

Synthese von Benzofuranen durch Cyclodehydrierung von Phenylmalonylheterocyclen

Wolfgang Stadlbauer, Otto Schmut und Thomas Kappe*

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 14. März 1980. Angenommen 11. April 1980)

Synthesis of Benzofuranes by Cyclodehydrogenation of Phenylmalonyl Heterocyclic Compounds

Phenylmalonyl heterocyclic compounds such as the quinolones **1 a—c** or **3**, benzoquinolizinones **6 a, b**, and the phenalenones **8 a, b** can be converted to benzofuranes (**2 a—c**, **7 a, b** and **9 a, b**) by cyclodehydrogenation with Pd/C in boiling diphenyl ether. 2-Phenylchinchonic acid (**10**) reacts under the same conditions to the dimeric benzofuroquinoline **12**; the decarboxylated quinoline **11** however gives the monomer **13**.

(*Keywords: Benzofuranes; Cyclodehydrogenation; Palladium; Phenylmalonyl heterocyclic compounds*)

Einleitung

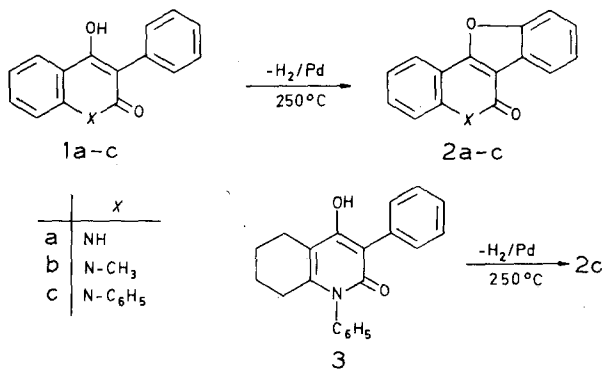
Enolisierte Phenylmalonylsysteme, $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}-$, können, wie schon mehrfach gezeigt werden konnte¹⁻³, mit Palladium auf Aktivkohle (5—10%) zu Benzofuranen cyclodehydriert werden. So konnte aus 4-Hydroxy-3-phenylcumarin das Coumestan (**2**, $X = \text{O}$), der Grundkörper vieler Naturstoffe, erhalten werden. Auch auf kompliziertere Coumestanderivate¹, Cumöstrol² und Bryacarpenon⁴ konnte dieses Syntheseprinzip trotz der keineswegs schonenden Reaktionsbedingungen mit guten Ausbeuten (60—90%) angewendet werden.

Ergebnisse

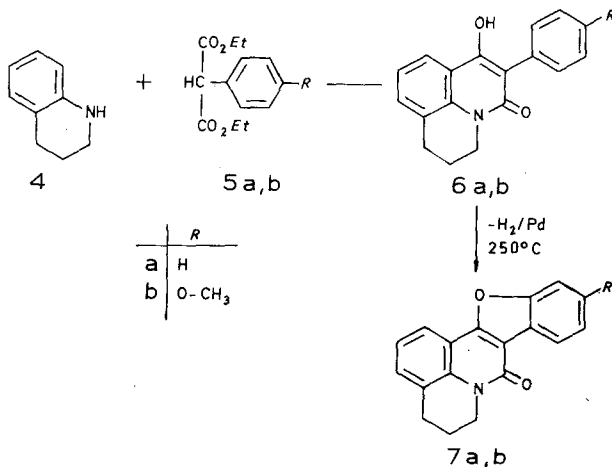
Zur Synthese N-analoger Coumestanderivate (Benzofuro-[3,2—c]chinolin-6-one, **2 a—c**) wurden 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolone (**1 a—c**), die aus Phenylmalonsäurediethylester und den ent-

* Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner zur Vollendung seines 60. Lebensjahres gewidmet.

sprechenden Anilinen in abgewandelter Form nach den Angaben von *Baumgarten* und *Kärgel*⁵ hergestellt wurden, in Diphenylether mit Palladium auf Aktivkohle mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, während der Reaktion einen langsamen Luftstrom durch das Reaktionsgemisch zu leiten, um den Katalysator zu regenerieren. Die Benzofurochinoline **2a–c** werden dabei in 60–80%iger Ausbeute erhalten. Das N-phenylsubstituierte **2c** entsteht auch, wenn 5,6,7,8-Tetrahydro-4-hydroxy-1,3-diphenyl-2-chinolon (**3**) cyclodehydriert wird, da unter diesen Bedingungen auch der gesättigte Ring aromatisiert wird. Die Verbindung **2a**, die erstmals 1971 beschrieben wurde⁶, ist inzwischen auf einem anderen Wege, und zwar aus 3-(2'-Fluorphenyl)-4-hydroxy-2-chinolon und Natriumhydrid⁷, synthetisiert worden.



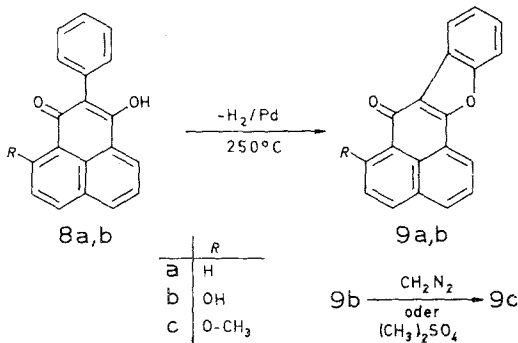
Setzt man Phenylmalonester (**5a**) oder 4-Methoxyphenylmalonester (**5b**) mit 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**4**) um, so entstehen die entsprechenden 2-Aryl-1-hydroxy-6,7-dihydro-3*H*,5*H*-benzo[*ij*]chi-



nolizin-3-one **6a** und **6b**, die ebenfalls mit Pd/C in Diphenylether zu Benzo[ij]benzofuro[2,3-b]chinolizinonen (**7a, b**) cyclodehydriert werden konnten.

Zur Isolierung der Benzofurane **2** und **7** werden die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte **1, 3** oder **6** mit 0,5 N-NaOH entfernt; die Cyclodehydrierungsprodukte sind darin unlöslich und können nach Entfernen des Diphenylethers durch einmaliges Umkristallisieren rein gewonnen werden. Sie zeigen ebenso wie die Coumestane (**2**, X = O) am Dünnschichtchromatogramm im UV-Licht eine intensive blaue Fluoreszenz. Im ¹H-NMR-Spektrum ist eine starke Verschiebung des Protons am C-7 in **2** bzw. am C-9 in **7** zu niedrigerem Feld auf etwa $\delta = 8,2$ ppm (dd, J = 2 und 7 Hz) zu beobachten. Die Carbonylfrequenz im IR-Spektrum verschiebt sich durch Wegfall der intermolekularen H-Brücken von etwa 1610—1640 cm⁻¹ (**1, 6**) auf etwa 1660—1680 cm⁻¹ (**2, 7**).

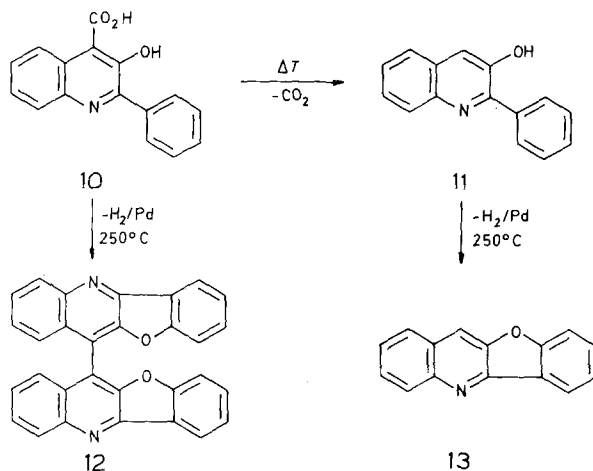
3-Hydroxy-2-phenyl-1-phenalenone (**8a, b**)^{8,9} cyclisieren mit Palladium unter Bildung von Benzophenalenofuranen **9a, b**. Während Phenalenone als Naturstoffe weit verbreitet sind^{10,11} und einige Synthesen dafür existieren, wurde das Furansystem **9** erst kürzlich von Schönberg und Mamluk¹² erstmals beschrieben und durch drei Synthesewege¹²⁻¹⁴ zugänglich gemacht.



Die Stellung der OH-Gruppe in **9b** ist nicht von vornherein klar (es wäre auch eine isomere Form von **9b** mit einer Hydroxygruppe am C-1 denkbar). Ein Vergleich der IR-Carbonylfrequenzen mit ähnlichen Verbindungen¹⁰⁻¹³ gibt keinen Aufschluß, während der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von **9b** mit dem von 9-Hydroxy-4-methoxy-1-phenalenon¹¹, welches eine H-Brücke zum Carbonylsauerstoff besitzt, auf eine assoziierte Hydroxygruppe am C-6 von **9b** hinweist. So kommt in beiden Verbindungen das Signal des Hydroxylprotons als scharfes Singlett bei extrem niedrigem Feld ($\delta = 16,1$ ppm bei **9b**, 16,4 beim Phenalenon), wie es nur bei H-Brücken auftritt. Außerdem fehlt das Signal eines Protons bei 8,7 ppm, das dem H an C-6 zugeordnet wird^{10,12} (das bei tiefstem Feld absorbierende C—H-Signal von **9b** ist ein dublettisches Dublett bei 8,55, das dem H an C-8 zugeordnet werden kann¹²). Ein weiterer Hinweis, der für die Stellung des OH am C-6 spricht, ist die starke, tiefdunkelrote FeCl₃-Reaktion von **9b** und die sonst nicht erklärbare, nur unter schlechten

Ausbeuten verlaufende Methylierung von **9b** zu **9c** mit Diazomethan oder Dimethylsulfat.

3-Hydroxy-2-phenylchinoninsäure¹⁵ (**10**) gibt bei der Cyclodehydrierung nicht das unter Decarboxylierung über 3-Hydroxy-2-phenylchinolin (**11**) erwartete Benzofurochinolin **13**, sondern es bildet sich ein dimeres Cyclodehydrierungsprodukt (**12**), welches an der Decarboxylierungsstelle verknüpft ist. Decarboxyliert man dagegen zuerst in Diphenylether¹⁶ und führt dann die Cyclodehydrierung mit Pd/C an der Verbindung **11** durch, so entsteht neben Spuren von **12** als Hauptprodukt das einfache Benzofurochinolin **13** in 13% Ausbeute, welches zu den bis jetzt bekannten¹⁷⁻²² Benzofurochinolinen isomer ist.



Versuche, Phenylmalonylssysteme wie 2-Hydroxy-3-phenyl-pyrido-[3,2-a]pyrimidin-4-on oder monocyclische Verbindungen wie 5-Ethoxycarbonyl-4-hydroxy-6-methyl-3-phenyl-pyridin-2-on oder 4-Hydroxy-1,3,6-triphenyl-2-pyridon zu Benzofuranen zu cyclodehydrieren, waren erfolglos. Eine Übertragung dieses Reaktionstyps auf andere Malonylheterocyclen wie 3-Benzyl- oder 3-Phenoxy-4-hydroxy-2-quinolon war bis jetzt nicht möglich.

Experimenteller Teil

Die Schmp. wurden mit einem Büchi-Schmp.-Apparat (nach Dr. *Tottoli*) bzw. mit einem Metallheizblock (über 200°C) bestimmt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin Elmer 421; Massenspektren: AEI MS 20 (70 eV) oder Varian MAT 111 (80 eV); NMR-Spektren: Varian A 60 A, HA 100 D oder EM 360 (*TMS* als innerer Standard).

Tabelle I

		% Ausb.	°C Schmp.	N-Analyse Ber.	Gef.	Summenformel	Molgew.	IR
1 a	4-Hydroxy-3-phenyl-1,2-dihydrochinolin-2-on	88	320 ⁵	—	—	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	237,2	1640, 1620
1 b	4-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-1,2-dihydrochinolin-2-on	79	226 ⁵	5,57	5,67	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂	251,3	1640, 1620
1 c	4-Hydroxy-1,3-diphenyl-1,2-dihydrochinolin-2-on	95	225 ²³	4,47	4,57	C ₂₁ H ₁₅ NO ₂	313,4	1640, 1615
6 a	1-Hydroxy-2-phenyl-6,7-dihydro-3 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -benzo[<i>ij</i>]chinolizin-3-on	94	220	5,05	5,10	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	277,3	1635, 1615
6 b	1-Hydroxy-2-(4'-methoxyphenyl)-6,7-dihydro-3 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -benzo[<i>ij</i>]chinolizin-3-on	65	229	4,08	4,15	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃	307,4	1635, 1615

¹H-NMR (*DMSO-d*₆) von **1 b**: $\delta = 3,6$ (s, CH₃), 6,8–7,8 (m, 8 arom. H), 7,9 (dd, H an C-5, *J* = 2 und 7 Hz).

¹H-NMR (CF₃CO₂D) von **6 a**: $\delta = 1,8$ –2,2 (m, CH₂), 2,9 (t, *Ar*-CH₂), 4,1 (t, N-CH₂), 7,0–7,6 (m, 7 arom. H), 7,8 (dd, H an C-9, *J* = 2 und 7 Hz).

MS von **6 b**: *m/e* = 308 (28), 307 (100, *M*⁺), 306 (68), 293 (11), 292 (61, *M*-CH₃), 275 (4).

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolone (1a—c) und der 1-Hydroxy-2-aryl-6,7-dihydro-3H,5H-benzof[ij]chinolizin-3-one (6a, b)

0,1 mol des entsprechenden Anilins (Anilin, Methylanilin, Diphenylamin oder 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin **4**) wird mit 0,1 mol Phenyl- (**5a**) oder 4-Methoxyphenylmalonsäurediethylester (**5b**) unter Abdestillieren des gebildeten Alkohols langsam auf 220—250 °C erhitzt. Zur Beendigung der Reaktion wird nach etwa 1 h kurz auf 300 °C erhitzt, bis die berechnete Menge Ethanol (etwa 13 ml) übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird der erstarrte Kristallbrei mit Methanol angerieben, abgesaugt, in 0,5 *N*-NaOH gelöst und vom Unlöslichen filtriert. Die alkalische Lösung wird zwei- bis dreimal mit je 100 ml Benzol extrahiert und dann durch Ansäuern mit HCl konz. das Chinolon **1** oder Chinolizinon **6** ausgefällt. Die so erhaltenen Produkte sind bereits sehr rein. Sie können, falls erforderlich, nochmals mit Aktivkohle umgefällt und aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausb. 70—90% d. Th. (s. Tabelle 1).

Allgemeine Vorschrift zur Cyclodehydrierung von Phenylmalonylheterocyclen zu Benzofuranen

0,01 mol des entsprechenden Chinolons **1a—c**, **3**²⁴, Chinolizinons **6a, b** oder Phenalenons **8a, b**^{8,9} werden mit 1,0 g 5% Pd/Aktivkohle in etwa 20 ml Diphenylether 48 h unter Rückfluß erhitzt, wobei durch die Lösung langsam Luft durchgeleitet wird. Nach Verdünnen mit DMF wird heiß filtriert, das DMF im Vak. entfernt und nach Verdünnen mit Toluol einige Male mit 0,5 *N*-NaOH ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand mit einem geeigneten Lösungsmittel angerieben. Das rohe Benzofuran wird abfiltriert und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

5,6-Dihydro-benzofuro[3,2—c]chinolin-6-on (2a)

Aus 2,4 g **1a** nach Anreiben mit Petrolether (Sdp. 40—60 °C) erhält man 1,3 g (57%) farblose Nadeln, Schmp. 304 °C aus verd. DMF (Lit. Schmp. 303⁶ bis 315 °C⁷).

$C_{15}H_9NO_2$ (235,2). Ber. N 5,95, Gef. N 6,08.

IR (KBr): 3 200—2 700 (NH), 1 665 s (C=O), 1 600 m, 1 560 cm^{-1} m.

MS: m/e = 236 (16), 235 (100, M^+), 149 (20), 57 (39).

5-Methyl-5,6-dihydro-benzofuro[3,2—c]chinolin-6-on (2b)

Aus 2,5 g **1b** nach Anreiben mit Cyclohexan/Petrolether; 1,5 g (61%) farblose Härchen vom Schmp. 193—194 °C aus Ethanol.

IR (KBr): 1 665 s (C=O), 1 590 m, 1 570 cm^{-1} w.

MS: m/e = 250 (19), 249 (100, M^+), 248 (26), 221 (10), 220 (24).

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249,3). Ber. N 5,61. Gef. N 5,66.

5-Phenyl-5,6-dihydro-benzofuro[3,2—c]chinolin-6-on (2c)

a) Aus 3,1 g **1c** nach Anreiben mit Petrolether; 2,4 g (76%) gelbliche Prismen, Schmp. 205—209 °C aus Toluol/Cyclohexan.

b) Aus 3,2 g 4-Hydroxy-1,3-diphenyl-1,2,5,6,7,8-hexahydrochinolin-2-on

(3)²⁴; 1,1 g (36%) gelbliche Prismen, Schmp., MS, IR und R_f -Wert des DC identisch mit der nach a) gewonnenen Verbindung.

$C_{21}H_{13}NO_2$ (311,3). Ber. C 81,01, H 4,21, N 4,50.
Gef. C 80,57, H 4,28, N 4,41.

IR (KBr): 1680 s (C=O), 1610 m, 1590 cm^{-1} m.

MS: m/e = 312 (26), 311 (100, M^+), 310 (70), 282 (5), 254 (11), 190 (20).

5,6-Dihydro-benzo[*ij*]benzofuro[2,3-*b*]chinolizin-8(4*H*)-on (7a)

Aus 2,8 g 6a nach Anreiben mit Petrolether; 2,0 g (61%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 169–171 °C aus Ethanol.

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275,3). Ber. C 78,53, H 4,76, N 5,09.
Gef. C 77,79, H 4,58, N 4,98.

IR (KBr): 3000 w, 1660 s (C=O), 1590 m, 1500 cm^{-1} m.

¹H-NMR (CF_3CO_2D): δ = 1,7–2,2 (m, CH_2), 2,8 (t, *Ar*- CH_2), 4,15 (t, N- CH_2), 7,0–7,6 (m, 5 arom. H), 7,9 (dd, H an C-1, J = 2 und 7 Hz), 8,2 (dd, H an C-9, J = 2 und 7 Hz).

MS: m/e = 276 (14), 275 (71, M^+), 274 (24), 261 (16), 260 (100).

11-Methoxy-5,6-dihydro-4*H*,8*H*-benzo[*ij*]benzofuro[2,3-*b*]chinolizin-8-on (7b)

Aus 3,1 g 6b nach Anreiben mit Petrolether; 0,14 g (5%) gelbe Nadeln vom Schmp. 160–161 °C aus Methanol/ H_2O .

$C_{19}H_{15}NO_3$ (305,3). Ber. N 4,59. Gef. N 4,37.

MS: m/e = 105 (4, M^+), 290 (3, *M*- CH_3), 234 (5), 178 (6), 170 (12), 160 (26), 149 (100).

7-Oxo-7*H*-benzofuro[*b*]phenalenof[2,1-*d*]furan (9a)

Aus 2,7 g 8a⁸ nach Anreiben mit Petrolether; 2,1 g (78%) gelbe Plättchen vom Schmp. 192–196 °C aus Ethanol (Lit. Schmp. 196–197 °C^{12,13}).

$C_{19}H_{10}O_2$ (270,3).

IR (KBr): 1650 s, 1590 cm^{-1} s.

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,2–8,1 (m, 8 arom. H), 8,3 (dd, J = 2 und 7 Hz, H an C-8), 8,7 (dd, J = 2 und 7 Hz, H an C-6).

MS: m/e = 270 (100, M^+), 242 (9), 214 (18), 213 (40), 211 (8).

6-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benzof[*b*]phenalenof[2,1-*d*]furan (9b)

0,7 g (2,5 mmol) 3,9-Dihydroxy-1-oxo-2-phenyl-1*H*-phenalen⁹ (8b) werden mit 0,5 g Pd/C wie oben angegeben cyclodehydriert und aufgearbeitet. Nach Anreiben mit Methanol isoliert man 0,4 g (57%) gelbe Prismen vom Schmp. 207–210 °C aus *n*-Butanol.

$C_{19}H_{10}O_3$ (286,3). Ber. C 79,71, H 3,52. Gef. C 80,02, H 3,49.

IR (KBr): 3600–3400 w, 1640 s (C=O), 1600 s, 1585 m, 1555 cm^{-1} sh.

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,25–8,45 (m, 8 arom. H), 8,55 (dd, J = 2 und 7 Hz, H an C-8), 16,1 (s, OH).

MS: m/e = 287 (21), 286 (100, M^+), 259 (6), 258 (23, *M*-28).

6-Methoxy-7-oxo-7H-benzof[b]phenaleno[2,1-d]furan (9c)

a) 0,3 g (1 mmol) **9b** in 100 ml CH₂Cl₂/Methanol/Wasser (5:5:0,5) werden mit einer etherischen Diazomethanlösung (aus 2,0 g *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff) versetzt und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen und Anreiben mit Methanol wird vom unlöslichen **9b** filtriert, das Filtrat eingedampft und aus verd. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 30 mg (10%), Schmp. 180 °C.

b) 0,3 g (1 mmol) **9b** werden in 100 ml Benzol suspendiert, mit 15 ml 1 *N*-NaOH versetzt und nach Zugabe von 1,3 g Dimethylsulfat 72 h bei Raumtemp. stark gerührt, wobei die Lösung durch Zugabe von NaOH immer alkalisch gehalten wurde. Nach Abtrennen der Benzolschicht und Waschen mit 1 *N*-NaOH wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Eisessig versetzt und zur Trockne eingengt. 0,8 g (25%) gelbe Prismen aus verd. Ethanol, Schmp. 180–182 °C [Schmp., IR und *R_f*-Wert im Dünnschichtchromatogramm identisch mit der nach a) gewonnenen Verbindung].

C₂₀H₁₂O₃ (300,3). Ber. C 79,98, H 4,03. Gef. C 79,88, H 4,10.

IR (KBr): 2980 s (CH₃), 2900 m, 1650 s (C=O), 1615 s, 1595 cm⁻¹ m.

MS: *m/e* = 301 (1), 300 (6, *M*⁺), 285 (10), 271 (7), 192 (5), 171 (100).

6-(6'-Benzofuro[3,2-b]chinolinyloxy)-benzofuro[3,2-b]chinolin (12)

1,3 g (5 mmol) 3-Hydroxy-2-phenylchinchoninsäure¹⁵ (**10**) werden wie oben beschrieben mit 0,5 g Pd/C (5%) 48 h ohne Luftdurchleiten umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Anreiben mit Methanol/Dichlormethan erhält man 0,2 g (18%) gelbe Plättchen vom Schmp. 215–220 °C aus Xylol/Methanol.

C₃₀H₁₆N₂O₂ (436,5). Ber. N 6,39. Gef. N 6,32.

IR (KBr): 3000 w, 1620 w, 1570 s, 1550 sh, 1540 sh, 1520 m, 1490 cm⁻¹ s.

MS: *m/e* = 437 (2), 436 (5, *M*⁺), 423 (40), 422 (100), 421 (32).

