

Dimroth-Umlagerung von Iminen des 1,5-Diaminotetrazols

Dietrich Moderhack*, Karl-Heinz Goos und Lutz Preu

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig

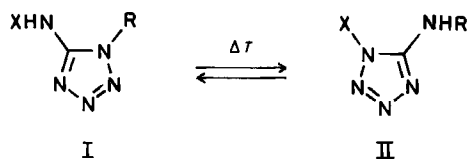
Eingegangen am 2. Februar 1990

Key Words: 5-Tetrazolamines, 1-(methylenamino)- / Dimroth rearrangement / (5-Tetrazolyl)hydrazones / Cyanohydrazones, reaction with hydrogen azide

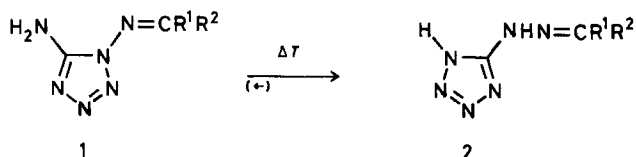
Dimroth Rearrangement of Imines Derived from 1,5-Diaminotetrazole

Heating the imines **1** in dimethyl sulfoxide (or partly in xylene) provides hydrazones such as **2**. The reaction is greatly favoured by electron-withdrawing groups attached to the imine carbon atom.

Dem umfangreichen Material zur thermischen Isomerisierung substituierter 5-Aminotetrazole (**Ia** \rightleftharpoons **IIa**)¹⁾ – einem klassischen Fall der Dimroth-Umlagerung²⁾ – stehen nur vereinzelte Beobachtungen am verwandten System 5-Hydrazino-/1,5-Diaminotetrazol (**Ib**/**IIb**) gegenüber. Nirenburg und Postovskii^{3a)} fanden vor längerer Zeit, daß **Ib** (R = Ph) beim Erhitzen zur betreffenden Verbindung **IIb** isomerisiert. Hiervon berichteten kürzlich (ohne



a; X = H, R' [Lit.1)]
b; X = NH₂ [Lit.3)]

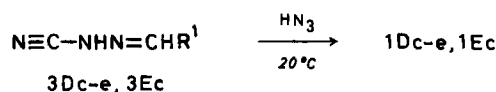


1-3	R ¹	R ²	B, D, E	R
A	Me	Me	a	H
B	C ₆ H ₄ R(4)	H	b	Me
C		H	c	c-C ₆ H ₁₁
D		H	d	CH ₂ Ph
E		H	e	Ph
			f	OMe
			g	Cl

