

## ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—IX<sup>1</sup>

### DIE DIELS–ALDER-REAKTION VON 1-MONO- BZW. 1,4-DI-SUBSTITUIERTEN DIENEN MIT NITROSOVERBINDUNGEN

G. KRESZE und J. FIRL

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

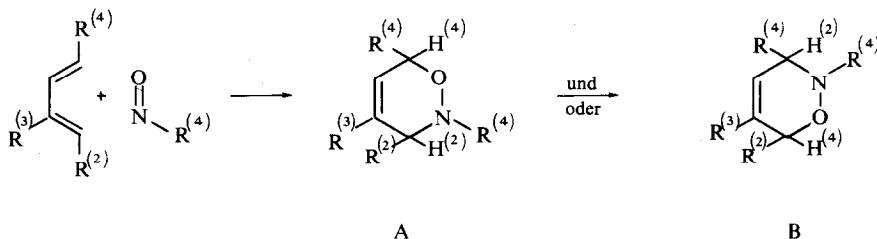
(Received in Germany 12 May 1967; accepted for publication 8 May 1967)

**Abstract**—The orientation in the diene synthesis of 1- and 1,4-disubstituted dienes with nitroso compounds has been determined by several methods. These methods and the properties of the adducts are described in detail.

IN EINER Kurzmitteilung<sup>2</sup> haben wir für die Orientierung bei der Diels–Alder-Reaktion von Nitrosoverbindungen Regeln aufgestellt. Aus diesen geht eine formale Äquivalenz des O-Atoms der Nitrosogruppe mit dem  $\alpha$ -C-Atom einer Vinylverbindung  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  bei der Bestimmung des bei der Diensynthese bevorzugten Stellungsisomeren hervor. Wir berichten hier im einzelnen über die Experimente und Strukturbeweise, die zur Aufstellung dieser Regel führen. Dabei sollen auch die Darstellungsverfahren und Eigenschaften von Addukten beschrieben werden, die sich als Ausgangsstoffe zur Synthese von Pyrrolen,  $\alpha$ -Pyridonen bzw.  $\alpha$ -Pyronen eignen.<sup>3</sup>

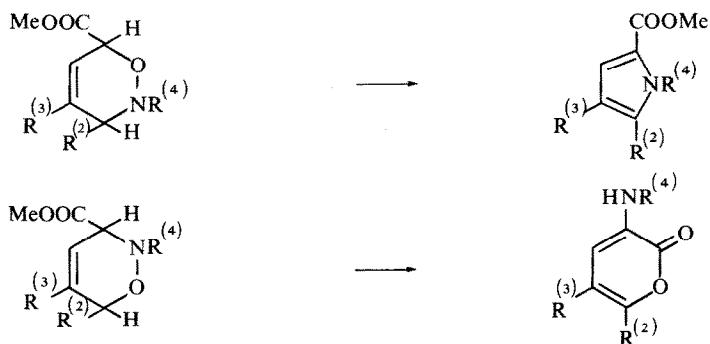
1-Mono- bzw. 1,4-disubstituierte Diene-1,3 addieren Nitrosobenzole bzw.  $\alpha$ -Halogennitrosoverbindungen bei Zimmertemperatur in einem Lösungsmittel wie Methylenchlorid (0.5 molar an beiden Komponenten) ausreichend schnell. Wie bei der Diensynthese mit C=C-Dienophilen setzen Acceptorsubstituenten am Dien die Reaktionsgeschwindigkeit herab. So reagieren bei gleicher Konzentration mit *p*-Chlornitrosobenzol Pentadien-1,3 in einigen Stunden, Sorbinsäuremethylester in einem Tag quantitativ, Muconsäuredimethylester dagegen auch nach 3 Monaten nicht vollständig. Die Addition verläuft im allgemeinen glatt und ohne wesentliche Nebenreaktionen, die Ausbeuten an Addukten liegen meist zwischen 60 und 95%.

Die Addition der Nitrosoverbindungen an das Dien kann prinzipiell in zweierlei Weise, zu den Stellungsisomeren A und B, erfolgen.



