

Synthese neuartig substituierter Pyridazin-6(1*H*)-one[#]

K. Gewalt*, M. Rehwald, H. Müller, P. Bellmann und H. Schäfer

Institut für Organische und Farbenchemie der Technischen Universität Dresden, D-01062 Dresden, Bundesrepublik Deutschland

Summary. Arylhydrazono acetamides **1** react with chloroacetic acid chloride to give N-chloroacetyl derivatives **2**. Subsequent reaction with pyridines followed by ring closure yield 1-(4-amino-6-oxo-pyridazin-5-yl)-pyridinium chlorides **3**. Analogously, 1-(6-oxo-pyridazin-5-yl)-pyridinium chloride (**5**) and 6-oxo-5-pyridinio-pyridazin-4-olate (**4**) are formed from phenylhydrazono derivatives and pyridine. Treatment of **3** and **4** with hydrazinium hydrate gives 4,5-diamino-6-oxo-pyridazin-3-carbohydrazides **6** and 5-amino-4-hydroxy-pyridazin-6(1*H*)-one (**8**). An analogous ring cleavage of **3e** and **5** gives rise to 4,5-diamino- and 5-amino-pyridazin-6(1*H*)-ones **7**. On treatment of the pyridinium salts **3** with caustic soda in water, nucleophilic addition of the amino group to the pyridinium ring takes place and stable dehydrated products **9** are isolated.

Keywords. Chloroacetic acid chloride; Phenylhydrazono acetamides; Pyridines; Pyridazin-5-yl-pyridinium chlorides; 4,5-Diamino-pyridazin-6(1*H*)-ones.

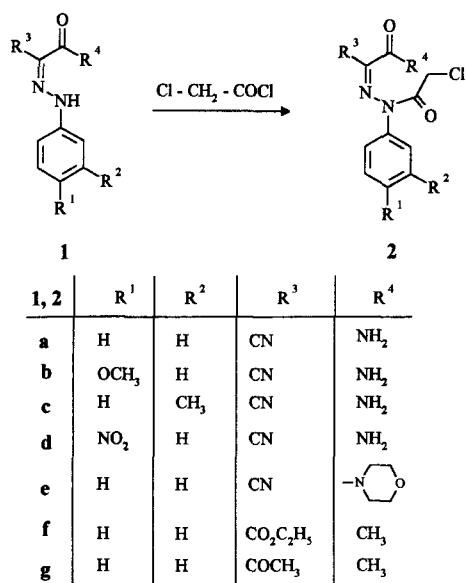
Einleitung

1-(4-Amino-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin-3-yl)-pyridiniumchloride sind von uns aus Anthranilonitril hergestellt worden [1]. Bei der Darstellung von Hetarylsulfoniumsalzen haben wir bereits auf die Phenylhydrazonocyanessigsäurederivate als Edukte zurückgegriffen [2]. Uns interessierte nun, ob die Synthese der Arylpyridiniumsalze auch zur Herstellung von Monocyclen geeignet ist.

Ergebnisse und Diskussion

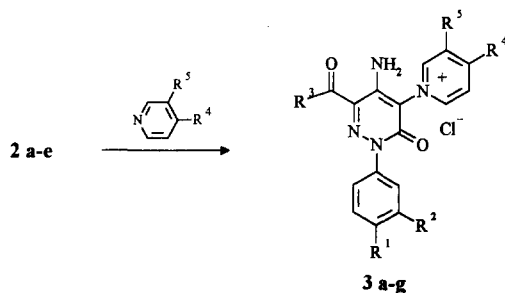
Zur Synthese von Monocyclen boten sich Phenylhydrazonoessigsäurederivate an. Es stellte sich aber bald heraus, daß nur die Phenylhydrazonocyanessigsäureamide **1a–e** von Chloracetylchlorid unter Bildung der 2-(Chloracetyl-aryl-hydrazono)-2-cyanacetamide **2a–e** acetyliert wurden [3]. Bei den nicht chloracetylierbaren Phenylhydrazonocyanessigsäureester- und -nitrilderivaten handelt es sich um vinyloge Säureamide, deren NH-Acidität durch einen zusätzlichen Akzeptorsubstituenten verstärkt wird, was die Chloracetylierung unter den angegebenen Versuchsbedingungen verhindert. Phenylhydrazonoacetessigester und -acetylaceton **1f, g** ließen sich zu **2f, g** chloracetylieren.

