

Forschung, Wissenschaft



7. Internationales Farbensymposium

Interlaken, 24. bis 27. September 1979

Im vorliegenden Heft wird mit dem Abdruck der drei Vorträge von *K. Gewalt*, *J. Holm* und *J. Rochlitz* die Berichterstattung über das 7. Internationale Farbensymposium, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, beendet. Für die vorausgegangenen Publikationen siehe *CHIMIA* 33 (1979) 429, 34 (1980) 1 und 12, sowie 34 (1980) 47.

Neuere heterocyclische Zwischenprodukte für die Azokupplung durch Cyclisierung von Nitrilen*

Karl Gewalt**

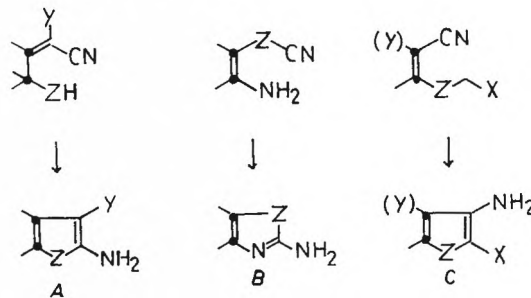
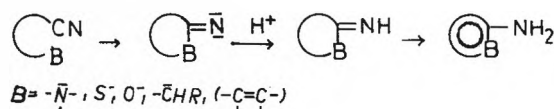
Technische Universität Dresden, DDR

Abstract

Two types of syntheses of heteroaromatic amines by cyclization of nitriles are described. It is dealt with the cyclization of nitriles by elemental sulphur yielding thiophenes and thiazoles and with some reactions of the resulting 2-amino-thiophene-3-carboxylic acid derivatives available from cyanoacetic acid derivatives, sulphur, and carbonyl compounds. Further a survey is given about syntheses with the last step being the THORPE-cyclization. Thus the syntheses of the following heterocyclic systems are possible: 3-aminothiophenes and -pyrroles, aminothienothiophenes, -isothiazoles, -pyrazoles, -pyridines, -pyrimidines, -pyrazines, -thianaphthenes, -thiachromones, 3-aminothianaphthenes and -indoles, 4-amino-thiazoles, -isothiazoles, -isoxazoles, -imidazoles and -pyrazoles, 3-amino-benzofuranes and -furopyridines, 2-amino-indolizines.

1. Einleitung

Synthesen von heteroaromatischen Aminen, bei denen der letzte Schritt eine intramolekulare nucleophile Addition an die Nitrilgruppe darstellt, sind in zahlreichen Varianten bekannt. Gemeinsam ist allen, dass eine Base (Aminstickstoff, Anion, Carbanion, π -Elektronenpaar) die Nitrilgruppe angreift und das entstehende Imin nicht nur eine Enaminstruktur, sondern sofort ein aromatisches System ausbildet [1]. Die Cyclisierungen, die zu diazotierbaren Verbindungen führen, lassen sich



* C, N Z = O, S, NR X, Y = Akzeptorgruppe

grob in die Typen A, B und C einteilen. Ausgangsprodukte sind oft methylenaktive Nitrile (YCH_2CN : Cyanoessigsäurederivate, Cyanmethyl-ketone, Benzylcyanide, z. T. auch Cyanmethyl-heteroaromaten und -sulfone), weil diese leicht Kondensations- und Additionsreaktionen eingehen und eine glatt verlaufende Cyclisierung oft an das Vorhandensein einer Akzeptorgruppe Y geknüpft ist, sofern nicht kondensierte Produkte das Ziel sind. Cyanamid vermag in einigen Synthesen die methylenaktiven Nitrile zu vertreten.

Der folgende Beitrag, dem eine Orientierung am Syntheseweg und nicht am Heterocyclentyp zu Grunde liegt, befasst sich zunächst mit einer Variante des Typs

* Vortrag, gehalten auf dem 7. Farbensymposium, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 24.-27. September 1979 in Interlaken (Schweiz).

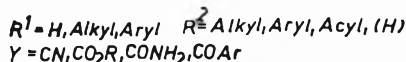
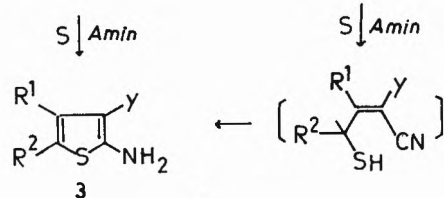
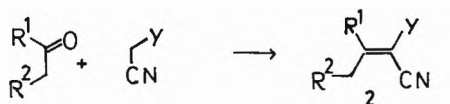
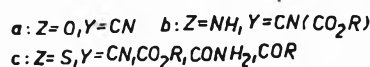
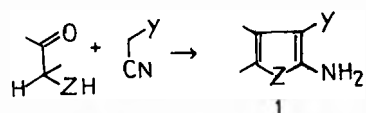
** Doz. Dr. K. Gewalt, Sektion Chemie der Technischen Universität, Mommsenstrasse 13, DDR-8027 Dresden.

A, dem Einbau von Schwefel in spezielle (Yliden-) Nitrile und einigen, sich daraus ableitenden Verbindungen. Danach werden die Möglichkeiten behandelt, die der Typ C, die «Thorpe-Ziegler-Cyclisierung» [2], für Aminoheterocyclensynthesen bietet.

2. Cyclisierung von Nitrilen mit Schwefel

2.1. Synthesen

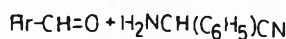
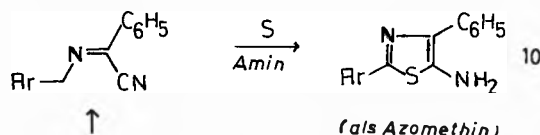
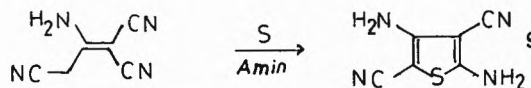
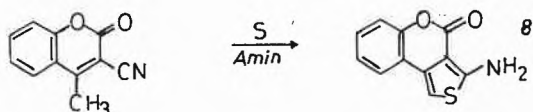
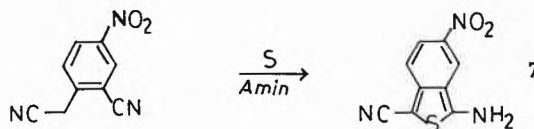
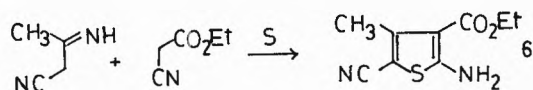
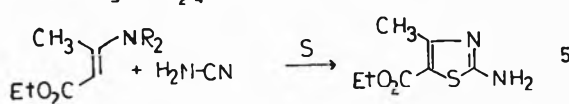
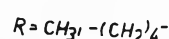
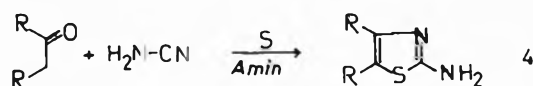
Von den einfachen Synthesen für 2-Aminofurane 1a [3], -pyrrolen 1b [4] und -thiophenen 1c (50–85%) [5], ausgehend von α -Oxo-olen, -aminen, -thiolen und methylenaktiven Nitrilen ist nur die letztere genügend variabel. Die Darstellung der genannten Carbonylkomponenten ist aber aufwendig, obgleich auch deren analoge Umsetzung mit Cyanamid bekannt ist [6].



(Für N-subst. Pyrrole 1b ist der Zugang inzwischen vereinfacht worden [7]). Die Synthese der Thiophene vom Typ 1c kann wesentlich vereinfacht werden, indem die erforderlichen Thiole durch Carbonylverbindungen und elementaren Schwefel ersetzt werden. Aldehyde (ausser Acetaldehyd), Ketone, sowie β -Dicarbonylverbindungen reagieren basekatalysiert bei 20–80°C mit Schwefel und methylenaktiven Nitrilen zu den substituierten 2-Amino-thiophenen 3 (60–90%) [8, 9]. Intermediäre sind sehr wahrscheinlich die Yliden-nitrile 2, die man auch gesondert in die Reaktion einsetzen kann. Notwendig wird dies aber nur für Arylketone, weil diese nicht direkt reagieren. Durch entsprechende Auswahl der Komponenten ist so eine grosse Anzahl von 3-elektronenakzeptor-substituierten 2-Aminothiophenen, insbesondere 2-Amino-thiophen-3-carbonsäurederivate, einfach zugänglich.