Tab. 1. Experimentelle und analytische Daten der Verbindungen 1-3

Verb.	Ausb. (%)	Schmp. ^{a)} [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
1Bg	93	250-251	C ₈ H ₇ ClN ₆ (222.6)	Ber. 43.16 3.17 37.75 Gef. 43.15 3.08 37.88
1Db	82 ^{b)}	200-202	C ₄ H ₆ N ₁₀ (194.2)	Ber. 24.74 3.11 72.14 Gef. 24.66 2.96 72.11
1Dc	72	222-224	C ₉ H ₁₄ N ₁₀ (262.3)	Ber. 41.21 5.38 53.41 Gef. 41.24 5.36 53.53
1Dd	83	148-150	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₀ (270.3)	Ber. 44.44 3.73 51.83 Gef. 44.62 3.70 51.95
1De	85	200-203	C ₉ H ₈ N ₁₀ (256.2)	Ber. 42.19 3.15 54.66 Gef. 42.32 3.16 54.80
1Eb	93	198-202	C ₄ H ₆ N ₁₀ (194.2)	Ber. 24.74 3.11 72.14 Gef. 24.73 2.97 72.17
1Ec	89 ^{c)}	172-177	C ₉ H ₁₄ N ₁₀ (262.3)	Ber. 41.21 5.38 53.41 Gef. 41.24 5.34 53.53
2A	40	184-190 ^{d)}		
2Ba	79	240-242 ^{e)}		
2Bf	60	240-243 ^{f)}		
2Bg	55	243-244 ^{g)}		
2C	82	- ^{h)}	C ₆ H ₅ N ₇ O ₃ (223.2)	Ber. 32.30 2.26 43.94 Gef. 32.39 2.23 43.96
2Db	83	218-222	C ₄ H ₆ N ₁₀ · H ₂ O (212.2)	Ber. 22.64 3.80 66.02 Gef. 22.68 3.72 66.17
2Dc	89	225-226	C ₉ H ₁₄ N ₁₀ · 1/2 H ₂ O (271.3)	Ber. 39.85 5.57 51.63 Gef. 40.07 5.58 51.80
2Dd	82	214-216	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₀ · 1/2 H ₂ O (279.3)	Ber. 43.01 3.97 50.16 Gef. 43.14 3.96 50.11
2De	75	205-206	C ₉ H ₈ N ₁₀ · 1/2 H ₂ O (265.2)	Ber. 40.76 3.42 52.81 Gef. 40.79 3.42 53.25
2Eb	77	226-227	C ₄ H ₆ N ₁₀ · 1/2 H ₂ O (203.2)	Ber. 23.65 3.47 68.94 Gef. 23.61 3.17 68.88
2Ec	45 ⁱ⁾	209-210	C ₉ H ₁₄ N ₁₀ · 1/2 H ₂ O (271.3)	Ber. 39.85 5.57 51.63 Gef. 39.60 5.48 51.11
3Dc	92	ab 115 ^{j)}	C ₉ H ₁₃ N ₇ (219.2)	Ber. 49.30 5.98 44.72 Gef. 49.07 5.97 44.81
3Dd	95	ab 110 ^{j)}	C ₁₀ H ₉ N ₇ (227.2)	Ber. 52.86 3.99 43.15 Gef. 52.78 3.99 43.07
3Ec	81	ab 120 ^{j)}	C ₉ H ₁₃ N ₇ (219.2)	Ber. 49.30 5.98 44.72 Gef. 49.02 5.91 44.59

^{a)} Zers. — ^{b)} Enthält ca. 60% Halbaminol (¹H-NMR-Befund). — ^{c)} Nach Methode a) 70%. — ^{d)} Lit.¹⁵⁾ Schmp. 181.5°C. — ^{e)} Lit.¹⁴⁾ Schmp. 235°C. — ^{f)} Lit.^{6b)} Schmp. 235-237°C. — ^{g)} Lit.¹⁸⁾ Schmp. 233°C. — ^{h)} Verkohlt ab ca. 160°C, ohne zu schmelzen. — ⁱ⁾ Gemisch von (E)- und (Z)-Isomer. — ^{j)} Gelbe glasige Masse.



Bezugnahme) auch L'abbé und Mitarbeiter^{3b)}, wobei entsprechendes Verhalten zugleich am Beispiel $R = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ demonstriert wurde.

Wir stießen jetzt auf eine Umlagerung des inversen Typs, d. h. einen Vorgang mit der Bildung von 5-Hydrazinotetrazol-Abkömmlingen als stabilerer Komponente. Anlaß der Entdeckung war die chemische Charakterisierung der aus entsprechenden Diazo-Verbindungen hergestellten Cyanhydrazone **3Dc–e** und **3Ec** (vgl. Lit.⁴⁾): Durch Umsetzung mit Hydrogencyazid hatten wir daraus die erwarteten⁵⁾ 1,5-Diaminotetrazol-Derivate **1Dc–e** und **1Ec** erhalten. Unter den Eigenschaften dieser Verbindungen fiel auf, daß bei stärkerem Erhitzen rasch vollständige Umlagerung in die betreffenden Tetrazolyldiazone **2** erfolgt [leicht kenntlich am sauren Charakter der Produkte sowie an den funktionsspezifischen ¹H-NMR-Signalen (vgl. Lit.⁶⁾]. Wir haben daraufhin früher beschriebene Vertreter der Stoffklasse **1** wie **1A**⁷⁾, **1Ba**^{8,9)}, **1Bf**⁹⁾, **1C**⁹⁾, ferner die Verbindung **1Bg** auf ihre Isomerisierungstendenz geprüft und wie vermutet Allgemeingültigkeit dieser Reaktion gefunden¹⁰⁾.

Ausmaß und Geschwindigkeit der Umlagerung erwiesen sich gleichwohl als abhängig von der **1** zugrundeliegenden Carbonyl-Komponente. Voraussetzung für den Eintritt einer Reaktion **I** → **II** oder **II** → **I** ist bekanntlich die Lockerung der N-1 – N-2-Bindung in **I** bzw. **II**; bei den Verbindungen **1** wird diese hervorgerufen durch den Elektronenzug der Imin-Funktion¹¹⁾, wobei der Schub der 5-

ständigen Amino-Gruppe unterstützend wirkt (vgl. Lit.^{1b)}). Da der elektronenziehende Charakter der Imin-Funktion bei **1C–E** durch R^1 eine Verstärkung erfährt, wurde folgerichtig beobachtet, daß alle Vertreter dieses Typs schneller reagieren als die Verbindungen der Reihe **1A, B**. Beim Erhitzen in Dimethylsulfoxid ergaben sich nachstehende Halbwertszeiten: $t_{1/2}$ [min]¹²⁾ = 10 (**1Dc**), 30 (**1Ec**) (jeweils 100°C); ≤ 10 (**1C**) (120°C); ≤ 10 (**1Bg**), ≥ 15 (**1Bf**), 20 (**1A**) (jeweils 140°C). Hierbei entsprechen ausgeprägte Reaktivitätsabstufungen wie etwa zwischen **1Dc** und **1Ec**¹³⁾ oder **1Bg** und **1Bf** (vgl. Lit.^{6a)}) ebenfalls der Erwartung. Bei den langsamer reagierenden Iminen **1A** und **1B** verlief die Umlagerung zudem unvollständig; nach Gleichgewichtseinstellung betrug das Verhältnis Hydrazon **2**: Imin **1** für die Isomeren **A** ca. 10:1, für **Ba, g** 15:1 sowie für **Bf** 7:1, während im Fall **C** höchstens Spuren an **1** hinterblieben¹²⁾. Zu diesen Produktverhältnissen gelangte man auch bei Thermolyse der betreffenden Hydrazone **2**.

Da 1,5-Diaminotetrazol neuerdings sehr einfach zugänglich ist⁷⁾, bietet die vorliegende Dimroth-Umlagerung Vorteile bei der Herstellung von (5-Tetrazolyldiazonen): dort, wo das umständlich zu bereite Carbonyl-Reagenz 5-Hydrazinotetrazol^{14,15)} in reiner Form benötigt wird (wie für **2A**; s. auch Lit.^{16b)}); ferner in Fällen, wo die Erzeugung von (explosivem) 5-Tetrazoldiazonium-Salz¹⁴⁾ als Vorstufe unerwünscht ist oder selbst der Umweg über 5,5'-Diazaminotetrazol¹⁶⁾ nicht in Betracht kommt.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1–3**^{a)}

Verb.	IR (KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR ([D ₆]DMSO; δ-Werte)
1Bg	3350, 3150, 1660	7.21 (br s; 2H, NH ₂), 7.58, 8.02 (AA'BB'-Signal, $J = 8$ Hz; 4H, Ar), 9.16 (s; 1H, CH=N)
1Db	3350, 3310, 3260, 3200, 3150, 1655	4.35 (s; 3H, Me), 7.46 (br s; 2H, NH ₂), 9.15 (s; 1H, CH=N) ^{b)}
1Dc	3310, 3150, 1665	1.1–2.4 (m; 10H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.9–5.4 (m; 1H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 7.46 (br s; 2H, NH ₂), 9.35 (s; 1H, CH=N)
1Dd	3410, 3130, 1645	6.14 (s; 2H, CH ₂), 7.35 (s; 5H, Ph), 7.53 (br s; 2H, NH ₂), 9.25 (s; 1H, CH=N)
1De	3460, 3150, 1645	7.35 (br s; 2H, NH ₂), 7.5–7.9 (m; 5H, Ph), 8.91 (s; 1H, CH=N)
1Eb	3450, 3300, 3250, 3180, 1650	4.47 (s; 3H, Me), 7.31 (br s; 2H, NH ₂), 9.12 (s; 1H, CH=N)
1Ec	3450, 3305, 3250, 3180, 1650	1.1–2.5 (m; 10H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.8–5.2 (m; 1H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 7.41 (br s; 2H, NH ₂), 9.25 (s; 1H, CH=N)
2A	3500–2600, 1645	1.84, 1.99 (je s; 3H, Me), 10.15 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Ba	3300–2500, 1640 ^{c)}	7.3–7.5 (m; 3H, Ph), 7.6–7.85 (m; 2H, Ph), 8.04 (s; 1H, CH=N), 11.76 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Bf	3300, 3150–2800, 1655 ^{d)}	3.82 (s; 3H, Me), 6.98, 7.69 (AA'BB'-Signal, $J = 8$ Hz; 4H, Ar), 7.97 (s; 1H, CH=N), 11.57 (br s; 1H, Hydrazon-NH) ^{e)}
2Bg	3350–2700, 1640 ^{d)}	7.46, 7.78 (AA'BB'-Signal, $J = 8$ Hz; 4H, Ar), 7.99 (s; 1H, CH=N), 11.82 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2C	3235, 3150–2600, 1630	7.15, 7.75 (AB-Signal, $J = 5$ Hz; 2H, Furan), 7.97 (s; 1H, CH=N), 12.32 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Db	3450, 3300–2500, 1640	4.27 (s; 3H, Me), 8.21 (s; 1H, CH=N), 12.49 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Dc	3450, 3300–2500, 1650	1.1–2.3 (m; 10H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.9–5.3 (m; 1H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 8.34 (s; 1H, CH=N), 12.45 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Dd	3430, 3250–2500, 1645	6.06 (s; 2H, CH ₂), 7.31 (s; 5H, Ph), 8.24 (s; 1H, CH=N), 12.57 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2De	3410, 3250–2500, 1645	7.67 (br s; 5H, Ph), 8.02 (s; 1H, CH=N), 12.36 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Eb	3530, 3330, 3250–2500, 1650, 1630	4.40 (s; 3H, Me), 8.19 (s; 1H, CH=N), 12.15 (br s; 1H, Hydrazon-NH)
2Ec	3450, 3320, 3100–2500, 1640, 1620	1.1–2.4 (m; 10H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.6–5.1 (m; 1H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 7.82, 8.17 (je s; ca. 0.25 bzw. 0.75H, CH=N), 11.52, 12.17 (je br s; ca. 0.25 bzw. 0.75H, Hydrazon-NH)
3Dc	3165, 2250, 2230	1.1–2.4 (m; 10H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.6–5.1 (m; 1H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.5–6.5 (br; 1H, NH), 8.33 (s; 1H, CH=N)
3Dd	3200, 2250, 2220	5.80 (s; 2H, CH ₂), 7.1–7.4 (m; 5H, Ph), 8.20 (s; 1H, CH=N) ^{b)}
3Ec	3190, 3130, 2205	1.0–2.4 (m; 10H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 4.6–5.2 (m; 1H, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 8.21 (s; 1H, CH=N) ^{b)}

^{a)} Bekannte Ausgangsverbindungen der Reihe **1** nicht aufgeführt. — ^{b)} Halbaminal: δ = 4.07 (s; 3H, Me), 6.10 [br; 1H, CH(OH)NH], 6.47 (br s; 2H, NH₂), 7.25 (br; 1H, NH), 8.06 (d, $J = 5$ Hz; 1H, OH). — ^{c)} In Übereinstimmung mit Lit.^{16b)}; Lit.^{6b)} 1630 cm⁻¹ — ^{d)} Lit.^{6b)} 3300, 3000 br, 1650 cm⁻¹. — ^{e)} Lit.^{6b)} δ = 3.8, 6.9, 7.8, 8.1, 11.6. — ^{f)} In Übereinstimmung mit Lit.^{6b)}. — ^{g)} NH-Signal nicht lokalisierbar.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop. — IR: Pye-Unicam SP 1100. — ¹H-NMR: Varian EM 390 sowie (für kinetische Untersuchungen) Bruker WP 60 CW (TMS innerer Standard).