[#] Herrn Professor Dr. Fritz Sauter zum 65. Geburtstag gewidmet



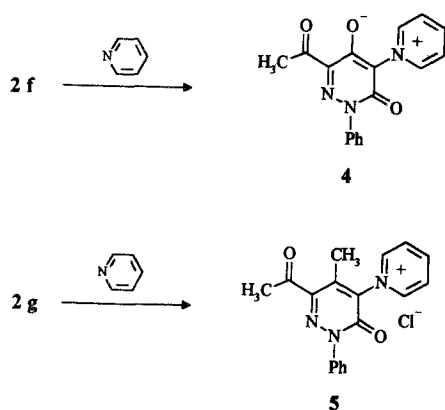
Schema 1

Die Quaternierung von Pyridinen mit **2a–e** wird von einer *Thorpe-Ziegler*-Cyclisierung gefolgt, und man erhält unmittelbar die Pyridazin-5-yl-pyridiniumchloride **3a–g**. In gleicher Weise entsteht aus **2f** das 5-Pyridinio-pyridazin-4-olat **4** und aus **2g** das Pyridazin-5-yl-pyridiniumchlorid **5**. Die Olatbildung in **4** dominiert erwartungsgemäß über die *Knoevenagel*-Kondensation. Obwohl die Synthese von Aminopyridazinonen in jüngerer Zeit bearbeitet wurde [4, 5], ist ein solcher Ringschluß bisher nicht beschrieben worden.



3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	H	H	NH ₂	H	H
b	OCH ₃	H	NH ₂	H	H
c	H	CH ₃	NH ₂	H	H
d	NO ₂	H	NH ₂	H	H
e	H	H		H	H
f	H	H	NH ₂	CH ₃	H
g	H	H	NH ₂	H	CONH ₂

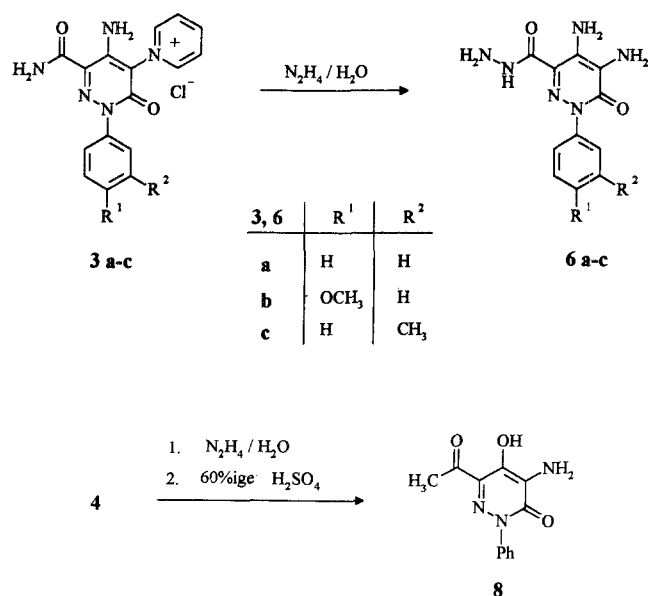
Schema 2



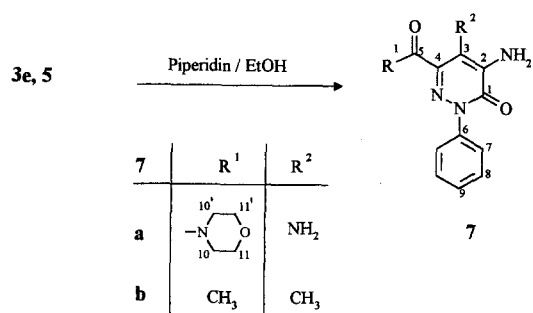
Schema 3

Die *Zincke*-Spaltung der Salze **3a–c** mit Hydrazinhydrat [6] lieferte die 4,5-Diamino-pyridazin-6(1*H*)-one **6a–c**, wobei die Amidgruppe gleichzeitig in die Hydrazidgruppe überführt wurde. Die Spaltung des Pyridinringes mit sekundären Aminen wie Piperidin [7], ließ sich an zwei Beispielen demonstrieren. Aus **3e** entsteht so das 4,5-Diamino-pyridazin-6(1*H*)-on **7a**. Analog wurde aus **5** das 4-Amino-pyridazin-6(1*H*)-on **7b** erhalten. Das 5-Pyridinio-pyridazin-4-olat **4** kann auf Grund des elektronendonator-substituierten Pyridazinylrestes nur mit Hydrazinhydrat als Base gespalten werden, und es entsteht das 5-Amino-4-hydroxy-pyridazin-6(1*H*)-on **8**.

Wie in der benzokondensierten Reihe [1] neigen auch hier die *ortho*-amino-substituierten Hetarylpyridiniumsalze zur Addition der Aminogruppe an den Pyridiniumring, gefolgt von einer Oxidation. Die mäßigen Ausbeuten und die Abwesenheit von Luftsauerstoff lassen auf eine Übertragung von Wasserstoff durch

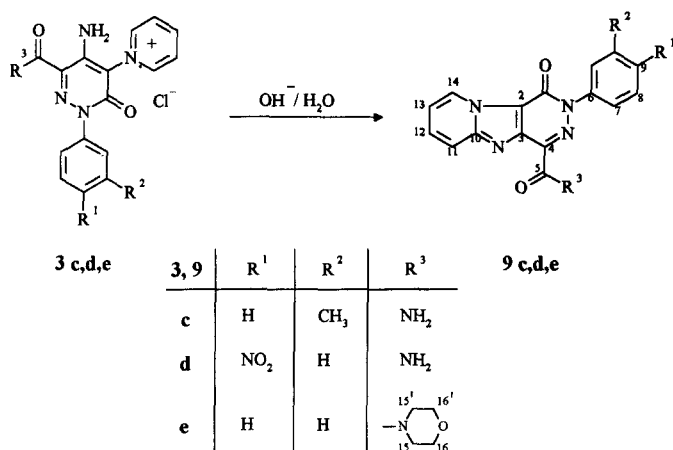


(Fortsetzung)



Schema 4. (Fortsetzung)

Disproportionierung schließen. Nach halbstündiger Behandlung der Salze **3c, d, e** mit Natronlauge isoliert man die Pyrido[1',2':1,2]imidazolo[4,5-d]pyridazin-4-yl-carbonsäureamide **9c, d, e**.



Schema 5

Experimentelles[†]

Chloracetylderivate **2**

0.02 mol Arylhydrazonoverbindung **1** werden in 5 ml Nitromethan unter Zugabe von 4.4 g (0.04 mol) Chloracetylchlorid unter Rückfluß erhitzt (**1a, b, c**: 1 h; **1c, f, g**: 3 h; **1d**: 10 h). Nach Eindampfen i. Vak. verrührt man mit wenig Ethanol und saugt ab.

2-(Chloracetyl-phenyl-hydrazono)-2-cyan-acetamid (**2a**): C₁₁H₉ClN₄O₂ (264.7); Ausb.: 3.6 g (68%); Schmp.: 204–208 °C (EtOH); IR (KBr): 1695, 1740 cm⁻¹ (CO), 2210 cm⁻¹ (CN), 3380, 3500 cm⁻¹ (NH); ¹H-NMR: δ (ppm) = 5.36 (s, 2H, CH₂), 7.50 (m, 7H, ArH, NH₂).

