre 50 Min. rückflußgekocht. Dann wurde mit NaHCO₃ neutralisiert, mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die org. Phase getrocknet und eingedampft. Ausb. 0,27 g (83%) **6**; Schmp. (aus Benzol): 118—120°.

C₈H₇NO. Ber. C 72,17, H 5,30, N 10,52.

Gef. C 72,31, H 5,34, N 10,46.

IR (KBr-Preßling): $\nu_{C=O} = 1708 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8,64$ (q_{ABX}, 1 H, H_α, *J* = 2 und 5 Hz), 7,84 (q_{ABX}, 1 H, H_γ, *J* = 2 und 7 Hz), 7,37 (q_{ABX}, 1 H, H_β, *J* = 5 und 7 Hz), 3,27—3,07 (m_{A₂B₂}, 2 H, —CH₂CH₂CO—), 2,80—2,60 ppm (n_{A₂B₂}, 2 H, —CH₂CH₂—CO—).

5-Methoxy-7-oxo-7H-1-pyridin-6-carbonsäureäthylester (7)

1,0 g (0,042 Mol) **3** wurden mit 5,0 ml 1*n*-methanol. Natriummethylatlösung versetzt und durchgeschüttelt. Die Lösung färbte sich sofort rot und erwärmte sich. Nach 20 Min. wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand mit 50 ml eiskalter gesätt. NaHCO₃-Lösung und 30 ml CH₂Cl₂ in Lösung gebracht, die org. Phase getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde 4mal mit je 15 ml absol. Benzol ausgekocht, die org. Phase in der Kälte mit A-Kohle gerührt, filtriert und eingengt. Ausb. 0,15 g (15%) **7**, gelbe Kristalle; Schmp. (aus Benzol): 114—115°.

C₁₂H₁₁NO₄. Ber. C 61,80, H 4,75, N 6,01.

Gef. C 61,73, H 4,82, N 5,99.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8,63$ (q_{ABX}, 1 H, H_α, *J* = 2 und 5 Hz), 7,71 (q_{ABX}, 1 H, H_γ, *J* = 2 und 7 Hz), 7,30 (q_{ABX}, 1 H, H_β, *J* = 5 und 7 Hz), 4,34 (s, 3 H, —OCH₃), 4,33 (q, 2 H, —CH₂CH₃, *J* = 7 Hz), 1,37 ppm (t, 3 H, —CH₂—CH₃, *J* = 7 Hz).

¹H-NMR (CDCl₃) von **7** + CF₃COOD: $\delta = 8,87$ (q_{ABX}, 1 H, H_α, *J* = 2 und 5 Hz), 8,57 (q_{ABX}, 1 H, H_γ, *J* = 2 und 7 Hz), 8,14 (q_{ABX}, 1 H, H_β, *J* = 5 und 7 Hz), 4,60 (s, 3 H, —OCH₃), 4,47 (q, 2 H, —CH₂CH₃, *J* = 7 Hz), 1,39 ppm (t, 3 H, —CH₂CH₃, *J* = 7 Hz).

*3-Hydroxy-1-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrrolo[2',3':3,4]cyclopenta[1,2-*b*]-pyridin-2-carbonsäureäthylester (8)*

3,18 g (0,01 Mol) **4** wurden in 10 ml 1*n*-äthan. Natriumäthylatlösung gelöst und in N₂-Atmosphäre 10 Min. rückflußerhitzt. Dann wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand in etwa 250 ml Wasser aufgenommen, die rote Lösung ausgeäthert und mit Eisessig angesäuert. Der ausfallende gallertige Niederschlag wurde 1 Stde. gerührt und über Nacht kristallisieren gelassen; Ausb. 1,3 g (48%) **8**, Schmp. (aus Eisessig): 277—278° (Zers.).

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. C 61,76, H 4,44, N 10,29.

Gef. C 61,69, H 4,52, N 10,28.

IR (KBr-Preßling): $\nu_{OH} = 3100\text{—}3300$, $\nu_{C=O} = 1712$, $\nu_{C=O} = 1650 \text{ cm}^{-1}$.



$^1\text{H-NMR}$ (D_2O ; als Kaliumsalz): $\delta = 7,63\text{--}7,43$ (m, 1 H, H_α), $7,03\text{--}6,93$ (m, 2 H, $\text{H}_\gamma + \text{H}_\beta$), $3,98$ (q, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), $3,08$ (s, 3 H, NCH_3), $1,18$ ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz).

Literatur

- ¹ *K. Bittner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1411 (1902).
- ² *L. Neilande* und *G. Vanags*, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. **1963**, 74.
- ³ *Ch. Ruangsiyanand*, *H. J. Rimek* und *F. Zymalkowski*, Chem. Ber. **103**, 2403 (1970).
- ⁴ *Tsung-Ying Shen* und *R. Greenwald*, Germ. Off. 2 020 762; Chem. Abstr. **74**, 99874 a (1971).

Dr. D. Binder
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich