

**Zur Darstellung von
6-Oxo-2H-pyrano[2,3-c]pyrazolen**

Heterocyclen durch *Michael*-Reaktionen, 7. Mitt.¹

Hans-Hartwig Otto* und **Herbert Schmelz**

Pharmazeutisches Institut, Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 17. Mai 1979. Angenommen 8. Juni 1979)

Syntheses of 6-Oxo-2H-pyrano[2,3-c]pyrazoles

By the reaction of 4-dimethylaminomethylene-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one (**3**) with methylene compounds like malonodinitrile, cyanoacetamide and alkyl cyanoacetate a number of different substituted title compounds may be prepared. The mechanism of this reaction is elucidated by isolation of the intermediate ethenyl compounds **7**, **8**, **11**, **14** and **16**. The reaction therefore is best described as a sequence of addition, elimination and cyclisation with partial hydrolysis.

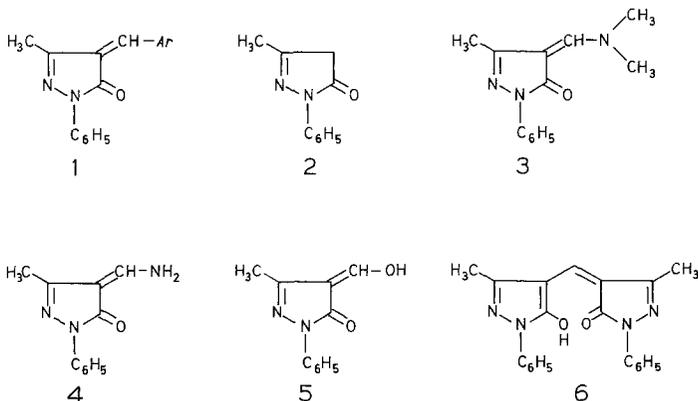
(*Keywords: Elimination; Mechanism; Michael addition; Pyrano[2,3-c]pyrazoles*)

Einleitung

An 4-Aryliden-pyrazolone **1** lassen sich aktivierte Methylenverbindungen unter den Bedingungen der *Michael*-Reaktion glatt addieren. Die dabei erhaltenen 1,4-Addukte ermöglichen in Abhängigkeit von der verwendeten Methylenverbindung verschiedene Folgereaktionen, z. B. Ringschlüsse, wobei teils neuartige heterocyclische Ringsysteme mit interessanten Eigenschaften gewonnen werden konnten^{2,3}. Ein zu **1** zumindest formal analoges System liegt in den Verbindungen **3**—**5** vor, bei denen der aromatische Substituent der exocyclischen Doppelbindung in **1** gegen eine Heterogruppierung ausgetauscht ist. Damit ist in **5** neben der cyclischen Hydrazidstruktur eine vinyloge Säurestruktur und in **3** und **4** eine vinyloge Säureamidstruktur enthalten, deren Conformation bezüglich der beiden Doppelbindungen *s-cis* fixiert ist.

Um die Frage nach dem Analogieverhalten von **1** und **3**—**5** genauer beantworten zu können, haben wir **3**, **4** und **5** unter ähnlichen Be-

dingungen wie **1** mit verschiedenen aktivierten Methylenverbindungen — Malonsäuredinitril, Cyanacetamid und Cyanessigestern — umgesetzt, worüber im folgenden berichtet werden soll.



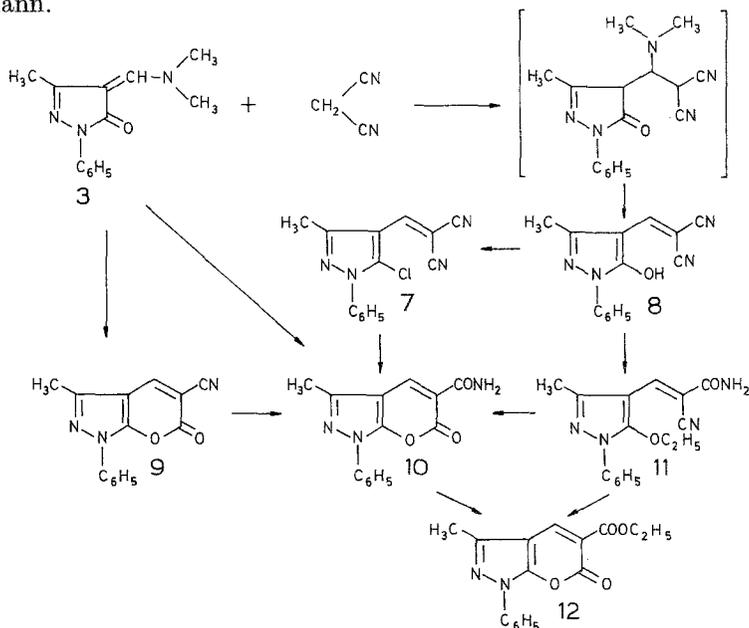
Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von **3** erfolgte nach dem von *Kvitko*^{4,5} angegebenen Verfahren aus 3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-on (**2**) und Dimethylformamid und Phosphoroxichlorid, während das 4-Aminomethylenderivat **4** aus **2** und *s*-Triazin nach einer Vorschrift von *Kreutzberger*⁶ zugänglich ist. Das Hydroxymethylenderivat **5** konnten wir trotz zahlreicher Variationen bekannter Vorschriften nicht durch direkte Hydroxymethylierung⁷ von **2**, sondern nur durch vorsichtige alkalische Hydrolyse⁸ von **3** erhalten. Bei allen Darstellungsversuchen tritt als Nebenprodukt teilweise in beachtlichen Mengen die Verbindung **6** auf, die bereits früher bei Reaktionen von **2** mit Orthoameisensäureestern⁹, Formamid¹⁰ sowie anderen Formylierungsmitteln¹¹ teils unerwartet, teils gezielt als Farbstoff dargestellt wurde.

Wie bei Carbonsäureamiden¹² so sollte man auch bei den vinylogenen Systemen **3** und **4** wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der C—N-Bindung die dadurch verursachte Rotationsbehinderung um diese Bindung NMR-spektroskopisch nachweisen und bestimmen können. Die von uns für **3** bestimmte (vgl. exp. Teil) freie Aktivierungsenergie ist mit $\Delta G^\ddagger = 76,2 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$ ($18,2 \pm 0,1 \text{ kcal/mol}$) deutlich niedriger als der entsprechende Wert des Dimethylformamids¹², was nicht zuletzt auf die fixierte annähernd planare *s-cis*-Anordnung zurückzuführen sein dürfte.

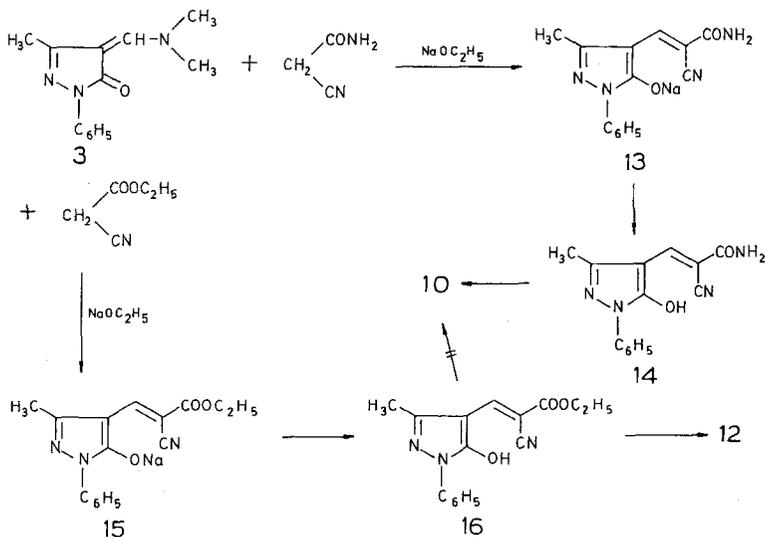
Alle Umsetzungen von **3** mit Malonsäuredinitril sind sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Versetzt man eine Suspension