2-(Chloracetyl-(4-methoxy-phenyl)-hydrazono)-2-cyan-acetamid (**2b**): C₁₂H₁₁ClN₄O₃ (294.7); Ausb.: 3.3 g (56%); Schmp.: 200–206 °C (EtOH); IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (CO), 2205 cm⁻¹ (CN), 3340, 3455 cm⁻¹ (NH); ¹H-NMR: δ (ppm) = 3.82 (s, 3H, CH₃), 5.22 (s, 2H, CH₂), 7.07, 7.33 (2d, 2H, ArH), 7.87 (s, 2H, NH₂).

[†] Die Elementaranalysen (C, H, Cl, N) stimmten mit den berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein

2-(Chloracetyl-*m*-tolyl-hydrazono)-2-cyan-acetamid (**2c**): $C_{12}H_{11}ClN_4O_2$ (278.7); Ausb.: 4.9 g (88%); Schmp.: 159–162 °C (*n*-BuOH); IR (KBr): 1740 cm^{-1} (CO), 2210 cm^{-1} (CN), 3360, 3490 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.31 (s, 3H, CH_3), 5.20 (s, 2H, CH_2), 7.33 (m, 4H, ArH), 7.86 (s, 2H, NH_2).

2-(Chloracetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazono)-2-cyan-acetamid (**2d**): $C_{11}H_8ClN_5O_4$ (309.7); Ausb.: 3.1 g (50%); Schmp.: 235–238 °C (*n*-BuOH); IR (KBr): 1750 cm^{-1} (CO), 2205 cm^{-1} (CN), 3320, 3480 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ (ppm) = 4.86 (s, 2H, CH_2), 7.40–8.06 (2d, 4H, ArH), 7.60 (s, 2H, NH_2).

2-(Chloracetyl-phenyl-hydrazono)-2-cyan-acetmorpholid (**2e**): $C_{15}H_{15}ClN_4O_3$ (334.8); Ausb.: 3.8 g (57%); Schmp.: 170–172 °C (EtOH).

3-Oxo-2-(chloracetyl-phenyl-hydrazono)-butansäureethylester (**2f**): $C_{14}H_{15}ClN_2O_4$ (310.7); Ausb.: 4.8 g (77%); Schmp.: 167–169 °C (MeCN); IR (KBr): 1725, 1681, 1691 cm^{-1} (CO).

3-(Chloracetyl-phenyl-hydrazono)-pentan-2,4-dion (**2g**): $C_{13}H_{13}ClN_2O_3$ (280.7); Ausb.: 4.15 g (74%); Schmp.: 182–184 °C (AcOH).

Pyridiniumsalze **3a–e**

0.01 mol **2** wird in einem gerührten Gemisch aus 5 ml Nitromethan und 5 ml Pyridin 1 hr unter Rückfluß erhitzt. Nach deutlicher Ausfällung von **3** fügt man 5 ml *n*-Butanol hinzu und rührt noch 1 h bei 80 °C. Nach Abkühlung wird abgesaugt.

1-(4-Amino-3-carbamoyl-6-oxo-1-phenyl-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-pyridiniumchlorid (**3a**): $C_{16}H_{14}ClN_5O_2$ (343.8); Ausb.: 1.8 g (52%); Schmp.: 292–295 °C (EtOH); IR (KBr): 1650, 1700 cm^{-1} (CO), 3295, 3480 cm^{-1} (NH).

1-(4-Amino-3-carbamoyl-6-oxo-1-(4-methoxy-phenyl)-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-pyridinium-chlorid (**3b**): $C_{17}H_{16}ClN_5O_3 \cdot 2H_2O$ (409.8); Ausb.: 2.0 g (49%); Schmp.: 308–311 °C (AcOH); IR (KBr): 1695, 1720 cm^{-1} (CO), 3300, 3450 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ (ppm) = 3.80 (s, 3H, CH_3), 7.08, 7.66 (2d, 4H, ArH), 8.08 (s, 2H, NH_2), 8.30 (s, 2H, NH_2), 8.76 (m, 5H, PyH).