Substituierte 1-(Methylenamino)-5-tetrazolamine **1**. — a) Aus 1,5-Diaminotetrazol [**1A**; **Ba**, **f**, **g**; **C**; **Db**; **Eb**, **c**]: **1A**⁷⁾, **1Ba**, **f**⁹⁾ und **1C**⁹⁾ wurden nach Literaturvorschriften erhalten (abweichende Schmp. wurden für **1A** und **1Bf** gefunden: 175–178 °C bzw. 242–244 °C). Die übrigen Vertreter wurden unter Anlehnung an Lit.⁹⁾ in Dimethylformamid (2 ml pro 1.25 mmol Eduktpaar) hergestellt (Gewinnung von 1,5-Diaminotetrazol⁷⁾ sowie der betreffenden 5-Tetrazolcarbaldehyd¹⁷⁾ nach Literaturangaben). Nach beendeter Reaktion wurde mit 10 ml Ether (**1Bg**, **1Ec**) bzw. Chloroform versetzt und nach 24 h abgesaugt. Umkristallisiert wurde aus Methanol (**1Bg**) bzw. Ethanol; Daten s. Tab. 1 und 2.

b) Aus Cyanhydrizon **3** [**1Dc**–**e**; **Ec**]: Zu einer Lösung von 0.4 g (9.3 mmol) Hydrogenazid in 50 ml Chloroform gab man 4.6 mmol **3** (Herstellung s. unten) und rührte 4 h bei Raumtemp. Man saugte ab und kristallisierte aus Ethanol um; Daten s. Tab. 1 und 2.

1-, 2-Substituierte 5-Tetrazolcarbaldehyd-cyanhydrizone **3Dc**, **d**, **3Ec**: Die Verbindungen wurden nach dem für **3De** beschriebenen Verfahren⁴⁾ hergestellt [zur Bereitung der betreffenden 5-(Diazomethyl)tetrazole s. Lit.⁴⁾]. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch Umlösen mit 0.1 N NaOH/0.1 N H₂SO₄; Daten s. Tab. 1 und 2.

Umlagerung von **1**. — Allgemeine Vorschrift: a) Man erhitzte eine Suspension von je 1 mmol **1A** in 25 ml bzw. **1C**, **1Db**–**e**, **1Eb**, **c** in 50 ml Xylol 30 min unter Rückfluß (**1Db**: 2 h). Das nach Abkühlen abgesaugte Produkt verrührte man im Fall **1C**, **1Db**–**e**, **1Eb** mit 20–30 ml ges. NaHCO₃-Lösung und filtrierte. Auf Ansäuern mit 12 N HCl schied sich das betreffende (5-Tetrazolyl)-hydrizon **2** ab, das aus Ethanol (**2C**: Methanol; **2Db**: Ethanol/Wasser) umkristallisiert wurde. Rohes **2A** [nach Xylol-Behandlung von 30 min (s. o.) sowie von 2 h noch ca. 40% **1A** enthaltend (¹H-NMR-Befund)] wurde direkt aus Wasser, rohes **2Ec** unmittelbar aus Ethanol umkristallisiert; Daten s. Tab. 1 und 2.

b) Je 1 mmol **1Ba**, **f**, **g** wurde in 3 ml Dimethylsulfoxid auf 140–150 °C erhitzt. Nach 1.5 h (**1Bf**: 5 h) kühlte man ab, verdünnte mit 15 ml Wasser, beließ 12 h bei 0–5 °C und saugte ab. Die weitere Behandlung erfolgte entsprechend Vorschrift a); Daten s. Tab. 1 und 2.