von **3** und Malonsäuredinitril in Ethanol mit katalytischen Mengen Natronlauge, so geht **3** schnell in Lösung und unter Rotfärbung entweicht Dimethylamin. Nach Hydrolyse mit Salzsäure bei *pH* 3 erhält man in guter Ausbeute hellgelbe Kristalle, deren IR-Spektrum durch die Bande bei 2220 cm^{-1} auf konjugiertes Nitril weist. Elementaranalyse und übrige spektroskopische Daten stehen mit der Struktur **7** in Einklang, deren Entstehung über Addition und Amineliminierung zu **8**, sowie Austausch der Hydroxylgruppe durch das Halogen verstanden werden kann. Verlängert man jedoch die Reaktionszeit und führt die Hydrolyse nicht mit Salzsäure, sondern im Alkalischen durch, so isoliert man die Verbindung **11**, deren IR-Spektrum neben einer Bande für eine konjugierte Nitrilgruppe bei 2205 cm^{-1} eine Reihe von Absorptionen zwischen 3400 und 3100 cm^{-1} und eine Carbonylabsorption bei 1640 cm^{-1} zeigt, d. h. hier ist eine der beiden Nitrilgruppen zur Carboxamidgruppe hydrolysiert worden. Das charakteristische Signalbild der Ethylgruppe bestätigt neben den übrigen Daten, daß weiterhin die Hydroxylgruppe in **8** unter diesen Bedingungen gegen eine Ethoxygruppe ausgetauscht wurde. Ein Ringschluß zum Lactonderivat **10** läßt sich sowohl aus **7** als auch aus **11** durch kurzzeitiges Erwärmen in konz. Salzsäure erreichen. Wird **11** hingegen 3 h mit konz. Salzsäure in Ethanol gekocht, so erfolgt neben dem Ringschluß eine weitergehende Verseifung, wobei **12** entsteht. Dessen Struktur wird unter anderem dadurch belegt, daß es auch durch Solvolyse aus **10** erhalten werden kann.



Führt man die Umsetzung von **3** mit Malonsäuredinitril nicht mit Natronlauge, sondern mit Natriumethylat in Ethanol durch, so isoliert man nach vorsichtiger Hydrolyse direkt **10**, d. h. auch unter diesen Bedingungen erfolgt neben dem Ringschluß noch Hydrolyse der verbleibenden Nitrilgruppe. Diese Hydrolyse läßt sich jedoch verhindern, wenn **3** mit Malonsäuredinitril in trockenem Benzol unter Zusatz von wenig Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht wird, so daß auf diesem Wege auch **9** darstellbar ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen im Prinzip die Umsetzungen von **3** mit Cyanacetamid oder Cyanessigsäureestern. Durch Verwendung von molaren Mengen Natriumalkoholat lassen sich hier jedoch noch weitere Zwischenprodukte isolieren. So erhält man mit Cyanacetamid zunächst das Natriumsalz **13** in Form gelber, beständiger, aus Ethanol umkristallisierbarer Kristalle, aus dem durch vorsichtige Hydrolyse die freie Hydroxylverbindung **14** gewonnen werden kann. Ihre Struktur wird unter anderem durch die glatte Überführung in **10** gesichert. Das entsprechende Salz **15** wird, ebenfalls in guter Ausbeute, bei der Umsetzung von **3** mit Cyanessigester erhalten. Beim vorsichtigen Ansäuern entsteht nicht nur die freie Hydroxylverbindung, sondern es erfolgt gleichzeitig Hydrolyse der Nitrilgruppe, so daß **16** schließlich isoliert wird. Bei dessen Cyclisierung mit konz. Salzsäure wird nicht **10**,



sondern ausschließlich **12** gebildet, womit die Struktur von **15** und **16** gesichert sein dürfte.

Auf eine ausführliche Beschreibung der entsprechenden Umsetzungen von **4** und **5** kann verzichtet werden, denn die Reaktionen verlaufen, soweit

untersucht, denen von **3** analog, d. h. nach erfolgter Addition erfolgt auch hier Eliminierung, und zwar von Ammoniak bzw. Wasser, so daß die erhaltenen Produkte in allen Fällen identisch sind.

Während für die beiden Produkte **7** und **8** eine *E/Z*-Isomerie an der exocyclischen Doppelbindung nicht zu diskutieren ist, spielt diese Frage bei den an dieser Doppelbindung unsymmetrisch substituierten Verbindungen **11**, **14** (**13**) und **16** (**15**) eine gewisse Rolle. Erste Hinweise lassen sich bereits aus dem Reaktionsverhalten gewinnen. So kann die Tatsache, daß aus **16** bei der Cyclisierung nur **12** und nicht **10** gebildet wird, als Indiz für die *E*-Konfiguration in **16** angesehen werden. Hingegen sind die Cyclisierungsergebnisse von **11** und **14** weniger eindeutig interpretierbar, da, wie die übrigen Umsetzungen belegen, mit verschiedenen intermediären Solvolysereaktionen gerechnet werden muß, die einer eindeutigen Zuordnung der verschiedenen Gruppen entgegenstehen. Relativ gesicherte Aussagen über die Strukturen sind jedoch auf Grund ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Untersuchungen möglich. So weist u. a. die auffallende Tieffeldverschiebung des ¹H-Signals des exocyclischen Protons beim Vergleich der Spektren der Salze **13** und **15** — $\delta = 7,75$ (7,77) ppm — mit denen der freien Hydroxylverbindungen **14** und **15** — $\delta = 7,98$ (8,28) ppm — auf eine stärkere Entschirmung dieser Protonen und damit auf eine bessere Konjugation in **14** und **16** hin. Noch stärker ist diese naturgemäß bei den cyclischen Verbindungen **9**, **10** und **12**, so daß hier die Tieffeldverschiebung noch wesentlich ausgeprägter ist — $\delta = 8,67$; 8,93; 8,78 ppm —. Sowohl ¹H- als auch ¹³C-Spektren lassen bereits auf Grund der Zahl der Signale erkennen, daß **11**, **14** und **16** zu mehr als 95% (Meßgenauigkeit) einheitlich konfiguriert sind, d. h. es finden sich keine spektroskopischen Hinweise auf das Vorliegen von Diastereomeren-Gemischen. Versucht man mit Hilfe der Additivitätsregeln¹³ die Lage des Resonanzsignals des einzelnen Protons abzuschätzen, so findet man zwar Unterschiede zwischen *E*- und *Z*-Konfiguration, jedoch haben die so errechneten Werte mit den tatsächlich gefundenen wenig gemeinsam. Dagegen erscheint durch Auswertung der ³J_{CH}-Werte eine Konfigurationsbestimmung möglich. In der *E*-Konfiguration sollte nämlich der Nitril-Kohlenstoff, der zum Proton *trans*-ständig ist, eine größere Kopplung zeigen als der Kohlenstoff der *cis*-ständigen Carbonylgruppe¹⁴. Tatsächlich findet man ³J_{C(=O)H} etwa 7 Hz und für ³J_{C(=N)H} etwa 12,5 Hz, womit die *E*-Konfiguration bestätigt sein dürfte.

Vergleicht man abschließend das Reaktionsverhalten von **3** mit demjenigen von **1**, so ist folgendes festzustellen. Während ausgehend von **1** die *Michael*-Addukte in der Regel stabil sind², ist das bei **3** nicht der Fall. Hier werden erst nach Eliminierung stabile Verbindungen (**7**, **8**, **11**, **13**—**16**) erhalten. Anders als bei **1** wird ausgehend von **3** bei der

anschließenden Cyclisierung in keinem Falle eine Reaktion an einer Nitrilgruppe unter Bildung einer Pyranstruktur beobachtet; auch eine Pyridon-Bildung, wie sie in anderen Fällen schon beschrieben wurde¹⁵, tritt nicht ein. Vielmehr wird stets der Ring zum Lacton geschlossen.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie —, Frankfurt/M. und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Linström-Block, nicht korrigiert. NMR-Spektren: Varian T 60, A 60 D, XL 100; Werte δ ppm, TMS als innerer Standard. IR-Spektren: Perkin-Elmer 257 in KBr. Elementaranalysen: CHN-Autoanalyser Hewlett-Packard.

Bestimmung von ΔG^\ddagger für 4-Dimethylaminomethylen-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-on (**3**)

Lösungsmittel: DMSO-*d*₆ min. 99,8% Merck 3424. 100 mg **3**/1 ml.

Gerät: Varian A 60 D mit Temperaturzusatz V 6040.

Temperaturbestimmung: Ethylenglykol, zugeschmolzen; Genauigkeit $\pm 2^\circ$.

Koaleszenztemperatur: $T_c = 359,2 + 2$ K. Linienabstand δ_ν bei 300,2 K $27 \pm 0,2$ Hz.

Berechnung nach folgender Näherungslösung¹⁶:

$$\Delta G^\ddagger = 4,57 T_c \left(9,97 + \log \frac{T_c}{\delta_\nu} \right) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = 18,2 \pm 0,1 \text{ kcal/mol} = 76,2 \pm 0,5 \text{ kJ/mol.}$$

5-Chlor-4-(2,2-dicyanoethenyl)-3-methyl-1-phenylpyrazol (**7**)

2,3 g **3** und 0,7 g Malonsäuredinitril (MDN) werden mit einigen Tr. Natronlauge in EtOH 30 min bei Raumtemp. (RT) gerührt. Danach wird mit verd. Salzsäure bis pH 3 angesäuert; der Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert. Schmp. 134—135° (Essigsäure 30%); Ausb. 2,2 g (82%).

$C_{14}H_9N_4Cl$. Ber. C 62,58, H 3,38, N 20,85, Cl 13,19.
Gef. C 62,48, H 3,37, N 20,79, Cl 13,22.

IR: 2220 cm^{-1} (CN).

¹H-NMR (CDCl₃): 7,73 (s, 1 H); 7,63 (s, 5 H); 2,55 (s, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): 150,60, 129,73, 129,59, 125,12 (C-aromat.); 131,49 (C-5); 121,27 (C-4); 137,06 (C-3); 149,91 (C-4'); 83,14 (C-4''); 114,19, 113,14 (CN); 15,66 (CH₃).

5-Cyano-3-methyl-6-oxo-1-phenyl-2H-pyrano[2,3-c]pyrazol (**9**)

2,3 g **3** und 0,7 g MDN werden in trockenem Benzol unter Zusatz von 5 Tr. Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Lösung 20 h bei RT gerührt. Der nach

dem Einengen im Vak. verbleibende Rückstand wird umkristallisiert. Schmp. 194—195° (Essigsäure 30%); Ausb. 1,4 g (56%).

$C_{14}H_9N_3O_2$. Ber. C 66,93, H 3,61, N 16,72.

Gef. C 66,94, H 3,62, N 16,69.

IR: 2220 (CN); 1755 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (Aceton- d_6): 8,78 (s, 1 H); 7,7 (m, 5 H); 2,48 (s, 3 H).

5-Carboxamido-3-methyl-6-oxo-1-phenyl-2*H*-pyrano[2,3-*c*]-
pyrazol (**10**)

2,3 g **3** und 0,7 g MDN werden unter Zusatz einer Spatelspitze NaOEt in EtOH 20 h bei RT gerührt. Der nach saurer Hydrolyse (*pH* 3) anfallende Niederschlag wird umkristallisiert. Schmp. 260—262° (EtOH); Ausb. 2,1 g (78%).

10 wird ebenfalls erhalten, wenn 2,7 g **7** oder 3,0 g **11** oder 3,4 g **13** in 50 ml EtOH mit 5 ml konz. Salzsäure 10—30 min zum Sieden erhitzt werden. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle werden umkristallisiert; Ausb. 1,8 g (67%); 2,1 g (78%); 2,3 g (86%).

$C_{14}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 62,45, H 4,12, N 15,61.

Gef. C 62,28, H 4,12, N 15,65.

IR: 3420, 3160 (NH); 1740, 1670 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (DMSO- d_6): 8,93 (s, 1 H); 7,6 (m, 7 H); 2,38 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 136,01, 129,55, 127,55, 120,51 (C-aromat.); 146,46 (C-3); 109,28 (C-3a); 144,62 (C-4); 102,46 (C-5); 159,39 (C-6); 150,90 (C-7a); 162,91 (CONH₂); 12,06 (CH₃).