1-(4-Amino-3-carbamoyl-6-oxo-1-*m*-tolyl-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-pyridiniumchlorid (**3c**): $C_{17}H_{16}ClN_5O_2$ (357.8); Ausb.: 2.5 g (48%); Schmp.: 294–298 °C (EtOH); IR (KBr): 1630, 1695 cm^{-1} (CO), 3300, 3360 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.33 (s, 3H, CH_3), 7.53 (m, 4H, ArH), 8.22 (s, 2H, NH_2), 8.44 (s, 2H, NH_2), 8.95 (m, 5H, PyH).

1-(4-Amino-3-carbamoyl-6-oxo-1-(4-nitro-phenyl)-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-pyridiniumchlorid (**3d**): $C_{16}H_{13}ClN_6O_4 \cdot H_2O$ (406.8); Ausb.: 1.5 g (41%); Schmp.: 343–346 °C (AcOH); IR (KBr): 1585, 1580 cm^{-1} (CO), 3100, 3280 cm^{-1} (NH).

1-(4-Amino-3-(morpholinocarbonyl)-6-oxo-1-phenyl-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-pyridiniumchlorid (**3e**): $C_{20}H_{20}ClN_5O_3$ (413.9); Ausb.: 3.3 g (80%); Schmp.: 255–265 °C (EtOH); IR (KBr): 1625, 1638 cm^{-1} (CO), 3033 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ (ppm) = 3.5–3.8 (m, 8H, CH_2), 7.4 (m, 7H, ArH, NH_2), 8.4 (t, 2H, PyH), 8.8 (t, 1H, PyH), 9.2 (d, 2H, PyH).

1-(4-Amino-3-carbamoyl-6-oxo-1-phenyl-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-4-methyl-pyridiniumchlorid (**3f**): 2.65 g (0.01 mol) **2a** und 1.86 g (0.02 mol) γ -Picolin werden in 5 ml *n*-Butanol 5 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wird abgesaugt. $C_{17}H_{16}ClN_5O_2$ (357.8); Ausb.: 1.0 g (28%); Schmp.: 308–312 °C (DMF); IR (KBr): 1640, 1680 cm^{-1} (CO), 3300 cm^{-1} (NH).

1-(4-Amino-3-carbamoyl-6-oxo-1-phenyl-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid (**3g**): 2.65 g (0.01 mol) **2a** und 2.48 g (0.02 mol) Nicotinsäureamid werden in 5 ml *n*-Butanol 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt. $C_{17}H_{15}ClN_6O_3 \cdot H_2O$ (422.8); Ausb.: 0.8 g (19%); Zers.-P.: 270 °C (AcOH); IR (KBr): 1620, 1690 cm^{-1} (CO), 3110–3390 cm^{-1} (NH).

3-Acetyl-6-oxo-1-phenyl-5-pyridinio-1,6-dihydro-pyridazin-4-olat (**4**): 3.1 g (0.01 mol) **2f** werden mit 5 ml Nitromethan und 3 ml Pyridin 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird mit Ethanol gewaschen und abgesaugt. $C_{17}H_{13}N_3O_3$ (307.3); Ausb.: 3.0 g (98%); Schmp.: 248–251 °C (MeCN); IR (KBr): 1639, 1694 cm^{-1} (CO); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.49 (s, 3H, CH_3), 7.3–7.8 (m, 5H, ArH), 8.1 (t, 2H, PyH), 8.6 (t, 1H, PyH), 9.0 (d, 2H, PyH).

1-(3-Acetyl-4-methyl-6-oxo-1-phenyl-1,6-dihydro-pyridazin-5-yl)-pyridiniumchlorid (**5**): 2.8 g (0.01 mol) **2g** werden mit 2 ml Pyridin in 20 ml *n*-Butanol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird das Produkt durch Zugabe von 50 ml Ether ausgefällt. Nach 1 h saugt man ab, wäscht mit wenig Ether und trocknet im Vakuumexsikkator. $C_{18}H_{16}ClN_3O_2$ (341.8) Ausb.: 2.8 g (82%); Schmp.: 235–238 °C (*n*-Butanol); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.28 (s, 3H, CH_3), 2.61 (s, 3H, CH_3), 7.5–7.9 (m, 5H, ArH), 8.5 (t, 2H, PyH), 9.0 (t, 1H, PyH), 9.3 (d, 2H, PyH).