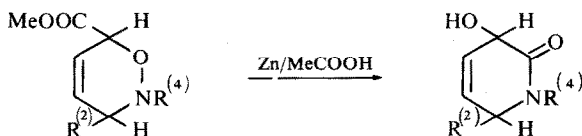
In vielen Fällen entsteht nur *ein* Isomeres, in anderen lassen sich aus dem Produktgemisch die isomeren Addukte einzeln isolieren. Zum Konstitutionsbeweis dieser einheitlichen Addukte haben wir folgende Verfahren angewandt:

(a) Durch Chromatographie der Addukte der Struktur A aus Butadien-1-carbonsäureestern erhält man Pyrrol-2-carbonsäureester, aus den Isomeren B  $\alpha$ -Pyrone-derivate.<sup>3</sup>



Die Art der Produkte—Pyrrole oder  $\alpha$ -Pyrone—ist beweisend für die Konstitution der Ausgangsaddukte. Die Methode wurde bei folgenden Verbindungen zur Ermittlung der Struktur herangezogen (die Bezifferung erfolgt nach Tabelle 4 im Versuchsteil): **3, 7, 8, 13, 14, 15, 17A, 17B, 20A, 20B, 23, 24.**

(b) Die Reduktion der Addukte mit Zinkstaub in Eisessig gibt 1,4-Aminoalkohole. Bei Addukten der Form A aus Dienen mit kondensationsfähigen Substituenten in 1-Stellung erfolgt—wegen der *cis*-substituierten 2,3-Doppelbindungen besonders leicht—Cyclisierung, die z.B. bei den Butadiencarbonsäureesterderivaten zu Lactamen führt:<sup>3</sup>



Diese Lactambildung erlaubt einen sicheren Rückschluss auf die Konstitution der Ausgangsaddukte. Nach diesem Verfahren wurde die Konstitution von **3, 4, 7, 13** erschlossen.

(c) Befinden sich in den Dihydrooxazinen in 3- bzw. 6-Stellung keine kondensationsfähigen Gruppen, wie z.B. in dem Addukt aus Sorbinylacetat und *p*-Chlornitrosobenzol, so werden die bei der Reduktion der Addukte entstehenden 1,4-Amino-2-butenole nach Acetylierung durch oxidativen Abbau in  $\alpha$ -Aminosäuren überführt, deren Struktur—durch Vergleich bestimmt—die Konstitution des Oxazins ergibt. So wurde die Konstitution von **1, 4, 10** und **11** erwiesen.

(d) In vielen Fällen lässt sich die Struktur der Reaktionsprodukte durch NMR-Spektroskopie ermitteln. Eine sichere Zuordnung der Signale ist bei den Oxazinen möglich, deren Struktur auf chemischen Wege nach (a), (b) oder (c) ermittelt wurde. Ein Vergleich der Spektren dieser Verbindungen zeigt, dass die Signallage von 3-ständigen Protonen durch Substituenten in 6-Stellung wenig beeinflusst wird, ebensowenig wie die von 6-ständigen Protonen durch 3-ständige Substituenten.

Variation des Substituenten am N-Atom ändert nur die Verschiebung der CH-(N)-Gruppierung. Daher zeigen gleiche Strukturelemente in verschiedenen Addukten NMR-Signale etwa an gleicher Stelle (vgl. Tabelle 1). Es ist daher möglich, durch Vergleich der Spektren ähnlicher Addukte die Stellung eines Substituenten am Oxazinring zu bestimmen und damit die Struktur des Reaktionsproduktes anzugeben. Auf diese Weise wurde die Struktur von **2**, **5**, **6**, **9**, **12**, **18** sowie **19** ermittelt.

Die NMR-Spektren bieten auch die beste Möglichkeit, die Zusammensetzung von A/B-Isomerengemischen zu bestimmen, es ist dabei nicht nötig, die Produktgemische zu trennen oder irgendwelche Reinigungs- oder Umwandlungsoperationen an ihnen durchzuführen. Dies ist umso vorteilhafter, als eine quantitative Trennung der Isomeren weder durch Gaschromatographie (Zersetzung) noch durch Säulenchromatographie möglich ist und fraktionierte Kristallisation bzw. chemische Reaktionen keine wirklich verlässliche Bestimmung des Isomerenverhältnisses

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER SIGNALE DER RINGPROTONEN IN DEN NMR-SPEKTREN DER 3,6-DIHYDRO-1,2-OXAZINE

Verbindung	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	R <sup>(4)</sup>	$\delta(H^{(1)})$ [CH(O)]	$\delta(H^{(2)})$ [CH(N)]
(a) Addukte der Struktur A aus 1-substituierten Dienen					
—	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.41	3.71
<b>1</b>	Me	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.57	3.68
<b>2</b>	CMe <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.25	3.70
<b>3</b>	COOMe	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.98	3.76
—	Ph	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.45	3.71
<b>4</b>	OCOMe	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	6.32	3.66
(b) Addukte der Struktur A aus 1,4-disubstituierten Dienen					
<b>5</b>	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl—(p)	5.46	4.08
<b>6</b>	Ph	CHMe <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl—(p)	5.23	3.73
—	Ph	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.60	5.01
<b>7</b>	COOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.98	3.95
<b>8</b>	CH=CHCOOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.13	4.03
—	CN	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.05	3.92
<b>9</b>	CONH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.02	4.05
<b>10</b>	MeCOOCH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.63	3.95
<b>12</b>	NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.70	4.00
<b>13</b>	COOMe	Me	H	4.55	3.70
<b>14</b>	CH=CHCOOMe	Me	H	4.77	3.70
<b>16</b>	COOMe	COOMe	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.05	4.75
<b>17</b>	COOMe	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.02	4.88
<b>18</b>	CN	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.10	4.86
<b>19</b>	NO <sub>2</sub>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.77	4.70
<b>20</b>	COOMe	$\alpha$ -Furyl	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.05	4.95
<b>22</b>	COOMe	Me	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> (p)	5.00	4.30
—	COOMe	Me	COMe	5.13	4.77
—	COOMe	Me	COPh	5.03	4.90
(c) Addukte der Struktur B					
<b>1</b>	Me	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	4.30	3.92
<b>17</b>	COOMe	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.46	4.80
<b>20</b>	COOMe	$\alpha$ -Furyl	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	5.55	4.78

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN VON METHYL-SUBSTITUENTEN IN DEN 3,6-DIHYDRO-1,2-OXAZINEN

Verbindung	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	R <sup>(4)</sup>	Form A (6-Me)	Form B (3-Me)
1	Me	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	1:30	1:01
5	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	—	1:13
7	COOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	—	1:02
8	CH=CHCOOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	—	1:05
10	MeCOOCH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	1:23	1:02
11	CH <sub>2</sub> OH	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	1:18	1:02

zulassen. Die Unterschiede in den NMR-Spektren von A/B-Isomerenpaaren zeigen sich in den Signallagen der Ring-H-Atome bei den Paaren **1A/1B**, **17A/17B** und **20A/20B** (vgl. Tabelle 1). Aber auch die Resonanzen der am Ring ständigen Methylgruppen (Tabelle 2) und der Methylreste der Methoxycarbonylgruppen von Dien-carbonsäureesteraddukten besitzen für die Stellungsisomeren A und B unterschiedliche Verschiebung:

**17A/17B**  $\delta$  (MeO<sub>2</sub>C) Isomeres A: 3.75 ppm; Isomeres B: 3.63 ppm

**20A/20B**  $\delta$  (MeO<sub>2</sub>C) Isomeres A: 3.68 ppm; Isomeres B: 3.50 ppm

Die Signale dieser Gruppe sind zur quantitativen Bestimmung des Isomerenverhältnisses sogar besser geeignet als die durch vicinale und long-range-Kopplungen verbreiterten und häufig einander überlappenden Ringprotonensignale. Daher wurde die Relativausbeute der Isomeren meist durch Integration der Methyl- oder Methoxygruppensignale der Isomeren ermittelt.

TABELLE 3. A-ORIENTIERUNG BEI DER DIENSYNTHESE MIT 1,4-DISUBSTITUIERTEN DIENEN IN CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Verbindung	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	R <sup>(4)</sup>	Nachweismethode
5	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	(d)
6	Ph	CHMe <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	(d)
13	COOMe	Me	H	(a) (b)
14	CH=CHCOOMe	Me	H	(a)
15	COOMe	H	H	(a) (b)
18	CN	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	(d)
19	NO <sub>2</sub>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	(d)
21	COOMe	Me	Ph	(a) (b)
23	COOH	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	(a)
24	COOMe	Me; R <sup>3</sup> =Br	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	(a)

In der beschriebenen Weise wurde die Konstitution der Produkte bzw. die Zusammensetzung der Produktgemische bei einer grossen Zahl von Diels–Alderaddukten der Nitrosoverbindungen bestimmt. Ein Teil dieser Ergebnisse ist in unserer Kurzmittteilung<sup>2</sup> zusammengestellt worden, nachzutragen ist, dass bei den folgenden Additionen im Rahmen der Fehlergrenze der Bestimmung nur das Isomere A entstand (vgl. Tabelle 3).

Bei der Diels–Alder-Reaktion von 4-[ $\alpha$ -Furyl]-butadien-1-carbonsäureester mit *p*-Chlornitrosobenzol in Aceton enthält das Produktgemisch 32% A und 68% B. Diese Ergebnisse passen gut in den Rahmen der Vorstellungen, die in der Kurzmittteilung<sup>2</sup> entwickelt wurden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Darstellung der Addukte aus Arylnitrosoverbindungen und substituierten Dienen.* In eine 0.5 molare Lösung der Arylnitrosoverbindung in Methylchlorid wird die äquivalente Menge Dien gegeben und die Lösung bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der grünen Farbe der Nitrosokomponente stengelassen. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert feste Addukte (Medium vgl. Tabelle 4) um. Nicht kristallisierende Addukte können durch Chromatographie an Silikagel, Destillation im Hochvakuum bzw. Extrahieren des Rohproduktes mit heissem Petroläther von Verunreinigungen abgetrennt werden.

*Darstellung der am N-Atom unsubstituierten Addukte.* Eine Lösung von 0.10 Mol Dien und 0.11 Mol 1-Chlor-1-nitrosocyclohexan in 50 ml Äther und 20 ml Aethanol wird bei 0° stengelassen, bis die Menge an unlöslichem, kristallinem Addukt nicht mehr zunimmt. Man saugt den Niederschlag (Hydrochlorid des Adduktes) ab und kristallisiert aus Äthanol um. Das Oxazin lässt sich daraus durch Lösen des Hydrochlorids in wenig Wasser, Neutralisation mit Kaliumcarbonat und mehrmalige Extraktion der wässrigen Lösung mit Methylchlorid, Trocknen des Extraktes mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Lösungsmittels gewinnen.

In der beschriebenen Weise wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Addukte dargestellt.

#### *Strukturbeweis von 10 A nach Methode (c)*

1,2-Bis-acetoxy-4-N-acetylamino-hexen-3 (25). 7.20 g 10 werden analog dem in<sup>1</sup> geschilderten Verfahren mit Zink in Eisessig reduziert und nachfolgend acetyliert. Man erhält 6.0 g (65%) 25 als farblose Kristalle aus 80%igem EtOH, Schmp.; 63°. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>5</sub> (367.8). Ber: C, 58.78; H, 6.03; N, 3.81. Gef: C, 58.98; H, 6.09; N, 3.71%.

3.60 g 25 werden in 60 ml Aceton gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 4.70 g KMnO<sub>4</sub> in 450 ml Aceton bei 30° versetzt. Nachdem die Permanganatfärbung verschwunden ist, wird das ausgeschiedene Mangandioxid scharf abgesaugt. Nach zweimaligem Waschen des Niederschlags mit Methanol und dreimaligen Waschen mit wässriger Sodalösung werden die vereinigten Filtrate auf etwa 30 ml eingengt und die Restlösung, die alkalisch reagieren muss, zweimal mit Äther extrahiert, um nicht umgesetzte Ausgangsverbindung zu entfernen. Nach Ansäuern der wässrigen Phase und Extraktion mit Methylchlorid erhält man 0.6 g N-Acetyl-N-*p*-chlorphenylalanin (zähes, nicht kristallisierendes Öl), dessen Methylester in NMR- und IR-Spektrum mit einer analog Nastvogel<sup>5</sup> dargestellten Probe identisch ist.

TABELLE 4. EIGENSCHAFTEN DER ADDUKTE

Lfd. Nr.	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	R <sup>(4)</sup>	Isomeres	Schmp.	Summenformel	Analyse	Ausbeute
1.	Me	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A + B	(Sup.: 84° 0-15 mm)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClNO (209-7)	Ber. C. 63-00 H. 5-78 N. 6-68 Gef. C. 63-02 H. 5-78 N. 6-43	87% A + B
2.	CMe <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	44° (EtOH)	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClNO (251-7)	Ber. C. 66-81 H. 7-21 N. 5-56 Gef. C. 66-85 H. 7-20 N. 5-32	76%
3.	COOMe	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	74° (EtOH)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> (253-6)	Ber. C. 56-81 H. 4-77 N. 5-52 Gef. C. 56-96 H. 4-84 N. 5-64	83%
4.	OOCMe	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	63° (EtOH)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> (253-6)	Ber. C. 56-81 H. 4-77 N. 5-52 Gef. C. 57-09 H. 4-73 N. 5-15	35%
5.	Ph	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	69° (Hexan)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> ClNO (285-7)	Ber. C. 71-47 H. 5-68 N. 4-90 Gef. C. 71-11 H. 5-58 N. 4-87	78%
6.	Ph	CHMe <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	57° (Hexan)	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO (313-8)	Ber. C. 72-72 H. 6-43 N. 4-46 Gef. C. 72-80 H. 6-58 N. 4-59	62%
7.	COOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	63° (EtOH)	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>3</sub> (267-7)	Ber. C. 58-32 H. 5-26 N. 5-24 Gef. C. 58-32 H. 5-26 N. 5-23	93%
8.	CH=CH-COOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	113° (Hexan)	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> (293-8)	Ber. C. 61-32 H. 5-49 N. 4-79 Gef. C. 61-32 H. 5-73 N. 4-66	68%
9.	CONH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	156° (EtOH)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (252-7)	Ber. C. 57-06 H. 5-19 N. 11-04 Gef. C. 56-97 H. 5-35 N. 10-83	92%
10.	MeCOOCH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	55° (EtOH)	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> (281-7)	Ber. C. 59-69 H. 5-73 N. 4-97 Gef. C. 59-64 H. 5-40 N. 4-84	59% A 98% A + B
11.	HOCH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A + B	(Sdp.: 121° 0-1 mm)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub> (239-7)	Ber. C. 60-31 H. 5-89 N. 5-86 Gef. C. 59-95 H. 5-82 N. 5-74	92% A + B
12.	NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(p)	A	116° (Aceton)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (388-8)	Ber. C. 58-66 H. 4-41 N. 6-89 Gef. C. 58-68 H. 4-31 N. 6-91	40% A 95% A + B

