Untersuchungen an quartären Pyridiniumsalzen, IX [1] Pyridiniumsalze mit Amidinogruppe. Darstellung und Reaktion mit Base

Investigations of Quaternary Pyridinium Salts, IX [1]

Pyridinium Salts with Amidine Group. Preparation and Reaction with Base

Wolf-Hellmut Gündel*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Medizinische Abteilung,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **34b**, 1019–1023 (1979); eingegangen am 5. Februar 1979

Pyridinium Salts, Amidinium Salts, Rearrangements

3-Pyridinecarboximidamide gave with alkylating agents quaternary salts (**2**), that rearrange on addition of anionic base to 2-amino-pyridinecarbaldehyde (**3**). Derivatives of **3** can be obtained by reaction of 3-cyano-pyridinium salts with primary amine on addition of anionic bases.

Quartäre Nikotinsäureamid-Salze reagieren, wie früher beschrieben [1–3], nach Zusatz der äquimolaren Menge anionischer Base zu Cyclotetrakondensaten, die ein sechzehngliedriges heterocyclisches Ringsystem enthalten. In diesem Zusammenhang wurden quartäre Pyridinium-Salze dargestellt, die statt der 3-ständigen Carboxamidgruppe eine Amidinogruppe haben und ihr Verhalten gegenüber Base untersucht.

Nikotinsäureamidin-hydrochlorid (**1**), mit protonierter Amidinogruppe, läßt sich mit den üblichen Alkylierungsmitteln in bis zu 60-proz. Ausbeute zu den quartären Salzen **2** umsetzen. Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die Struktur eines Hydrochlorids. Der pK_s -Wert der protonierten Amidinogruppe in **1** wurde durch potentiometrische Titration [4] zu 10,4, die pK_s -Werte

der Amidiniumgruppe in **2b** zu 8,5 und 12,0 bestimmt. Die Deprotonierung der Amidinogruppe erfolgt also bereits bei kleineren pH-Werten als die der Carboxamidgruppe eines quartären Nikotinsäureamid-Salzes (pK_s 13,2 [5]). Die ausgeprägt basischen Eigenschaften der Amidinogruppe in **2** ließen bei der Umsetzung mit Base Reaktionen erwarten, die von der Cyclotetrakondensatbildung der Nikotinsäureamidsalze abweichen.

Eine Suspension aus **2b** und kristallwasserhaltigem Barium-hydroxid in Methylendichlorid lieferte in bis zu 70-proz. Ausbeute 2-Amino-3-pyridinecarbaldehyd (**3**) (Gl. (1)), der bislang nur auf anderem Wege dargestellt worden war [6–8]. **3** kann nach Abdunsten des Lösungsmittels durch Sublimation aus dem Rückstand des Reaktionsansatzes isoliert werden.

R = (a) C_2H_5 , (b) $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, (c) $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ (2.6).

Reaktionen, in denen Ringöffnung und Ringschluß unter Einbezug einer Carboxamidgruppe in 3-Stellung erfolgt, sind ausgehend von Pyridin-N-oxid-0-alkyl-Salzen literaturbekannt [9]: Es entstehen Derivate des 2-Hydroxy-3-pyridincarbonaldehyds.

Die Einlagerung von Hydroxid-Ionen in den Pyridinium-Ring ist abhängig vom Substituenten in 3-Stellung [10]. Bei den Salzen **2a-c** erfolgt der Angriff des Hydroxid-Ions überwiegend in 2-Stellung, wie aus dem Entstehen von **3** in guten Ausbeuten geschlossen werden muß. Da Amidine aus Nitrilen und Ammoniak (bzw. Aminen) unter Baseeinwirkung entstehen können [11], bestand die Möglichkeit, durch Abwandlung des 3-ständigen Substituenten am Pyridinium-Ring (Nitril- statt

Amidingruppe) und Einsatz eines anderen Nucleophils (Ammoniak oder Amin statt Hydroxid) eine Einlagerung in 6-Stellung des Pyridiniumringes zu erreichen und so Derivate von **3** zu erhalten (Gl. (3)).