CAS-Registry-Nummern

1A: 95335-58-3 / **1Ba**: 23579-56-8 / **1Bf**: 23579-57-9 / **1Bg**: 126256-55-1 / **1C**: 23579-58-0 / **1Db**: 126256-56-2 / **1Dc**: 126256-57-3 /

1Dd: 126256-58-4 / **1De**: 126256-59-5 / **1Eb**: 126256-60-8 / **1Ec**: 126256-61-9 / **2A**: 126256-62-0 / **2Ba**: 10444-59-4 / **2Bf**: 38247-26-6 / **2Bg**: 10444-60-7 / **2C**: 126256-63-1 / **2Db**: 126256-64-2 / **2Dc**: 126256-65-3 / **2Dd**: 126256-66-4 / **2De**: 126256-67-5 / **2Eb**: 126256-68-6 / (*E*)-**2Ec**: 126256-69-7 / (*Z*)-**2Ec**: 126256-73-3 / **3Dc**: 126256-70-0 / **3Dd**: 126256-71-1 / **3De**: 107270-30-4 / **3Ec**: 126256-72-2

- 1) ^{1a)} Zusammenstellung bekannter Beispiele: M. Wahren, *Z. Chem.* **9** (1969) 241, dort S. 248 f. — ^{1b)} R. A. Henry, W. G. Finnegan, E. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2264.
- 2) Allgemeine Übersicht (außer Lit.^{1a)}): D. J. Brown, *Amidine Rearrangements (The Dimroth Rearrangements) in Mechanisms of Molecular Migrations* (B. S. Thyagarajan, Hrsg.), Bd. 1, S. 209–245, Wiley/Interscience, New York 1968; G. L'abbé, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 627.
- 3) ^{3a)} V. L. Nirenburg, I. Ya. Postovskii, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1965**, 946; *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR) (Engl. Transl.)* **1** (1965) 647. — ^{3b)} G. L'abbé, A. Vandendriessche, G. Van Essche, S. Toppet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **97** (1988) 543 [eine Nacharbeitung ergab für **1Ib** (R = Ph) als Schmp. 215–216 °C statt 247 °C (Lit.^{3a)} 210 °C); die spektroskopischen Daten waren reproduzierbar].
- 4) D. Moderhack, K.-H. Goos, *Chem. Ber.* **120** (1987) 921.
- 5) Vgl. die kinetisch kontrollierte Addition von Hydrogenazid an monosubstituierte Cyanamide: W. L. Garbrecht, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **18** (1953) 1014; R. A. Olofson, J. P. Pepe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3129.
- 6) ^{6a)} R. N. Butler, F. L. Scott, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3182. — ^{6b)} E. Cawkill, W. D. Ollis, C. A. Ramsden, G. P. Rowson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 724.
- 7) P. N. Gaponik, V. P. Karavai, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1984**, 1683; *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR) (Engl. Transl.)* **20** (1984) 1388.
- 8) R. Stollé, E. Gaertner, *J. Prakt. Chem.* **132** (1931) 209.
- 9) R. Raap, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3677.
- 10) Auch 5-(Alkylamino)tetrazole des Typs **1** dürften sich so verhalten: s. Synthesebefunde im Fall **1Ba**, **g** (NHMe statt NH₂)^{6a)}.
- 11) M. Charton, *Directing and Activating Effects of Doubly Bonded Groups in The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, S. 239–298, Wiley/Interscience, Chichester 1989.
- 12) Näherungswerte; ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt durch Integration des Methin-Signals (bei **1A** Integration der Methyl-Signale).
- 13) Zum schwächeren Elektronenzug des 2-substituierten 5-Tetrazolyl-Systems gegenüber dem 1-substituierten vgl. Lit.⁴⁾ und dort zit. Arbeiten.
- 14) J. Thiele, J. T. Marais, *Liebigs Ann. Chem.* **273** (1893) 144.
- 15) J. Thiele, H. Ingle, *Liebigs Ann. Chem.* **287** (1895) 233.
- 16) ^{16a)} K. A. Hofmann, H. Hock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** (1910) 1866. — ^{16b)} V. P. Shchipanov, A. I. Zabolot-skaya, R. A. Badryzlova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1975**, 850; *Chem. Heterocycl. Compd. (USSR) (Engl. Transl.)* **11** (1975) 746.
- 17) D. Moderhack, *Liebigs Ann. Chem.* **758** (1972) 29; D. Moderhack, *Chem. Ber.* **108** (1975) 887.
- 18) F. L. Scott, W. N. Morrish, J. Reilly, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 692.

[47/90]