Das Syntheseprinzip, die intramolekulare Verknüpfung einer vinylogenen Methylen- mit einer Nitrilgruppe über Schwefel ist in begrenztem Umfang verallgemeinerungsfähig. Zunächst lässt sich Cyanamid mit einigen

Ketonen und Schwefel direkt zu 2-Aminothiazolen 4 umsetzen (52%) [10]. Enamine reagieren ganz allgemein mit Cyanamid und Schwefel, z.B. entsteht mit β -Dimethylaminocrotonester der 2-Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäureester 5 (55%) [11]. Obgleich die Carbonylkomponenten auch in der Thiophensynthese durch deren reaktivere Enamine ersetzt werden können, ergibt sich daraus ein Vorteil nur in speziellen Fällen, z.B. für die Darstellung von 2-Amino-4,5-diphenylthiophen-3-carbonsäureester [8]. Ein bemerkenswertes Beispiel ist jedoch die Reaktion von β -Aminocarbonsäurenitril (Acetonitril dimer) mit Schwefel und Cyanessigester zum Thiophen 6 (65%) [12].



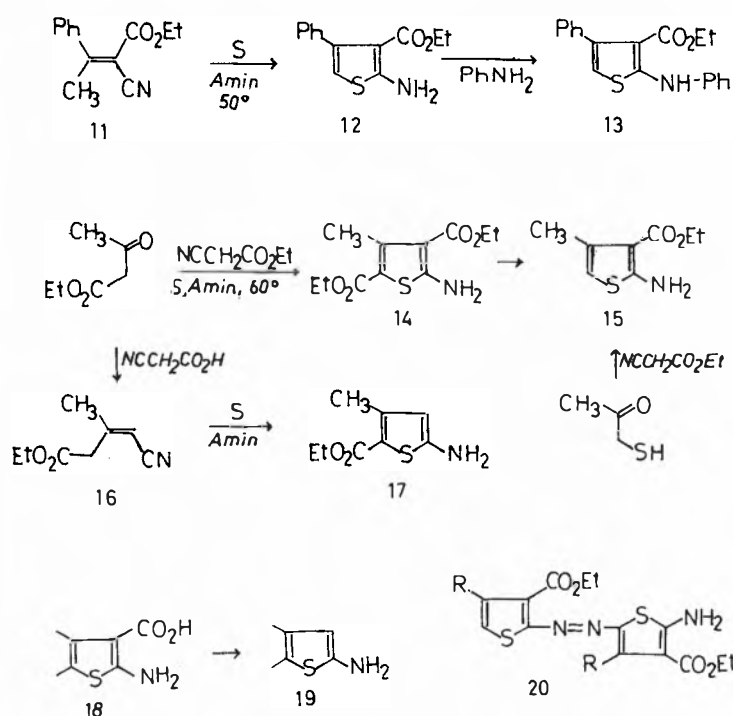
(als Azomethin)

4-Nitro-2-cyanbenzylcyanid reagiert mit Schwefel basekatalysiert zum push-pull-stabilisierten 1-Amino-3-cyan-7-nitrobenzo[c]thiophen 7 [13]; (die daraus hergestellten Dispersionsfarbstoffe besaßen aber ein schlechtes Ziehvermögen [13]). Das aus O-Hydroxybenzophenon und Cyanessigester erhaltliche 4-Methyl-3-cyanocumarin cyclisiert mit Schwefel zum 3-Aminothiophen-

[3,4-c]cumarin 8 (70%) [14]. Dimeres Malonitril setzt sich mit Schwefel in Gegenwart von Basen glatt zum 2,4-Diamino-3,5-dicyanthiophen 9 (85%) um [15]. Schliesslich reagieren auch aromatische Aldehyde mit α -Aminobenzylcyanid und Schwefel zu den disubstituierten 5-Aminothiolen 10. Allerdings fallen diese als Azomethine des jeweils eingesetzten Aldehyds an (60–75%) und müssen gesondert zum freien Amin hydrolysiert werden [16].

2.2 Reaktionen mit 2-Aminothiophen-3-carbonsäurederivaten

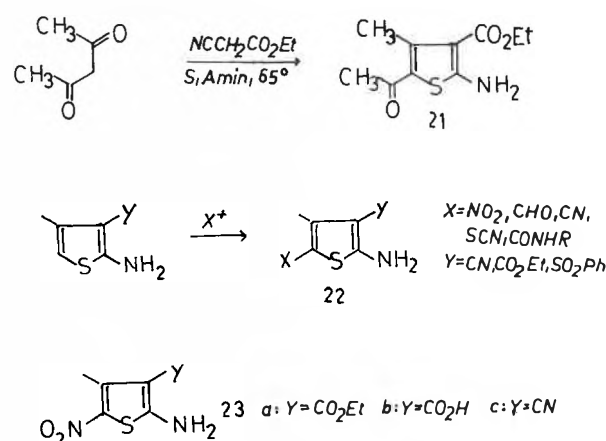
2-Aminothiophene mit freier 5-Stellung sind bereits als Kupplungskomponenten benutzt worden [17]. Zu ihnen gelangt man z. B. durch Schwefelung des Ylidenitrils 11, im resultierenden Thiophen 12 (70%) kann ausserdem die Aminogruppe gegen Anilin ausgetauscht werden (13, 73%) [18]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Mercaptoacetone (dimer) mit Nitrilen (vgl. 1c), z. B. zum Thiophen 15 (72%). Letzteres ist auch über den Thiophendicarbonsäureester 14 zugänglich [19], der selbst aus Schwefel, Cyan- und Acet-essigsäureester (vgl. 3) hergestellt wird (75%) [20].



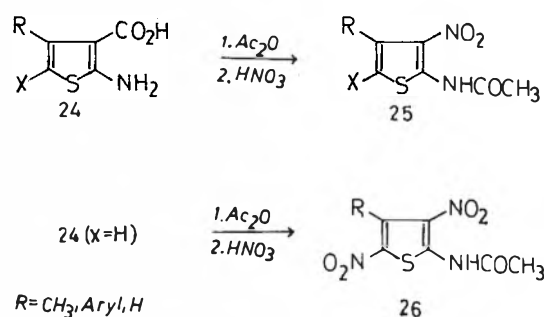
2-Aminothiophene mit kupplungsfähiger 3-Position können einmal «direkt» dargestellt werden: Das subst. Crotonsäurenitril 16 [21] reagiert mit Schwefel zum Aminothiophen 17 (68%) [22]. (Die sonst in der 3-Stellung notwendige Akzeptorgruppe ist hier in die 5-Position verlagert worden). Zum anderen ist auch der Weg über die freien Säuren 18 zu 19 gangbar, allerdings sind nur die aryl- bzw. akzeptorsubstituierten Derivate 19 über längere Zeit stabil [22, 23]. Die Verbindungen vom Typ 12 und 15 liefern bei der Diazo-

tierung die definierten Kupplungsprodukte 20 (75%) [18].

Als Diazokomponenten sind zunächst 3,5-akzeptorsubstituierte 2-Aminothiophene herangezogen worden (offenbar in Anlehnung an das bekannte 2-Amino-3-nitro-4-acetylthiophen [24]). Dafür ist in einfachen Fällen ein «Direktzugang» möglich, z. B. für die Verbindungen 6, 14 und 21 sowie aus der Reaktion von anderen Acetessigsäurederivaten mit Nitrilen und Schwefel [25]. (Eine 3-Carbamidogruppe lässt sich auch nachträglich in die Nitrilgruppe umwandeln [26]). Sonst werden Thiophene mit freier 5-Stellung leicht elektrophil zu den Produkten 22 substituiert, wobei die Aminogruppe meist geschützt werden muss [18, 25]. Von einigen Aminen 21 sind bereits Azofarbstoffe hergestellt worden [27], speziell aber von den Nitroderivaten 23a [28, 29a], 23b [29b] und 23c [30].

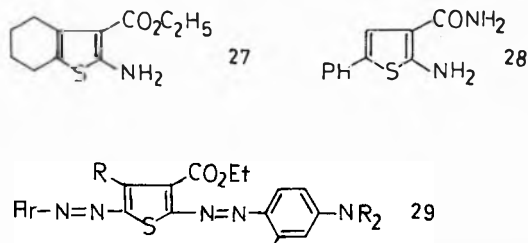


2-Amino-3-nitrothiophenderivate 25 und daraus hergestellte Dispersionsfarbstoffe [31, 32, 33] sind durch Nitrierung der acetylierten Carbonsäuren 24 darstellbar, wobei X ein beliebiger Substituent (meist Akzeptorgruppe) sein kann und 24 aus den entsprechenden Estern gewonnen wird (vgl. 18).

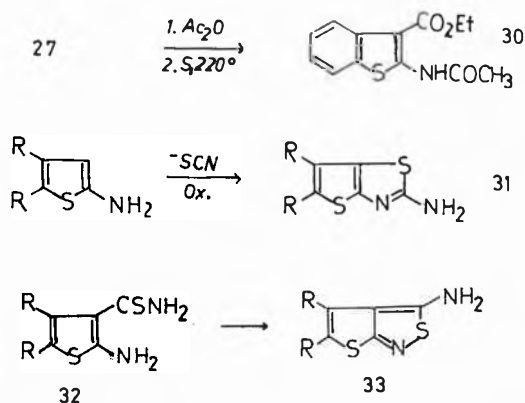


2-Amino-3,5-dinitrothiophene 26 können in einer Nitrierungsstufe hergestellt werden, indem die Acetyl-derivate von Carbonsäuren 24 mit freier 5-Stellung nitriert werden [33], die Produkte wurden bereits zu Dispersionsfarbstoffen umgesetzt [34]. (So wird auch ein mehrstufiger Weg zur Darstellung des unsubstituierten 2-Amino-3,5-dinitrothiophens 26, R=H, aus-

gehend vom dimeren Mercaptoacetaldehyd und Cyanessigsäure beschrieben [35]). Inzwischen sind aber auch Dispersionsazofarbstoffe hergestellt worden, die sich von den Thiophenen 27 [36] und 28 [37], wie sie direkt aus der Synthese gewonnen werden, ableiten. (27: Cyclohexanon, S, Cyanessigeste, 28: technischer Phenylacetaldehyd, S, Cyanacetamid). Disazofarbstoffe vom Typ 29 [18, 38] erhält man, wenn zunächst auf



die freie 5-Stellung von 2-Aminothiophen-3-carbonsäureestern (z. B. auf 12 bzw. 15) gekuppelt wird. Schliesslich ist auch der Aufbau von kondensierten Thiophenen aus 3 möglich. Das acetylierte Amino thiophen 27 wird von Schwefel glatt zum substituierten 2-Aminobenzo[b]thiophen 30 (90%) dehydriert [39]. 2-Aminothiophene mit freier 3-Position (vgl. 17, 19)



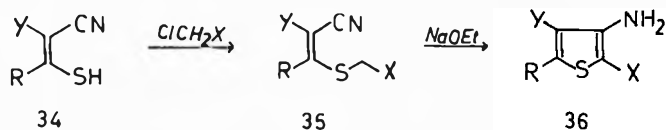
liefern bei der oxydativen Rhodanierung die 2-Amino-thieno[2,3-d]thiazole 31 (50–80%) [22]. Durch Oxidation von 2-Aminothiophen-3-carbonsäurethioamide 32 entstehen die 3-Aminothieno[2,3-c]isothiazole 33 (80%) [22, 40]. Von den Aminen 31 abgeleitete Dispersionsfarbstoffe sind bereits beschrieben worden [41, 42], ebenso kationische Farbstoffe mit 33 als Diazo-komponente [43].

3. Heteroaromatische Amine durch Thorpe-Cyclisierung

3.1. Alkylierung von subst. β -Mercaptoacrylnitrilen und *o*-Mercaptonitrilen

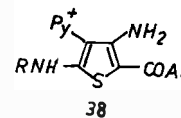
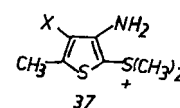
Von *Fiessmann* wird 1959 die *Thorpe-Ziegler*-Cyclisierung [2] für eine 3-Aminothiophensynthese benutzt, die auf der Umsetzung von α - β -Dichlornitrilen mit Thioglykolsäureester beruht [44]. *Gompper* zeigt wenig später, dass die Cyanketenmercaptale 35a ($Y = X$), die aus methylenaktiven Nitrilen, CS_2 und α -Halogen-carbonylverbindungen ($ClCH_2X$) entstehen, basekataly-

siert zu 3-Aminothiophenen 36a cyclisieren [45]. Dieses Syntheseprinzip ist in der Folgezeit verallgemeinert und oft angewandt worden. So ist z. B. 36b über eine Cyanethylierung erhältlich [46]. Mit Phenylsulfonylacetonitril bilden sich analog zu 36a über 35c die 4-Benzolsulfonylthiophene 36c [47a] und mit 4-Phenylthiazolyl-2-acetonitril das entsprechende substituierte 36 ($Y = 2$ -Thiazolyl-) [47b]. Durch Thioacylierung von Cyanessigsäurederivaten entstehen die Thiolate 34d, aus denen über 35d die 5-Alkyl- und



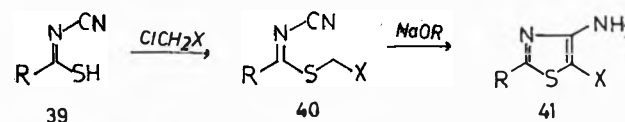
$X = CN, CO_2R, CONH_2, C_6H_4NO_2, (NO_2)$

34–36	R	Y
a	XCH_2S	$CN, CO_2R, CONH_2, COR$
b	$NCCH_2CH_2S$	CO_2Et
c	CH_3S, XCH_2S	SO_2Ph
d	Alkyl, Aryl	CN, CO_2Et
e	$ArNH, AlkNH$	$CN, CO_2Et, CONH_2, COR$



Arylthiophene 36d zugänglich sind [48]. Über 34d gelangt man auch zu den Sulfoniumsalzen 37 [50] (Alkylierung mit Chlormethyl-methylsulfid, Methylierung, Ringschluss). Die Addition von Isothiocyanaten führt in bekannter Weise zu 34e, dessen Alkylierung mit den Halogenverbindungen $ClCH_2X$ in einer Stufe die subst. 2,5-Diamino-thiophene 36e (65–85%) liefert [28, 51, 52]. Ausgehend von N-Cyanmethylpyridiniumchlorid werden so auch die N-(Thienyl-4)-pyridiniumsalze 38 hergestellt [53]. (Über die Diazotierbarkeit von 37 und 38 ist allerdings nichts bekannt).

Die Nitrile XCH_2CN sind z. T. durch Cyanamid ersetzbar. Das nach der Addition von CS_2 an Cyanamid (oder aus Xanthanwasserstoff) erhältliche Salz der N-Cyan-dithiocarbonimidsäure 39a ($R = SH$) liefert nach 2facher S-Alkylierung mit $ClCH_2X$ in einer Stufe die 2-Alkylthio-4-aminothiazole 41a (60–90%) [54]. Das Dithiolat 39 ($R = SH$) kann auch stufenweise alkyliert werden. Mit Dimethylsulfat entsteht 39b, das

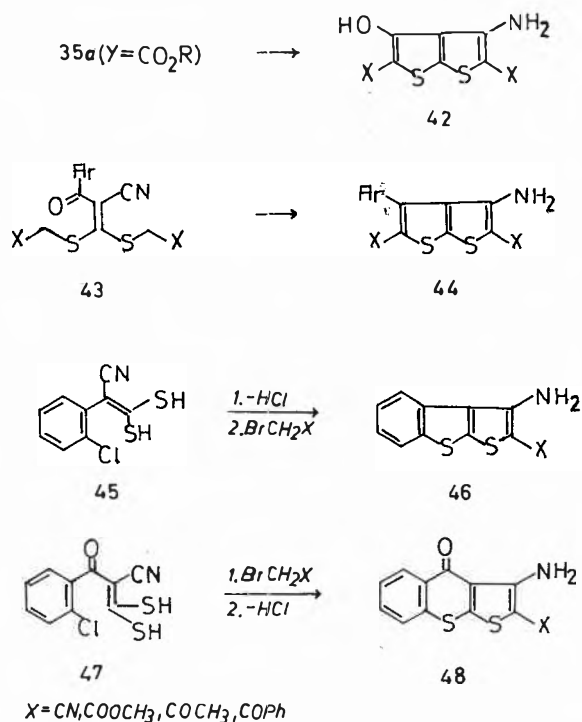


39–41	R	X =
a	XCH_2S	$CN, CO_2R, CONH_2, COR$
b	CH_3S	
c	$ArNH, AlkNH$	
d	CH_3, CH_3O, Ph	

in ein oder 2 Stufen über 40b mit Halogenverbindungen XCH_2Cl zum Thiazol 41b reagiert (60–86%)

[55, 56]. Die durch Addition von Isothiocyanaten an Cyanamid leicht erhältlichen Cyanimido-thiocarbamate 39c, deren Isolierung nicht notwendig ist, lassen sich in einer Stufe mit Halogenverbindungen ClCH_2X in die substituierten 2,4-Diamino-thiazole 41c überführen (70–90%) [54]. Analog zu 36d wird 41d durch Thioacylierung von Cyanamid mit Dithio- und Thionestern hergestellt und mit ClCH_2X in 2 Stufen zu den 2-Alkyl oder 2-Alkoxy-4-aminothiazolen 41d umgesetzt (50–73%) [57]. Die Aminothiazole 36a wurden inzwischen zur Synthese von Dispersionsfarbstoffen herangezogen [58].

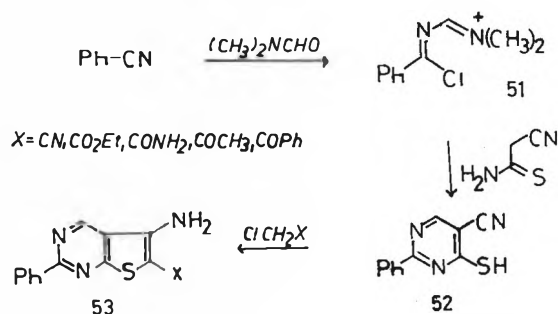
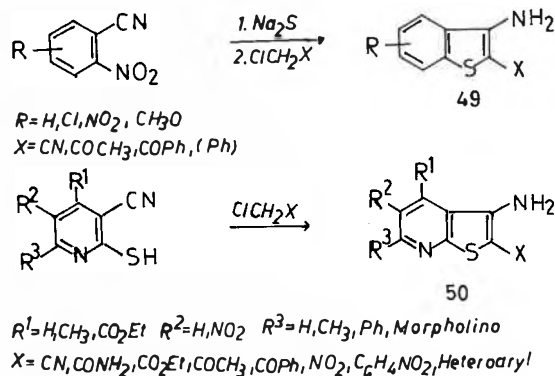
Das Syntheseprinzip lässt sich auch zum Aufbau von 4,5-kondensierten 3-Aminothiophenen heranziehen. Über die Thiophene 36a sind bereits von Gompper [2, 45] 3,4-Diamino- und 3-Amino-4-hydroxythieno[2,3-b]thiophene 42 hergestellt worden. (Die nach dem gleichen Prinzip an dem 1,2-Dicyanethen-1,2-dithiolat hergestellten 3,6-Diaminothieno[3,2-b]thiophene sind ebenfalls schon länger bekannt [59]). 42 wurde erst kürzlich zu Dispersionsazofarbstoffen umgesetzt [60].



Analog zu 42 können die 3-Aminothieno[2,3-b]thiophene 44 aus den Ketenmercaptalen 43 (Benzoylacetonitril, CS_2 und ClCH_2X) hergestellt werden [61]. Das En-dithiolat 45 (o-Chlorbenzylcyanid, CS_2 , NaH) wird in der ersten Stufe zum 2-Mercapto-3-cyanthionaphthen cyclocondensiert, letzteres reagiert dann wie üblich in ein oder 2 Stufen mit ClCH_2X zum 3-Amino-thieno[2,3-b]thionaphthen 46 [62]. Aus dem Salz der Dithio-säure 47 (o-Chlorbenzoylacetonitril, CS_2 , NaH) lassen sich in 2 Stufen die 3-Amino-thieno[2,3-b]1-thiachromone 48 herstellen; Alkylierung und intramolekulare Substitution laufen dabei in einer Stufe ab [63].

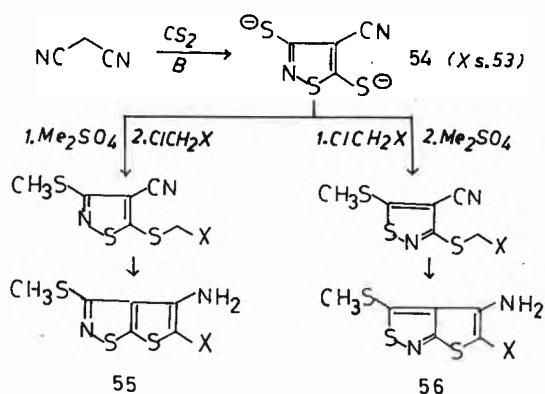
Im Prinzip können alle o-Mercaptonitrile zu kondensierten Aminothiophenen umgesetzt werden. Für die

Synthese der 3-Amino-benzo[b]thiophene wird das o-Nitrobenzonitril benutzt: Sukzessive Behandlung mit Na_2S und $\text{Cl-CH}_2\text{-X}$ führt in einer Stufe zu 49 (60–80%) [64]. (Die Nitrogruppe kann auch direkt durch Benzylmercaptan substituiert werden, vgl. 3.4, nach gesonderter Cyclisierung mit K-tert.-Butylat ist so das 2-Phenylderivat 49, $X = \text{Ph}$, darstellbar [65]). Aus einigen Aminen vom Typ 49 wurden bereits Azofarbstoffe hergestellt [66].



3-Aminothieno[2,3-b]pyridine 50 werden in einer Stufe durch Alkylierung von 3-Cyanpyridin-2-thionen [67, 68] mit den Halogenverbindungen ClCH_2X in Gegenwart überschüssiger Base synthetisiert (80–90%) [69, 70]. In einer Variante zur Darstellung von 50 wird das Cyanpyridinthion zunächst aus 2-Chlor-3-cyanpyridinen (vgl. 3.4.) und Thioharnstoff gewonnen [71]. Als Alkylierungsagenzien können beim Aufbau von 50 auch Chlormethylheteroaromaten, z. B. 3-Aryl-5-chlormethyl-1,2,4-oxdiazol, verwendet werden [72]. Die Amine 50 eignen sich zur Darstellung von Dispersionsazofarbstoffen [73]. Ausgehend vom 2-Aza-3-chlorpropen-imoniumsalz 51, das in einer VILSMEIER-Reaktion aus Benzonitril und DMF erzeugt wird, sind die subst. 5-Aminothieno[2,3-d]pyrimidine 53 zugänglich: Die Cyclocondensation mit Cyanthioacetamid liefert das 4-Mercapto-5-cyanpyrimidin 52, nach dessen Alkylierung sofort oder in 2 Stufen das Amin 53 (73–90%) entsteht, in dem der Phenylrest auch substituiert oder durch andere Aromaten vertreten sein kann [74].

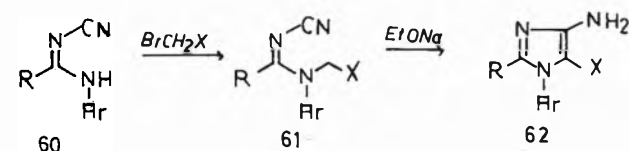
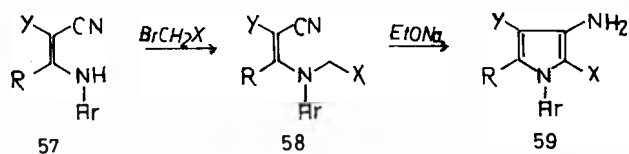
Das gut darstellbare 4-Cyanisothiazol-3,5-dithiolat 54 [75] kann stufenweise, wenn auch nicht völlig selektiv, alkyliert werden. Bei der sukzessiven Behandlung mit Dimethylsulfat und Halogenverbindungen ClCH_2X erhält man in 2 oder 3 Stufen die 4-Amino-thieno[3,2-d]isothiazole 55 (57–65%), die inverse Prozedur liefert die isomeren 4-Aminothieno[2,3-c]isothiazole 56 (62–72%). (Die Isolierung von 54 ist dabei nicht in jedem Falle notwendig) [76].



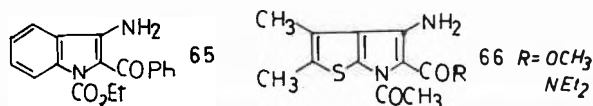
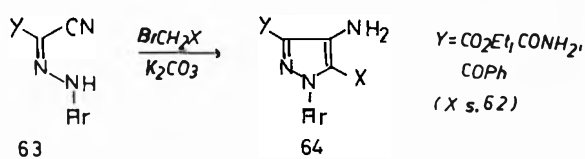
3.2. Alkylierung von β -Enamino- und *o*-Amino-nitrilen

Die Erweiterung des Synthesepinzips auf N-Verbindungen, die eine zu 35 analoge Struktur besitzen ($\text{S} = \text{NR}$), sollte in die Azolreihe führen. Gegenüber 3.1. müssen aber für analoge N-Alkylierungen die bekannten Schwierigkeiten einkalkuliert werden, darunter auch die mögliche Ambidenz und die Zugänglichkeit geeigneter Enaminonitrile.

Die in einer Stufe aus Orthoameisensäureester, methylenaktiven Nitrilen und Arylaminen darstellbaren Arylaminomethylenitrile 57a [77] lassen sich mit α -Brom-



57–62 a: R=H b: R=CH₃ X, Y=CN, CONH₂, CO₂Et, COPh



carbonylverbindungen in Gegenwart von K_2CO_3 zu den tert. β -Enaminonitrilen 58a alkylieren (60–85%), die in Gegenwart von Alkoholat zu den 3-Amino-1-aryl-pyrrolen 59a cyclisieren (90%) [78]. Die Synthese kann mit guten Ausbeuten auch einstufig, ohne Isolierung von 58a, mit überschüssigem Alkoholat ausgeführt werden [79]. (Das Deprotonierte 57 wird ausschliesslich N-alkyliert). Auch die 5-Methylthiopyrrole 59b sind nach der erstgenannten Variante aus den α -substituierten β -Methylthio- β -Arylaminoacrylnitrilen 57b über die Stufe 58b herstellbar [78] (57b ist z. B. aus methylenaktiven Nitrilen und Isothiocyanaten oder über Ketenmercaptale [80] erhältlich). In analoger Weise reagieren die N-Cyan-N'-arylformamide 60a zu den 4-Amino-1-aryl-imidazolen 62a (80%), eine Isolierung von 61a ist dabei in allen Fällen notwendig [79, 81]. (60a wird in einer Stufe aus Cyanamid, Orthoester und Arylaminen hergestellt [82]). 2-Methylthioimidazole 62b entstehen, wenn man N-Cyanmethyl-S-N'-arylisothioharnstoffe 60b der gleichen Prozedur unterwirft [81].

Schliesslich können auch die bekannten α -(Arylhydrazono)-nitrile 63, wie sie durch Azokupplung auf methylenaktive Nitrile erhältlich sind, mit Bromessigsäurederivaten sowie Brommethylketonen zur Reaktion gebracht werden. In Gegenwart von K_2CO_3 entstehen bei 90–140°C in DMF sofort die 4-Amino-1-arylpyrrole 64 (60–75%) [83a] (vgl. [79], für X = CN s. [83b]).

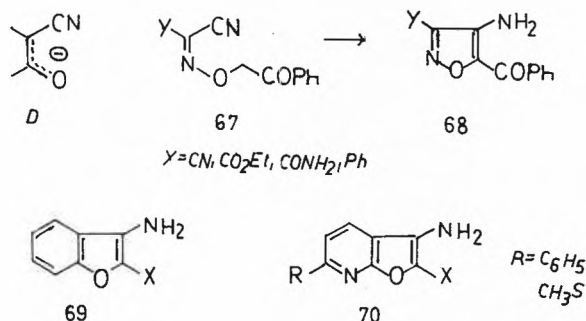
Die gleichartige Reaktion ist für *o*-Amino-aminonitrile ebenfalls beschrieben worden, sie gestaltet sich aber schwieriger. Das subst. 3-Aminoindol 65 wird aus N-Carboethoxy-anthranilonitril und Phenacylbromid in Gegenwart von NaH in einer Stufe hergestellt (44%) [84]. Ausgehend vom 2-Amino-4,5-dimethylthiophen-3-carbonitril (vgl. 3) und Glyoxylsäureester werden in mehreren Stufen, zuletzt mit NaH, die subst. 4-Aminothieno[2,3-b]pyrrole 66 dargestellt (64%, 22%) [85].

3.3. O-Alkylierung von β -Hydroxymethylen- und *o*-Hydroxynitrilen

Die Anionen von 2-Cyancarbonylverbindungen (β -Hydroxymethylenitrilen) D zeigen bekanntlich im Gegensatz zu den analogen S-Verbindungen 34 ein ausgesprochen ambidentes Verhalten; bei ihrer Alkylierung mit α -Bromcarbonylverbindungen BrCH_2X muss deshalb immer mit einem Anteil von C-alkyliertem Produkt oder ausschliesslich mit diesem gerechnet werden. Vom 2-Cyancyclopentanone z. B. ist in anderem Zusammenhange bekannt, dass es bei der Alkylierung mit Bromaceton nur einen geringen Anteil von 3-Amino-4,5-trimethylen-2-acetylfuran liefert [86]. Deshalb dürfte es schwierig sein, 3-Aminofuranderivate auf diesem Wege in hohen Ausbeuten zu erhalten, wenn man von speziellen Beispielen, z. B. der Cyclisierung von speziellen Phenylhydrazonocyanessigsäureestern [19] absieht.

An den Salzen der α -Oximionitrile, wie sie bei der be-

kannten Nitrosierung von Cyanessigsäurederivaten und verwandten Nitrilen direkt anfallen, findet mit BrCH_2X ausschliesslich O-Alkylierung statt (80–90%). Aber nur die O-Phenacyl-oximinonitrile 67 liefern in Gegenwart von Lithiumhydroxid die gewünschten 4-Amino-5-benzoyl-isoxazole 68 (40–58%) [87]. (Mit stärkeren Basen reagieren alle Alkoximinonitrile vom Typ 67 unter Spaltung, die durch Addition an die Nitrilgruppe oder an die vom Alkylierungsmittel eingebrachte Carbonylgruppe eingeleitet wird).

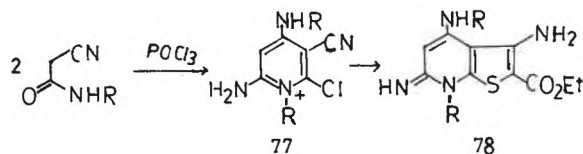
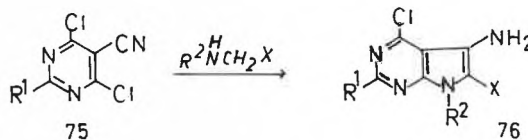
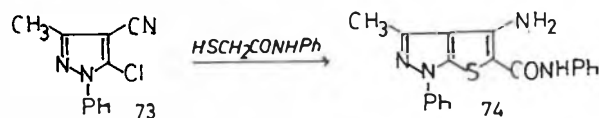
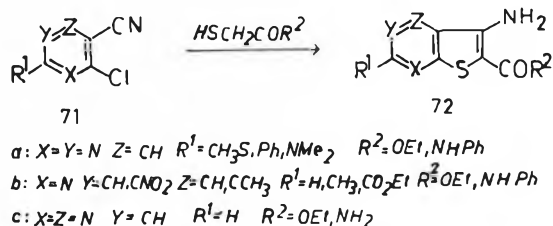


Problemloser gestaltet sich die Übertragung des Synthesepinzips auf o-Hydroxybenzonnitril. Hier sind die Phenoläther (70–90%), die nach der Alkylierung mit BrCH_2X anfallen, in Gegenwart von Alkoholat glatt zu den 3-Aminobenzofuranen 69 cyclisierbar (75–95%) [88]. Die Synthese kann bei Verwendung von DMF/ K_2CO_3 auch einstufig gestaltet werden [89]. Auf dem gleichen Wege können auch die 3-Aminofuro[2,3-b]pyridine 70 synthetisiert werden (70–85% und 80–95%) [90]. Bei den dafür benötigten, bekannten 3-Cyanpyridin-2-onen wird die konkurrierende N-Alkylierung durch genügend grosse Substituenten in 6-Position unterdrückt. Ob es sich bei 69 und 70 um diazotierbare Amine handelt, ist allerdings noch nicht geklärt.