4-(*E*,2-Carboxamido-2-cyanoethenyl)-5-ethoxy-3-methyl-1-phenylpyrazol (**11**)

2,3 g **3** und 0,7 g MDN werden mit einigen Tr. Natronlauge in EtOH 3 h bei RT gerührt. Es wird mit Eis hydrolysiert, der Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert. Schmp. 200—201° (Benzol); Ausb. 1,5 g (51%).

$C_{16}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 64,85, H 5,44, N 18,91.

Gef. C 64,63, H 5,41, N 18,84.

IR: 3340, 3165 (NH); 2205 (CN); 1640 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (DMSO- d_6): 9,5 (bs, 2 H); 8,1—6,9 (m, 6 H); 4,4 (q, 2 H); 2,22 (s, 3 H); 1,38 (t, 3 H).

5-Ethoxycarbonyl-3-methyl-6-oxo-1-phenyl-2*H*-pyrano[2,3-*c*]pyrazol (**12**)

3,0 g **11** oder 2,7 g **10** oder 3,2 g **16** werden in 50 ml EtOH mit 10 ml konz. Salzsäure 3 h am Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden umkristallisiert. Schmp. 162—164° (EtOH); Ausb. 1,9 g (66%); 2,1 g (71%); 2,4 g (81%).

12 wird ebenfalls erhalten, wenn **16** geschmolzen, und die erkaltete Schmelze mit EtOH ausgekocht wird. Ausb. etwa 80%.

$C_{16}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 64,43, H 4,73, N 9,39.

Gef. C 65,03, H 4,71, N 9,65.

IR: 1782 (C=O, Lacton); 1710 cm^{-1} (C=O, Ester).

1H -NMR (CDCl₃): 8,67 (s, 1 H); 8,3—7,2 (m, 5 H); 4,4 (q, 2 H); 2,47 (s, 3 H); 1,4 (t, 3 H).

4-(*E*,2-Carboxamido-2-cyanoethenyl)-3-methyl-1-phenyl-pyrazol-5-ol (**14**)

a) Natrium-Salz (**13**): 2,3 g **3** und 0,9 g Cyanacetamid werden unter Zusatz der molaren Menge NaOEt in EtOH 30 min bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und umkristallisiert. Schmp. 254—255° (EtOH); Ausb. 3,1 g (92%).

$C_{14}H_{11}NaN_4O_2 \cdot C_2H_5OH$. Ber. C 57,14, H 5,10, N 16,66.

Gef. C 57,08, H 5,04, N 16,70.

IR: 3480, 3320 (NH); 2190 (CN); 1650 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (*DMSO-d*₆): 8,1 (m, 2 $H_{aromat.}$); 7,75 (s, 1 H); 7,2 (m, 3 $H_{aromat.}$); 6,67 (bs, 2 H); 3,5 (q, 2 H); 2,28 (s, 3 H); 1,05 (t, 3 H).

^{13}C -NMR (*DMSO-d*₆): 140,16, 128,32, 122,35, 117,29 (C-aromat.); 165,74 (C-5); 102,68 (C-4); 147,46 (C-3); 144,04 (C-4'); 75,53 (C-4''); 120,83 (CN); 167,03 (CONH₂); 14,54 (CH₃); EtOH: 59,63 (CH₂); 18,88 (CH₃).

b) **14**: 3,4 g **13** werden in 50proz. EtOH gelöst und vorsichtig mit verd. Salzsäure bis pH 6 titriert. Anschließend wird sofort mit CHCl₃ extrahiert, die org. Phase abgetrennt, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und schonend im Vak. eingengt. Der Rückstand wird umkristallisiert. Schmp. 152—154° (EtOH); Ausb. 1,7 g (64%).

$C_{14}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 62,68, H 4,51, N 20,88.

Gef. C 62,26, H 4,41, N 20,90.

IR: 3340, 3160 (NH); 2210 (CN); 1660 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (*DMSO-d*₆): 7,98 (s, 1 H); 7,6 (m, 7 H); 2,08 (s, 3 H).