13.	COOMe	Me	H	A	151 <sup>ae</sup> EtOH	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> (193·6)	Ber. C. 43·43 Gef. C. 43·69	H. 6·26 H. 6·15	N. 7·24 N. 7·01	72%
14.	CH=CH—COOMe	Me	H	A	151 <sup>ae</sup> EtOH	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>3</sub> (219·7)	Ber. C. 49·20 Gef. C. 49·84	H. 6·41 H. 6·60	N. 6·37 N. 6·10	63%
15.	COOMe	H	H	A	129 <sup>ae</sup> EtOH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub> (179·6)	Ber. C. 40·12 Gef. C. 40·06	H. 5·61 H. 5·74	N. 7·80 N. 8·24	73%
16.	COOMe	COOMe	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	—	84° Isopropanol	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>3</sub> (311·7)	Ber. C. 53·95 Gef. C. 54·11	H. 4·52 H. 4·82	N. 4·49 N. 4·37	67%
17A.	COOMe	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	A	85° Isopropanol	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> (329·7)	Ber. C. 65·57 Gef. C. 65·37	H. 4·89 H. 4·97	N. 4·25 N. 4·25	55%
17B.	COOMe	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	B	89° MeOH	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> (329·7)	Ber. C. 65·57 Gef. C. 65·43	H. 4·89 H. 4·93	N. 4·25 N. 4·08	85% A + B 10%
18.	CN	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	A	102° Isopropanol	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O (296·6)	Ber. C. 68·79 Gef. C. 68·81	H. 4·42 H. 4·52	N. 9·45 N. 9·41	37%
19.	NO <sub>2</sub>	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	A	122° Isopropanol	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (316·8)	Ber. C. 60·67 Gef. C. 60·27	H. 4·41 H. 4·08	N. 8·84 N. 8·54	70%
20.	COOMe	α-Furyl	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	B	105° EtOH	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub> (319·8)	Ber. C. 60·11 Gef. C. 59·89	H. 4·40 H. 4·48	N. 4·38 N. 4·33	41%
21.	COOMe	Me	Ph	A	59° MeOH	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (233·3)	Ber. C. 66·92 Gef. C. 66·93	H. 6·48 H. 6·45	N. 6·01 N. 6·01	82% A + B 93%
22.	COOMe	Me	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> (p) <sup>b</sup>	A	78° EtOH	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S (279·3)	Ber. C. 54·02 Gef. C. 54·05	H. 5·51 H. 5·41	N. 4·50 N. 4·13	55%
23.	COOH	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p)	A	131° EtOH	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> (253·7)	Ber. C. 56·81 Gef. C. 56·94	H. 4·77 H. 4·81	N. 5·52 N. 5·38	86%
24.	COOMe	Me	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl(p) <sup>c</sup>	A	52° EtOH	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> BrClNO <sub>3</sub> (346·6)	Ber. C. 45·05 Gef. C. 45·08	H. 3·78 H. 3·85	N. 4·04 N. 4·05	67%

<sup>a</sup> als Hydrochloride

<sup>b</sup> Dargestellt aus 13A durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonchlorid

<sup>c</sup> R<sup>3</sup> = Br

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> VIII. vgl. G. Kresze und O. Korpiun, *Tetrahedron* **22**, 2493 (1966).
- <sup>2</sup> G. Kresze und J. Firl, *Tetrahedron Letters* 1163 (1965).
- <sup>3</sup> J. Firl und G. Kresze, *Chem. Ber.* **99**, 3695 (1966).
- <sup>4</sup> Yu. A. Arbuzov und T. A. Pisha, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **116**, 71 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 6357 (1958).
- <sup>5</sup> O. Nastvogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23**, 2010 (1890).