Benzofuro[3,2-b]chinolin (13)

0,22 g (1 mmol) 3-Hydroxy-2-phenylchinolin (**11**)¹⁶ werden wie oben beschrieben mit 0,5 g Pd/C 48 h unter Luftdurchleiten umgesetzt und aufgearbeitet und mit Methanol/Methylenchlorid angerieben. 0,05 g (13%) gelbliche Prismen vom Schmp. 171 °C aus Methylenchlorid/Xylol.

C₁₅H₉NO (219,2). Ber. N 6,39. Gef. N 6,25.

IR (KBr): 1625 w, 1575 s, 1545 sh, 1520 cm⁻¹ m.

MS: *m/e* = 220 (13), 219 (37, *M*⁺), 206 (23), 205 (100), 204 (35).

Literatur

- 1 T. Kappe und H. Schmidt, Org. Prep. Proc. Int. **4**, 233 (1972).
- 2 T. Kappe und A. Brandner, Z. Naturforsch. **29b**, 292 (1974).
- 3 W. Stadlbauer und T. Kappe, Z. Naturforsch. **30b**, 139 (1975).
- 4 V. K. Ahluwalia, Vh. Prakash und N. Rani, Ind. J. Chem. **16B**, 372 (1978).
- 5 P. Baumgarten und W. Kärgel, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 832 (1927).
- 6 H. Schmidt, Dissertation, Univ. Graz, 1971, S. 93.

- ⁷ A. Walser, G. Silverman, T. Flynn und R. I. Fryer, J. Heterocycl. Chem. **12**, 351 (1975). *Nachtrag bei der Korrektur* (11. 8. 1980): Inzwischen wurde eine weitere Möglichkeit, **2a** zu synthetisieren, gefunden. Das Hauptprodukt bei dieser Reaktion ist jedoch ein lineares Benzofurochinolin. Y. Kawase, S. Yamaguchi, M. Morita und T. Uesugi, Bull. Chem. Soc. Jap. **53**, 1057 (1980).
- ⁸ M. Cesaris, Gazz. Chim. Ital. **42**/II, 453 (1913).
- ⁹ T. Kappe, Tetrahedron Lett. **1968**, 5327.
- ¹⁰ B. Laundon und G. A. Morrison, J. Chem. Soc. (C) **1971**, 36.
- ¹¹ B. Laundon und G. A. Morrison, J. Chem. Soc. (C) **1971**, 1694.
- ¹² A. Schönberg und M. Mamluk, Chem. Ber. **105**, 1562 (1972).
- ¹³ A. Brandner, Dissertation, Univ. Graz, 1973, S. 81.
- ¹⁴ M. Brenner und Ch. Brush, Tetrahedron Lett. **1977**, 419; Smith Kline Corp. (Erf. M. Brenner und Ch. Brush), U.S.-Pat. 3 985 896 (1976) [C.A. **86**, 72420k (1977)].
- ¹⁵ H. John, J. Prakt. Chem. (2) **133**, 259 (1932).
- ¹⁶ L. C. March, W. A. Romanchick, G. S. Bajwa und M. M. Joulie, J. Med. Chem. **16**, 337 (1973).
- ¹⁷ Y. Kawase, S. Yamaguchi, O. Maeda, A. Hayashi, I. Hayashi, K. Tabata und M. Kondo, J. Heterocycl. Chem. **16**, 487 (1979).
- ¹⁸ E. Moesettig und R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 902 (1935).
- ¹⁹ W. Kirkpatrick und P. T. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1123 (1935).
- ²⁰ N. Mohanty, P. C. Rath und M. K. Rout, J. Ind. Chem. Soc. **44**, 1001 (1967).
- ²¹ R. Adams, J. H. Clark, N. Kornblum und H. Wolff, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 22 (1944).
- ²² P. Shanmugam, T. K. Thiruvengadam und K. Ramaswamy, Mh. Chem. **108**, 725 (1977).
- ²³ G. Lang, Dissertation, Univ. Graz, 1972, S. 83.
- ²⁴ T. Kappe, M. A. Chirazi, H. P. Stelzel und E. Ziegler, Mh. Chem. **103**, 586 (1972).