4-(*E*,2-Ethoxycarbonyl-2-cyanoethenyl)-3-methyl-1-phenyl-pyrazol-5-ol (**16**)

a) Natrium-Salz (**15**): Aus 2,3 g **3** und 1,2 g Cyanessigsäureethylester wie vorstehend. Schmp. 326—328° (EtOH); Ausb. 2,9 g (91%).

$C_{16}H_{14}NaN_3O_3$. Ber. C 60,19, H 4,42, N 13,16.

Gef. C 60,02, H 4,46, N 13,11.

IR: 2185 (CN); 1640 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (*DMSO-d*₆): 8,2—6,8 (m, 5 H); 7,77 (s, 1 H); 4,14 (q, 2 H); 2,33 (s, 3 H); 1,27 (t, 3 H).

^{13}C -NMR (*DMSO-d*₆): 140,53, 128,37, 117,46 (C-aromat.); 167,67 (C-5); 101,05 (C-4); 148,08 (C-3); 142,54 (C-4'); 80,32 (C-4''); 122,24 (CN); 165,05 (COOEt); 56,21 (COOCH₂CH₃); 18,61 (COOCH₂CH₃); 16,55 (CH₃).

b) **16**: aus **15** wie vorstehend **14**. Schmp. 172—173° (EtOH); Ausb. 2,3 g (73%).

$C_{16}H_{17}N_3O_4$. Ber. C 60,94, H 5,44, N 13,33.

Gef. C 60,97, H 5,40, N 13,43.

IR: 3360, 3160 (NH); 1670, 1660 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (CDCl₃): 15,8 (bs, 1 H); 9,60 (bs, 1 H); 8,28 (s, 1 H); 7,7 (m, 5 H); 6,38 (bs, 1 H); 4,27 (q, 2 H); 2,35 (s, 3 H); 1,37 (t, 3 H).

Literatur

- 1 G. Mitt.: H.-H. Otto und O. Rinus, Arch. Pharm. (Weinheim) **312**, 548 (1979).
- 2 H.-H. Otto und H. Schmelz, Arch. Pharm. (Weinheim) **312**, 478 (1979).
- 3 H.-H. Otto, Arch. Pharm. (Weinheim) **307**, 444 (1974).

- ⁴ B. A. Porai-Koshits und I. Ya. Kvitko, Zh. Obshch. Khim **32**, 4050 (1962); C. A. **58**, 13934 (1963).
- ⁵ Yu. N. Koshelev, I. Ya. Kvitko und L. S. Efros, Zh. org. Khim. **8**, 1750 (1972); C. A. **77**, 139876 y (1972).
- ⁶ A. Kreutzberger und E. Kreutzberger, Arch. Pharm. (Weinheim) **307**, 836 (1974).
- ⁷ Siehe: Formation of C—C-Bonds, Vol. I, (J. Mathieu and J. Weill-Raynal, Hrsg.), S.176 ff. Stuttgart: G. Thieme. 1973.
- ⁸ L. N. Kurkovskaya, N. N. Shapetko, E. D. Samartseva, Yu. N. Koshelev, E. M. Sofina und I. Ya. Kvitko, Zh. org. Khim. **11**, 1743 (1975); C. A. **83**, 193166 d (1975).
- ⁹ L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. Van Lare, G. Van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman und S. G. Dent, jr., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5332 (1951); M. Ridi und S. Checchi, Gazz. Chim. Ital. **83**, 36 (1953).
- ¹⁰ B. Dains, H. R. O'Brien und C. L. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1510 (1916); S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. **574**, 106 (1951).
- ¹¹ M. V. Ionescu und V. N. Georgescu, Bull. Soc. Chim. Fr. **41**, 881 (1927); K. Ziegler und W. Sauermilch, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1851 (1930); A. Kreutzberger und E. Kreutzberger, Tetrahedron **31**, 93 (1975).
- ¹² O. Oster, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1803; siehe auch dort zitierte Literatur.
- ¹³ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, H 215. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1976.
- ¹⁴ E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S.77. Stuttgart: G. Thieme. 1977.
- ¹⁵ G. Zacharias, O. S. Wolfbeis und H. Junek, Mh. Chem. **105**, 1283 (1974).