3.4. Substitution an o-Chlornitrilen und α,β -substituierten Acrylnitrilen

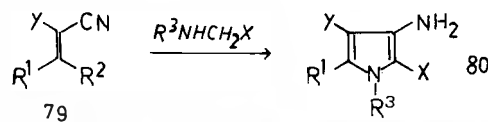
Der bisher erörterte Syntheseweg lässt sich auch so gestalten, dass man bei der Alkylierung die Reaktionszentren vertauscht, die Abgangsgruppe wird in die Nitrilkomponente verlegt und ein Heteroatom in das Agens, das sich meist aus Thioglykolsäure- oder Glycin- bzw. Sarkosinderivaten rekrutiert. Dies wird für o-Chlornitrile zuerst bei der Darstellung von substituierten 5-Aminothieno[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäurederivaten praktiziert: 71a reagiert mit Thioglykolsäurederivaten in Gegenwart von Na_2CO_3 zu 72a (40–85%) [91]. In gleicher Weise sind aus den 2-Chlor-3-cyanpyridinen 71b in Gegenwart von Na_2CO_3 die 3-Aminothieno[2,3-b]pyridine 72b (vgl. 50) erhältlich [92]. Aus dem 2-Chlor-3-cyanpyridazin 71c entstehen ganz analog die 5-Amino-thieno[2,3-b]pyridazin-6-carbonsäurederivate 72c (77–96%) [93]. In der 5-Ring-Reihe liefert das substituierte Chlorpyrazol 73 mit Thioglykolsäureanilid das 4-Amino-thieno[2,3-c]

pyrazol 74 (75%) [94a]. Zur Synthese von 49 aus o-Chlorbenzonnitril siehe [94b].



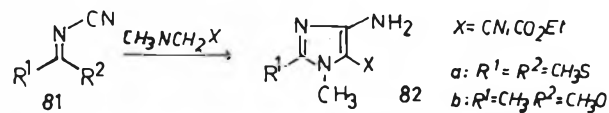
Werden Glycin- und Sarkosinderivate mit 75 zur Reaktion gebracht, so entstehen in Gegenwart von Alkoholat die 5-Amino-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine 76 [95]. Die benötigten heteroaromatischen o-Chlornitrile müssen meist aus den Hydroxynitrilen (-onen) hergestellt werden. Ein einfacher einstufiger Zugang wird für die Chlor-cyanpyridiniumsalze 77 ($\text{R} = \text{CH}_3$ 80%) beschrieben, Ausgangsprodukte sind N-Alkylcyanacetamide. Die weitere Umsetzung mit Thioglykolsäureester unter Zusatz von Alkoholat liefert das 3-Aminothieno-pyrimidin 78 (85%) [96].

Als erstes Beispiel für die Syntheseariate 3.4 überhaupt kann die unter 3.1 erwähnte Reaktion von α,β -Dichlornitrilen gelten [44], wenn man als intermediäre substituierte β -Chloracrylnitrile annimmt. In deren Verallgemeinerung reagiert β -Chlor- α -cyan-zimtsäurenitril 79a sowohl mit Thiolen XCH_2SH als auch



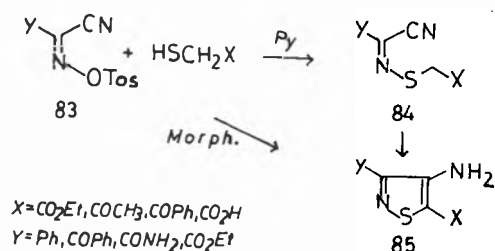
(79a) \downarrow XCH_2SH 36d $\text{R} = \text{Ph}, \text{Y} = \text{CN}$ $\text{X} = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{H}$

79,80	R ¹	R ²	R ³	Y	X
a	Ph	Cl	H, CH ₃	CN	CN, CO ₂ Et
b	H	OEt	CH ₃	CN	CN
c	CO ₂ Et	OEt	CH ₃	CO ₂ Et	CO ₂ Et



sukzessive mit Na_2S und ClCH_2X zu den 3-Amino-thiophenen 36d (80%) [97], während die Umsetzung mit α -Aminocarbonylverbindungen die Pyrrole 80a (78%), liefert [98]. Als substituierbar bieten sich ferner die Alkoxy- und Alkylthiogruppen an. So liefert Ethoxymethylenmalonitril 79b mit Sarkosinnitril das Pyrrol 80b (60%) [98] und der 2-Ethoxy-3-cyanfurmar-säureester 79 das Pyrrol 80c (70%) [99].

Länger bekannt sind auch schon die basekatalysierten Reaktionen von Cyanimidodithiocarbonat 81a mit Sarkosinderivaten zu den 2-Methylthioimidazolen 82a (50%) und mit Thioglykolsäureester zu den entsprechenden Thiazolen 41b $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, (94%) [100]. Eine Erweiterung dieser Synthesen bedeutet die Umsetzung von 81b mit Sarkosinderivaten in Gegenwart von Ethylat zu den 2-Alkylimidazolen 82b (41–80%) [101]. Eine Abgangsgruppe anderer Art bietet sich in den α -(O-Tosyl-oximino)-nitrilen 83 dar, die aus den bereits in 3.3 erwähnten Salzen von α -(Oximino)-nitrilen und Toluolsulfochlorid erhältlich sind (60–90%). Sie reagieren mit den α -Oxothiolen XCH_2SH in Gegenwart von Morpholin und ohne Isolierung der fassbaren N-Alkylthio-nitrile 84 zu den 4-Amino-isothiazolen 85 (60–85%) [102].

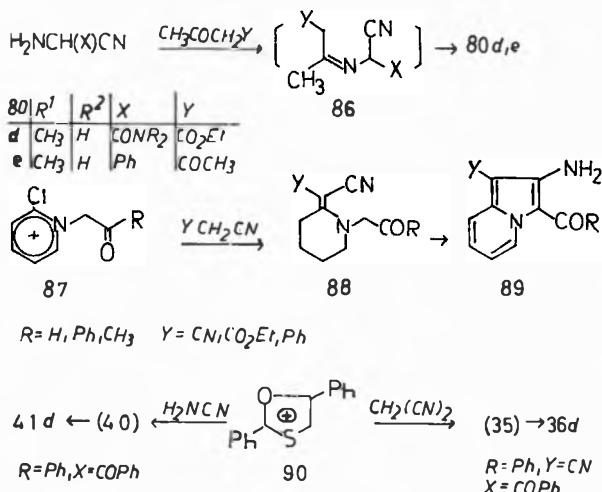


Auf anderem Wege hergestellt, sind Amine vom Typ 85 kürzlich zur Darstellung von Dispersionsfarbstoffen benutzt worden [103].

3.5. Andere Methoden

Aminocyanessigsäurederivate reagieren mit Acetessig-ester in ein oder 2 Stufen über das Enamin 86 zu 3-Aminopyrrolen, z.B. zu 80d mit freier 1-Stellung (40–75%) [104]. Die Erweiterung dieser Reaktion auf das besser zugängliche α -Aminobenzylcyanid und andere 1,3-Dicarbonylverbindungen erschliesst eine Reihe weiterer Pyrrolderivate, z.B. 80e [105]. 2-Chlorpyridiniumsalze 87 setzen sich mit methylenaktiven Nitrilen zu den Ylidennitrilen 88 um, die in Gegenwart von HÜNIG-Base zu den 2-Aminoindolizinen 89 cyclisieren (76–90%) [106]. Über deren Diazotierbarkeit ist allerdings nichts bekannt.