Wird **4** in einem Methylendichlorid-Ammoniak-Gemisch mit der äquimolaren Menge Kalium *tert*-Butylat versetzt, so laufen zwei Reaktionen nebeneinander ab: Ammoniak dealkyliert **4**; es entsteht 3-Pyridincarbonitril (**5**) und primäres Amin. Letzteres kann dann unter Baseeinwirkung, wie in Gl. (3) gezeigt, in den Pyridiniumring zu **8** eingelagert werden, und unter Ringöffnung und neuerlichem Ringschluß entsteht **7**. **6** bildet sich entsprechend in der Umsetzung von **4** mit Ammoniak.

R = CH₂-C₆H₃Cl₂(2.6), R' = CH₂-C₆H₃Cl₂(2.6), H.

Die in Gl. (3) beschriebene Reaktion wurde in gesonderten Versuchen überprüft und lieferte bei Einsatz von 2.6-Dichlorbenzylamin in bis zu 25-proz. Ausbeute **7**. Wird ein sekundäres Amin, z. B. Morphinol unter den gleichen Bedingungen mit **4** umgesetzt, so entsteht das Einlagerungsprodukt **9** mit 1.6-Dihydropyridinstruktur. Es ist dies ein Hinweis auf die Existenz des in Gl. (3) postulierten Zwischenproduktes **8**.

Die Struktur aller neuen Produkte wurde jeweils durch Elementaranalyse, Molmasse, UV- und ¹H-NMR-Spektren gesichert.

Experimenteller Teil

Vorbemerkung: Die chromatographische Trennung wurde jeweils an einer Kieselgelsäule (3 × 30 cm, Kieselgel 60 Macherey, Nagel & Co., 0,063–0,2 mm) mit Acetonitril als Elutionsmittel durchgeführt, und die angegebenen R_f-Werte der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel 60 (Merck), 0,25 mm Schichtdicke, ermittelt.

3-(Aminoiminomethyl)-1-ethyl-pyridiniumiodid-hydroiodid (**2a-diiodid**)

5 g (32 mmol) Nikotinamidin-hydrochlorid [12] und 4,95 g (32 mmol) Iodethan wurden in 40 ml

Sulfolan bei Raumtemperatur 4 Tage gerührt und dann das Sulfolan im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand liefert, nach Lösen in 50 ml Aceton, 2 g (16%) **2a**-diiodid. Schmp. 181–182 °C (Aceton). Auf Zusatz von 600 mg Kaliumiodid, gelöst in 10 ml Aceton, läßt sich eine zweite Fraktion an **2a**-diiodid erhalten: 800 mg.

90 MHz-¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 1,62 (t, *J* = 5 Hz; 3 H, CH₃), 4,77 (q, *J* = 5 Hz; 2 H, CH₂), 8,46 (dd, *J* = 4,5 Hz, *J* = 6 Hz; 1 H, 5-H), 9,0 (d, *J* = 6 Hz; 1 H, 4-H), 9,62 (d, *J* = 4,5 Hz; 1 H, 6-H), 9,73 (s; 1 H, 2-H), *ca.* 9,7 (s; 4 H, NH₂, NH₂; mit D₂O austauschbar).

C₈H₁₃I₂N₂ (405,0)

Ber.	C 23,72	H 3,24	N 10,38	I 62,67,
Gef.	C 23,87	H 3,30	N 10,36	I 62,59.

3-(Aminoiminomethyl)-1-ethyl-pyridiniumchloridhydrochlorid (2a-dichlorid)

1 g (2,5 mmol) **2a**-diiodid wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 0,5 g (3,5 mmol) frisch gefälltem Silberchlorid, suspendiert in 30 ml Wasser, 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren des Silberhalogenids und Eindampfen der wäßrigen Phase bis zur Trockne, wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 750 mg (93%). Schmp. 218 °C (Zers.).

C₈H₁₃Cl₂N₃ (222,1)

Ber.	C 43,26	H 5,89	Cl 31,93	N 18,92,
Gef.	C 43,32	H 5,93	Cl 31,70	N 18,77.

3-(Aminoiminomethyl)-1-benzylpyridiniumchloridhydrochlorid (2b)

7 g (45 mmol) Nikotinsäureamidinhydrochlorid [12] und 5,6 g (45 mmol) Benzylchlorid wurden in 100 ml absol. Acetonitril unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Tage auf 70 °C erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach Abkühlen abgesaugt, in 120 ml heißem Isopropanol gelöst und von *ca.* 400 mg unlöslichen Anteilen abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierten 8,5 g (67%) **2b**. Schmp. 178–180 °C (Isopropanol). – 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 5,04 (s; 2 H, N-CH₂), 6,67 (m; 5 H, Arom.-H), 7,43 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 4 Hz; 1 H, 5-H), 8,20 (d, *J* = 4 Hz; 1 H, 4-H), 8,53 (d, *J* = 4 Hz; 1 H, 6-H), 9,03 (s; 1 H, 2-H), 9,2 und 9,53 (jeweils: s; 2 H, NH₂, mit D₂O austauschbar).

C₁₃H₁₅Cl₂N₃ · 0,5 H₂O (293,2)

Ber.	C 53,25	H 5,50	Cl 24,19	N 14,33,
Gef.	C 53,60	H 5,25	Cl 24,04	N 14,18.

Bestimmung der pK_s-Werte von 1 und 2b

Die Bestimmung der pK_s-Werte erfolgte nach der Methode von Albert und Serjeant [4]. Jeweils 1 mmol **1** bzw. **2b** wurden in destilliertem, carbonatfreiem Wasser gelöst und mit 20 ml 0,1 N Natronlauge in 1 ml-Teilschritten versetzt, und jeweils der pH-Wert mittels einer Glaselektrode gemessen.

2 (gemittelte Werte): pK_{s(1)} 8,5, pK_{s(2)} 12,0. **1** (gemittelte Werte): pK_{s(Pyridinhydrochlorid)} 2,7, pK_{s(Amidinhydrochlorid)} 10,4.

3-(Aminoiminomethyl)-1-(2,6-dichlorbenzyl)-pyridiniumchloridhydrochlorid (2c)

0,5 g (3,2 mmol) Nikotinsäureamidinhydrochlorid [12] und 0,92 g (4,7 mmol) 2,6-Dichlorbenzylidiodid wurden in 20 ml Sulfolan 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 100 ml Essigester versetzt. Bei –20 °C kristallisierte ein Salz, das Chlorid und Iodidionen enthielt. Nach Halogenaustausch mit frisch gefälltem Silberchlorid (vgl. **2a**-dichlorid) und Umkristallisation aus Ethanol resultierten 0,25 g (22%) **2c**. Schmp. 202–204 °C (Ethanol). – 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆): δ = 6,2 (s; 2 H, CH₂), 7,63 (s; 3 H, Arom.-H), 8,3 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 4,5 Hz; 1 H, 5-H), 9,13 (d, *J* = 4 Hz; 1 H, 4-H), 9,20 (d, *J* = 4,5 Hz; 1 H, 6-H), 9,67 (s; 1 H, 2-H), 10,2 (s; 4 H, NH₂, NH₂, mit D₂O austauschbar).

C₁₃H₁₃Cl₄N₃ (353,1)

Ber.	C 44,22	H 3,71	Cl 40,17	N 11,90,
Gef.	C 43,88	H 3,55	Cl 39,99	N 11,89.