Schliesslich bietet sich auch noch eine Ringumwandlung an: Das aus tert. Benzoessäurethioamid und Phenacylbromid leicht darstellbare 1,3-Oxathioliumsalz 90 reagiert in Gegenwart von Ethylat mit Malonsäuredinitril zum 3-Aminothiophen 36d (75–96%), mit Cyanamid zum 4-Aminothiazol 41d (70%), die Arylreste sind variierbar [107]. 90 wird vom Nitrilanion



in 2-Position angegriffen, die Intermediären entsprechen den Formeln 35 und 40.

3.6. Schlussbemerkung

Für 35d ist nachgewiesen worden, dass die sterische Ausgangssituation nicht bestimmend für die Cyclisierung ist, da Basen eine rasche Isomerisierung innerhalb der E/Z-Formen bewirken [48]; man kann dies auch für andere «push-pull-Ethylene» vom Typ C annehmen. Obgleich die Aminogruppe in den resultierenden Monocyclen von 2 Akzeptoren flankiert ist, ist sie, soweit bekannt, wie üblich diazotierbar. Einige o-Aminonitrile wurden bereits zu heterokondensierten Aminoisothiazolen umgesetzt [83b, 108].

Literatur

- 1 Vgl. A. I. Mayers und J. C. Sircar in: The Chemistry of the Cyano Group, Hrsg. Z. Rappoport, Intersc. Publishers, New York 1970.
- 2 E. C. Taylor und A. McKillop: The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles, Intern. Publishers, New York 1970.
- 3 K. Gewald: Chem. Ber. 99 (1966) 1002.
- 4 K. Gewald: Z. Chem. 1 (1961) 349; H. Wamhoff und B. Wehling: Chem. Ber. 109 (1976) 2983.
- 5 K. Gewald: Chem. Ber. 98 (1965) 3571.
- 6 W. Loop, H. J. May und H. Baganz: Chem. Ber. 102 (1969) 230; A. Kreuzberger und R. Schmücker: Arch. Pharm. 306 (1973) 196.
- 7 H. J. Roth und K. Eger: Arch. Pharm. 308 (1975) 179.
- 8 K. Gewald, E. Schinke, H. Böttcher: Chem. Ber. 99 (1966) 94.
- 9 K. Gewald: Khim. Geterocycl. Soed. (russ.) 1976, 1299 (Zusammenfassung) und dort angegebene Literatur.
- 10 K. Gewald, H. Böttcher und R. Mayer: J. prakt. Chem. (4) 23 (1964) 298.
- 11 K. Gewald, H. Spies und R. Mayer: J. prakt. Chem. 312 (1970) 776.
- 12 A. Jotterand: DOS 2359008 (1974), C. A. 81 (1974) 137599.
- 13 H. G. Wippel und E. Hahn: Melliand Textilber. 9 (1969) 1090.
- 14 W. Ried und E. Nyiondi-Bonguen: Liebigs Ann. Chem. 1973, 134.
- 15 K. Gewald, M. Kleinert, B. Thiele und M. Hentschel: J. prakt. Chem. 314 (1972) 303; H. Junek und P. Wibmer: Schwz. Pat. 583224 (1976), C. A. 86 (1977) 155504.

- 16 K. Gewalt, H. Schönfelder und U. Hain: J. prakt. Chem. 361 (1974) 299.
- 17 K. Gewalt, M. Hentschel und J. Morgenstern: DDR-Pat. 102397 (1973).
- 18 M. Hentschel: Dissertation TU Dresden 1974.
- 19 K. Gewalt: unveröffentlicht.
- 20 K. Gewalt, H. Jablokoff und M. Hentschel: J. prakt. Chem. 317 (1975) 861.
- 21 G. Simchen: Habilitationsschrift TH Stuttgart 1968.
- 22 K. Gewalt, M. Hentschel und R. Heikel: J. prakt. Chem. 315 (1973) 539.
- 23 K. Gewalt: Z. Chem. 7 (1967) 186.
- 24 C. Müller: Chimia Supplementum 1968, 69.
- 25 D. B. Baird, A. T. Costello, B. R. Fishwick, R. D. McClelland und P. Smith: DOS 2304201 (1973), C. A. 79 (1973) 127402.
- 26 D. B. Baird, J. St. Campbell, B. R. Fishwick und R. D. McClelland: DOS 2553621 (1976), C. A. 85 (1976) 95808.
- 27 D. B. Baird, A. T. Costello, B. R. Fishwick, R. D. McClelland und P. Smith: DOS 2304203 (1973), C. A. 80 (1974) 28445.
- 28 D. B. Baird, B. R. Fishwick und R. D. McClelland: Ger. Offen 2333828 (1974), C. A. 80 (1974) 146964.
- 29 a) D. B. Baird, A. T. Costello, B. R. Fishwick, R. D. McClelland und P. Smith: DOS 2612792 (1976), C. A. 86 (1977) 18357.
b) D. B. Baird, B. R. Fishwick, R. D. McClelland: Brit. Pat. 1465391, 1465941 (1977), C. A. 87 (1977) 103347, 103349.
- 30 W. Groebke und A. Jotterand: DOS 233447 (1974), C. A. 80 (1974) 122383.
- 31 W. Groebke und A. Jotterand: DOS 2334169 (1974), C. A. 81 (1974) 14696.
- 32 A. T. Costello, P. Smith: DOS 2201112, 2201113 (1972), C. A. 78 (1973) 45029, 77 (1972) 166148, Brit. Pat. 1351382 (1974), C. A. 81 (1974) 171329.
- 33 D. B. Baird, R. Baker, B. R. Fishwick und R. D. McClelland: DOS 2329722 (1973), C. A. 80 (1974) 97350.
- 34 D. B. Baird, A. T. Costello und B. R. Fishwick: DOS 2304202 (1973), C. A. 79 (1973) 127372.
- 35 D. B. Baird, A. T. Costello und B. R. Fishwick: DOS 2304218 (1973), C. A. 80 (1974) 16433.
- 36 D. B. Baird, D. Eckersley, B. R. Fishwick, R. D. McClelland: Brit. Pat. 1429484 (1976), C. A. 85 (1976) 144686.
- 37 R. J. Mauer, J. G. Fisher und M. A. Weaver: BRD-Pat. 2324522 (1972), C. A. 80 (1974) 134899.
- 38 D. von der Brueck und G. Wolfrum: DOS 2438496 (1976), C. A. 84 (1976) 166242.
- 39 K. Gewalt und B. Neumann: Chem. Ber. 101 (1968) 1933.
- 40 H. Eilingsfeld und R. Niess: DOS 2101701, C. A. 77 (1972) 126613.
- 41 H. Eilingsfeld und R. Niess: DOS 2101701 (1972), C. A. 78 (1973) 85901.
- 42 D. B. Baird, B. R. Fishwick, J. Cadogan, E. Cuthbertson: DOS 2701289 (1976), C. A. 87 (1977) 186059.
- 43 D. M. Fawkes: Brit. Pat. 1508500 (1978), C. A. 90 (1979) 24772.
- 44 H. Fiesselmann: Angew. Chem. 71 (1959) 377.
- 45 R. Gompper, E. Kutter und W. Töpfl: Liebigs Ann. Chem. 659 (1962) 90.
- 46 G. Ohm, H. Bräuninger und K. Peseke: DDR-Pat. 127512 (1977), C. A. 88 (1978) 105124.
- 47 a) M. Augustin, R. Schmidt und W. Rudorf: Z. Chem. 17 (1977) 289;
b) H. Schäfer und K. Gewalt: J. prakt. Chem. 316 (1974) 684.
- 48 K. Hartke und L. Peshkar: Pharm. Zentralh. 107 (1968) 348;
K. Hartke und F. Meissner: Tetrahedron 28 (1972) 875.
- 49 K. Hartke und G. Gölz: Liebigs Ann. Chem. 1973, 1644.
- 50 G. Gölz und K. Hartke: Arch. Pharm. 307 (1974) 633.
- 51 R. Laliberte und G. Medawar: Canad. J. Chem. 49 (1971) 1372, R. Laliberte: US-Pat. 3506669, 3507874 (1970), C. A. 73 (1970) 3785, 14672.
- 52 K. Gewalt und M. Hentschel: J. prakt. Chem. 318 (1976) 343.
- 53 E. Fischer, G. Rembarz und K. M. Wollin: J. prakt. Chem. 321 (1979) 429.
- 54 K. Gewalt, P. Blauschmidt und R. Mayer: J. prakt. Chem. [4] 35 (1967) 97.
- 55 D. Wobig: Liebigs Ann. Chem. 764 (1972) 125, 1976, 1166, 1978, 1118;
P. Lipka und D. Wobig: ibid. 1979, 757.
- 56 W. Walek, M. Pallas und M. Augustin: 32 (1976) 623.
- 57 K. Hartke und B. Seib: Arch. Pharm. 303 (1970) 625.
- 58 G. Boffa: 7. Int. Farbensymposium Interlaken 1979, Referate, S. 30.
- 59 K. Gerlach: Chimia Supplementum 1968, 40.
- 60 P. Matzinger: Schweiz-Pat. 603750 (1978), C. A. 89 (1978) 199082.
- 61 M. Augustin, W. D. Rudorf und U. Schmidt: Tetrahedron 32 (1976) 3055.
- 62 W. D. Rudorf, A. Schierkorn und M. Augustin: J. prakt. Chem. 321 (1979) 1021.
- 63 W. D. Rudorf: Tetrahedron 34 (1978) 725.
- 64 J. R. Beck und J. A. Jahner: J. Org. Chemistry 39 (1974) 3440.
- 65 J. R. Beck: J. Heterocycl. Chem. 15 (1978) 513.
- 66 K. Nishida, H. Kondo und K. Igarashi: J. Soc. Dyers Colour. 94 (1978) 262, C. A. 89 (1978) 112268.
- 67 U. Schmidt und H. Kubitzek: Chem. Ber. 93 (1960) 1559.
- 68 K. Gewalt, M. Buchwalder und M. Peukert: J. prakt. Chem. 315 (1973) 679.
- 69 R. Niess und H. Eilingsfeld: DOS 2241717 (1974), C. A. 80 (1974) 146133.
- 70 K. Gewalt, M. Hentschel und U. Illgen: J. prakt. Chem. 316, (1974) 878; DDR-Pat. 105805 (1974), C. A. 82 (1975) 16813.
- 71 F. Guerra, M. A. Siracusa und B. Tornetta: Farm. Ed. Sci. 31 (1976) 21.
- 72 R. Niess und H. Hagen: DOS 2502589 (1976), C. A. 85 (1976) 143080.
- 73 H. Hagen, G. Hansen und R. Niess: DOS 2507187; C. A. 85 (1976) 194080.
- 74 J. Liebscher und H. Hartmann: DDR-Pat. 136500 (1979).
- 75 E. Söderbeck: Acta chim. Scand. 17 (1963) 362.
- 76 K. Gewalt: DDR-Pat. 136968 (1979);
K. Gewalt, U. Hain und W. Radke: J. prakt. Chem. im Druck.
- 77 R. J. Boyle, P. V. Susi, J. P. Milionis: US-Pat. 3079366 (1961), C. A. 59 (1963) 5075.
- 78 K. Gewalt und U. Hain: DDR-Pat. 112756 (1974), C. A. 84 (1976) 164600.
- 79 R. Gompper und H. U. Wagner: Angew. Chem. 88 (1976) 389. vgl. Dissertation F. Saygin: Universität München 1968.
- 80 R. Gompper und W. Töpfl: Chem. Ber. 95 (1962) 2871.
- 81 K. Gewalt und G. Heinhold: Monatsh. Chem. 107 (1976) 1413; DDR-Pat. 118640 (1976), C. A. 86 (1977) 106591.
- 82 H. Schäfer und K. Gewalt: J. prakt. Chem. 318 (1976) 347.
- 83 a) K. Gewalt und O. Calderon: Monatsh. Chem. 108 (1977) 611;
K. Gewalt, O. Calderon und H. J. Jänsch: DDR-Pat. 113359 (1975), C. A. 84, 135646;
b) G. Seybold und H. Eilingsfeld: Liebigs Ann. Chem. 1979, 1271.
- 84 E. E. Garcia, L. E. Benjamin und R. Ian Fryer: J. Heterocycl. Chem. 10 (1973) 51.
- 85 R. A. Crochet jr., J. T. Boatright und C. De Witt Blanton jr.: J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 143;
vgl. dazu eine verbesserte Synthese: W. Wierzbicki, D. Cagniant und P. Cagniant: Bull. Soc. chim. France 1975, 1786.
- 86 M. Lamant und G. Le Guillanton: C. R. Acad. Sci., Ser. C 268 (1969) 536.
- 87 K. Gewalt, P. Bellmann und H. J. Jänsch: Liebigs Ann. Chem. im Druck, vgl. K. Gewalt: Z. Chem. 14 (1974) 329 (Vortragsreferat).
- 88 K. Gewalt und H. J. Jänsch: DDR-Pat. 99369 (1973), C. A. 79 (1973) 105185, J. prakt. Chem. 315 (1973) 779;