Darstellung von 2-Amino-3-pyridincarbaldehyd (3) aus 2

1 g (3,5 mmol) **2b** wurden zusammen mit 1,1 g (3,5 mmol) Ba(OH)₂ · 8 H₂O in 100 ml CH₂Cl₂ suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Abfiltrieren der Festprodukte und Abdampfen des CH₂Cl₂ erfolgte die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Chromatographie an Kieselgel mit Acetonitril als Laufmittel. Die Substanz mit *R_f* = 0,5 wurde isoliert und durch Sublimation nochmals gereinigt. Ausbeute 0,3 g (70%). Schmp. 99,5 °C (sublimiert); Literaturwert [6]: 98 °C. – 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 6,7 (dd, *J* = 3,5 Hz, *J* = 5,3 Hz; 1 H, 5-H), 7,03 (s; 2 H, NH₂), 7,8 (dd, *J* = 1,8 Hz, *J* = 5,3 Hz; 1 H, 4-H), 8,27 (dd, *J* = 1,8 Hz, *J* = 3,5 Hz; 1 H, 6-H), 9,89 (s; 1 H, CHO).

C₆H₆N₂O (122,1)

Ber.	C 59,01	H 4,95	N 22,94,
Gef.	C 59,00	H 4,78	N 22,68.

Nach dieser Vorschrift lassen sich auch **2a** und **2c** umsetzen. Ausbeuten *ca.* 70% an **3**.

(2-Amino-3-pyridyl)-N-benzylcarbaldimin (6b)

1,95 g (50 mmol) Natriumamid (oder: 0,17 g (15 mmol) Kalium *tert*-Butylat) wurden bei –40 °C unter Feuchtigkeitsausschluß in 150 ml absol. CH₂Cl₂ und 25 ml getrocknetem NH₃ unter Rühren suspendiert und dann 3 g (13 mmol) 3-Cyan-1-benzylpyridiniumchlorid (**4b**) [14] hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 90 h nachgerührt, dann vom Niederschlag abfiltriert, das CH₂Cl₂ abdestilliert und

der verbleibende Rückstand chromatographisch an Kieselgel mit Acetonitril getrennt. Das blau fluoreszierende Produkt ($R_f = 0,4$) läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Ausbeute 950 mg (36%). Schmp. 106–107 °C (Methanol). – UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (lg ϵ): 262 (3,4), 338 nm (3,6). – 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 4,77$ (s; 2H, CH_2), 6,57 (dd, $J = 5$ Hz, $J = 7,5$ Hz; 1H, 5-H), 7,2 (s; 2H, NH_2), 7,28 (s; 5H, Arom.-H), 7,43 (dd, $J = 1,8$ Hz, $J = 7,5$ Hz; 1H, 4-H), 8,02 (dd, $J = 1,8$ Hz, $J = 5$ Hz; 1H, 6-H), 8,3 (s; 1H, Aldimin-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (211,3)

Ber. C 73,90 H 6,20 N 19,89,

Gef. C 73,90 H 6,06 N 20,14.

Molmasse 217

(dampfdruckosmetrisch in CH_2Cl_2).

Aus den bei der Säulenchromatographie anfallenden Fraktionen mit $R_f > 0,4$ läßt sich nach Abdampfen des Lösungsmittels durch Sublimation 3-Pyridincarbonitril erhalten. Ausbeute 150 mg (11%). – Der als Nebenprodukt immer entstehende 2-Amino-3-pyridincarbonitril (3, R_f ca. 0,4) läßt sich aus den Kristallisationsmutterlaugen von 6b nach Abdunsten des Methanols durch Sublimation isolieren. Ausbeute 50 mg (3%). – Nach dieser Vorschrift resultierte bei Umsatz von 4c mit Kalium *tert*-Butylat in Gegenwart von NH_3 : 3-Pyridincarbonitril (10%), 6c (40%) und 7 (5%).

(2-Amino-3-pyridyl)-*N*-(2,6-dichlorbenzyl)-carbaldimin (6c)

a) 1 g (3,3 mmol) 3-Cyan-1-(2,6-dichlorbenzyl)-pyridiniumchlorid [13] wurde in 150 ml absol. CH_2Cl_2 suspendiert und nach Sättigen des CH_2Cl_2 mit trockenem NH_3 bei Raumtemperatur mit 0,38 g (3,4 mmol) Kalium *tert*-Butylat versetzt und 24 h nachgerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Abdampfen des Lösungsmittels erfolgte die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Acetonitril. Die Substanz mit $R_f = 0,4$ wurde aufgefangen. Ausbeute 0,3 g (32%). Schmp. 132–134 °C (Acetonitril). – UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (lg ϵ): 262 (3,4), 338 nm (3,6). – 90 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5,04$ (s; 2H, CH_2), 6,57 (dd, $J = 3,7$ Hz, $J = 5$ Hz; 1H, 5-H), 7,25 (m; 5H, Arom.-H, NH_2), 7,44 (dd, $J = 1,5$ Hz, $J = 5$ Hz; 1H, 4-H), 8,03 (dd, $J = 1,5$ Hz, $J = 3,7$ Hz; 1H, 6-H), 8,36 (s; 1H, Aldimin-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3$ (280,2)

Ber. C 55,73 H 3,96 Cl 25,31 N 15,00,

Gef. C 55,33 H 3,96 Cl 25,38 N 14,99.

Molmasse 252

(dampfdruckosmetrisch in CH_2Cl_2).

b) In Abwandlung dieser Vorschrift wurde als Base 1,05 g (3,3 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Ausbeute 0,2 g (22%) 6c.

c) 3,4 g (0,2 mol) NH_3 in 150 ml Isopropanol zusammen mit 1 g (3,3 mmol) 3-Cyan-1-(2,6-di-

chlorbenzyl)-pyridiniumchlorid [13] gelöst, ergab auf Zusatz von 1,05 g (3,3 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 0,2 g (22%) 6c.

2.6-Dichlorbenzylamin-hydrochlorid

12 g (65 mmol) Phthalimid-kalium, gelöst in 150 ml absol. Ethanol wurden 9 h mit 13 g (66 mmol) 2,6-Dichlorbenzylchlorid unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Absaugen des Niederschlags wurde das Ethanol abgedampft und der verbleibende Rückstand, wie auch der abgesaugte Niederschlag, gut mit Ether gewaschen und in die vereinigten Etherextrakte – nach Trocknen über Natriumsulfat – HCl -Gas eingeleitet. Das kristallisierende Hydrochlorid läßt sich durch Sublimation reinigen. Ausbeute 6 g (43%). Schmp. 208–209 °C (sublimiert).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}$ (212,5)

Ber. C 39,56 H 3,79 N 6,59 Cl (ionogen) 16,68,

Gef. C 39,21 H 3,85 N 6,62 Cl (ionogen) 16,45.

1-*N*-Bis(2,6-dichlorbenzyl)-(2-imino-1,2-dihydro-3-pyridyl)-carbaldimin (7)

0,5 g (2,35 mmol) 2,6-Dichlorbenzylamin-hydrochlorid und 0,75 g (2,5 mmol) 3-Cyan-1-(2,6-dichlorbenzyl)-pyridiniumchlorid [13] werden in 150 ml absol. CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0,55 g (5 mmol) Kalium *tert*-Butylat versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Niederschlag abfiltriert, das CH_2Cl_2 abgedunstet und der Rückstand aus absol. Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 250 mg (25%) Schmp. 152–154 °C (Acetonitril). – $R_f = 0,3$ (Al_2O_3 bas./Acetonitril). – UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (lg ϵ): 250 S (3,4), 400 nm (3,7). – 90 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5,06$ und 5,35 (jeweils: s; 2H, CH_2), 5,71 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 4$ Hz; 1H, 5-H), 6,58 (dd, $J = 1,5$ Hz, $J = 4$ Hz; 1H, 4-H), 7,0 (dd, $J = 1,5$ Hz, $J = 4$ Hz; 1H, 6-H), 7,34 (m; 7H, Arom.-H, NH), 8,25 (s; 1H, Aldimin-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_3$ (439,2)

Ber. C 54,69 H 3,44 Cl 32,29 N 9,56,

Gef. C 54,89 H 3,44 Cl 31,90 N 9,60.