- vgl. *S.S. Saugapure* und *Y.S. Agasimuding*: Indian J. Chem. Sec. B. 14 (1976) 688.
- 89 *F.A. Trofimov*, *G.F. Lejcek*, *L.I. Shevtschenko* und *A.N. Grinev*: Khim. Geterocycl. Soed. [russ.] 1974, 1171.
- 90 *K. Gewalt* und *H.J. Jänsch*: DDR-Pat. 107287 (1974), C.A. 82 (1975) 140099, J. prakt. Chem. 318 (1976) 313.
- 91 *A.A. Santilli*, *D.H. Kim* und *St. V. Wamser*: J. Heterocycl. Chem. 8 (1971) 445;
D.H. Kim und *A.A. Santilli*: US-Pat. 3867386 (1975), C.A. 82 (1975) 171036.
- 92 *S.W. Schneller* und *F.W. Clough*: J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 975;
V.I. Shvedov, *T.P. Sycheva* und *T.V. Sakovich*: Tezisy Dokl. Nauchn. 1976, 198, C.A. 89 (1978) 6301.
- 93 *S.W. Schneller* und *F.W. Clough*: J. Heterocycl. Chem. 12 (1975) 513.
- 94 a) *L.N. Sacharov*, *U.J. Kvitko* und *A.V. Elzov*: J. org. Chem. [russ.] 9 (1973) 2416;
b) *G.G. De Angelis* und *H.J. Hess*: US-Pat. 3706747 (1972), C.A. 78 (1973) 72187.
- 95 *D.H. Kim* und *A.A. Santilli*: US-Pat. 3867386 (1975), C.A. 82 (1975) 171036.
- 96 *A. Cossey*, *R.C.N. Harris*, *J.C. Huppertz* und *J.N. Phillips*: Austr. J. Chem. 29 (1976) 1039, Angew. Chem. 84 (1972) 1183.
- 97 *K. Gewalt* und *U. Hain*: DDR-Pat. Anm. 1979.
- 98 *K. Gewalt*, *H. Schäfer* und *E. Schindler*: DDR-Pat. 138976 (1979).
- 99 *H. Hiller*: Dissertation Techn. Hochschule Stuttgart 1966.
- 100 *R. Gompper*, *M. Gäng* und *F. Saygin*: Tetrahedron Letters 1966, 1855.
- 101 *A. Edhofer*: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2192.
- 102 *K. Gewalt*, *P. Bellmann* und *H.J. Jänsch*: Z. Chem. 15 (1975) 18;
K. Gewalt und *P. Bellmann*: Liebigs Ann. Chem. 1979, 1534.
- 103 *S. Imahori* und *I. Okada*: Jap. Pat. 7799378 (1977), C.A. 88 (1978) 75295.
- 104 *T. Murata*, *T. Sugawara* und *K. Ukawa*: Chem. Pharm. Bull. [Jap.] 21 (1973) 2511, 22 (1974) 240.
- 105 *G. Tarzia* und *G. Panzone*: DOS 2439284 (1975), C.A. 83 (1975) 79069, Ann. Chim. 64 (1974) 807, C.A. 85 (1976) 20996.
- 106 *H. Pauls* und *F. Kröhnke*: Chem. Ber. 110 (1977) 1294.
- 107 *H. Hartmann*, *H. Schäfer* und *K. Gewalt*: J. prakt. Chem. 315 (1973) 497.
- 108 *F. Guerra*, *G. Ronsisvalle*, *M.A. Siracusa* und *B. Tornetta*: Chim. Ind. 58 (1976) 451, C.A. 86 (1977) 55380.