Molmasse 400

(dampfdruckosmetrisch in CH_2Cl_2).

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-6-(*N*-morpholyl)-1,6-dihydro-3-pyridylcarbonitril (9)

0,44 g (5 mmol) Morpholin werden zusammen mit 0,56 g (5 mmol) Kalium *tert*-Butylat in absol. Methylendichlorid bei Raumtemperatur suspendiert und anschließend mit 1,5 g (5 mmol) 3-Cyan-1-(2,6-dichlorbenzyl)-pyridiniumchlorid [13] versetzt und 3 Tage nachgerührt. Nach Abfiltrieren von ungelösten Anteilen und Abdunsten des Methylendichlorids wurde zunächst an Cellulose (mikrokristallin, AVICEL, Machery, Nagel & Co.) mit CH_2Cl_2 chromatographiert und die Zone mit $R_f > 0,9$ anschließend an basischem Aluminiumoxid

(Aktivität 0, Woelm) mit Acetonitril chromatographisch gereinigt. Aus der ersten Fraktion kristallisierte **9**. Schmp. 108 °C. IR (KBr): 2220 cm⁻¹ (CN). – UV (CH₂Cl₂) λ_{max} (lg ε): 258 (3,5), 316 (3,6), 370 nm (3,1). – 90 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,5 (m; 4H, CH₂N-CH₂), 3,54 (m; 4H, CH₂O-CH₂), 5,26 (s; 2H, N-CH₂), 4,9 (d, *J* = 3 Hz; 1H, 6-H),

5,1 (dd, *J* = 3 Hz, *J* = 6,5 Hz; 1H, 5-H), 6,22 (d, *J* = 6,5 Hz; 1H, 4-H), 7,04 (s; 1H, 2-H), 7,4 (m; 3H, Arom.-H).

C₁₇H₁₇Cl₂N₃O (350,2)

Ber.	C 58,29	H 4,89	Cl 20,25	N 12,00,
Gef.	C 58,00	H 4,73	Cl 20,69	N 11,97.

-
- [1] 8. Mitteilung: W.-H. Gündel und W. Kramer, Chem. Ber. **111**, 2594 (1978).
[2] W.-H. Gündel, Z. Naturforsch. **28b**, 471 (1973).
[3] W.-H. Gündel, B. Buecher und I. Hagedorn, Z. Naturforsch. **29b**, 556 (1974).
[4] A. Albert und E. P. Serjeant, The Determination of Ionisation Constants, Chapman and Hall Ltd, London 1971.
[5] R. B. Martin und J. G. Hull, J. Biol. Chem. **239**, 1237 (1964).
[6] A. Albert und F. Reich, J. Chem. Soc. **1960**, 1370.
[7] T. G. Majewicz und P. Caluwe, J. Org. Chem. **39**, 720 (1974).
[8] P. G. Gassman und C. T. Huang, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 685.
[9] J. Schneckenburger und D. Heber, Tetrahedron **30**, 4055 (1974).
[10] H. Möhrle und H. Weber, Chem. Ber. **104**, 1478 (1971).
[11] H. Henecka und P. Kurtz, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Auflage, Bd. VIII, 3, S. 702, Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
[12] H. J. Barber und R. Slack, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1607 (1944).
[13] W.-H. Gündel, Z. Naturforsch. **31b**, 807 (1976).
[14] J. W. Verhoeven, J. P. Dirks und Th. J. De Boer, Tetrahedron Lett. **1966**, 4399.