4,5-Diamino-3-hydrazonocarbonyl-1-phenyl-1H-pyridazin-6-on (**6a**): 3.44 g (0.01 mol) **3a** werden mit 5 ml 50 proz. Hydrazinhydrat 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung und Zugabe von 20 ml Wasser wird abgesaugt. $C_{11}H_{12}N_6O_2$ (260.3); Ausb.: 1.2 g (46%); Schmp.: 265–268 °C (AcOH); IR (KBr): 1630, 1690 cm^{-1} (CO), 3305, 3350, 3405, 3450 cm^{-1} (NH); UV/Vis: λ_{max} (lge) = 368 (3.78); 1H -NMR: δ (ppm) = 4.66 (s, 2H, NH_2), 5.44 (s, 2H, NH_2), 6.00 (s, 2H, NH_2), 7.55 (m, 5H, ArH), 9.64 (s, 1H, NH).

4,5-Diamino-3-hydrazonocarbonyl-1-(4-methoxy-phenyl)-1H-pyridazin-6-on (**6b**): Wie für **6a** beschrieben, erhält man aus 3.74 g (0.01 mol) **3b** 1.5 g (52%) **6b**. $C_{12}H_{14}N_6O_3$ (290.3); Schmp.: 245–247 °C (EtOH); UV/Vis: λ_{max} (lge) = 364 (3.62); 1H -NMR: δ (ppm) = 3.81 (s, 3H, CH_3), 4.50 (s, 2H, NH_2), 5.39 (s, 2H, NH_2), 5.94 (s, 3H, NH_2 , NH), 6.97, 7.59 (2d, 4H, ArH).

4,5-Diamino-3-hydrazonocarbonyl-1-(3-methyl-phenyl)-1H-pyridazin-6-on (**6c**): Wie für **6a** beschrieben, erhält man aus 3.58 g (0.01 mol) **3c** 1.0 g (32%) **6c**. $C_{12}H_{14}N_6O_2 \cdot H_2O$ (310.3); Schmp.: 234–236 °C (EtOH); IR (KBr): 1640, 1680 cm^{-1} (CO), 3350, 3440 cm^{-1} (NH); UV/Vis: λ_{max} (lge) = 369 (3.76); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.33 (s, 3H, CH_3), 4.48 (s, 2H, NH_2), 5.37 (s, 2H, NH_2), 5.95 (s, 2H, NH_2), 7.33 (m, 4H, ArH), 9.60 (s, 1H, NH).

4,5-Diamino-3-(morpholino-4-carbonyl)-1-phenyl-1H-pyridazin-6-on (**7a**): 4.14 g (0.01 mol) **3e** werden in einer Lösung aus 10 ml Piperidin und 10 ml Ethanol 0.5 h bei 60 °C gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand mit 50 ml Wasser verrieben und abgesaugt. Umkristallisiert wird aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle. $C_{15}H_{17}N_5O_3$ (315.3); Ausb.: 2.2 g (70%); Schmp.: 196–198 °C (EtOH/ H_2O); 1H -NMR: δ (ppm) = 3.4–3.7 (m, 8H, CH_2), 5.15 (s, 2H, NH_2), 5.5 (s, 2H, NH_2), 7.3–7.6 (m, 5H, ArH); ^{13}C -NMR: δ (ppm) = 163.20 (s, C-1), 125.23 (s, C-2), 135.16 (s, C-3), 124.50 (s, C-4), 155.20 (s, C-5), 141.91 (s, C-6), 125.77 (d, C-7), 128.43 (d, C-8), 127.44 (d, C-9), 41.92, 47.21 (2t, C-10 und C-10'), 65.93, 66.44 (2t, C-11 und C-11').

3-Acetyl-5-amino-4-methyl-1-phenyl-1H-pyridazin-6-on (**7b**): Wie für **7a** beschrieben, erhält man aus 3.42 g (0.01 mol) **5** 1.89 g (74%) **7b**. $C_{13}H_{13}N_3O_2$ (243.3); Schmp.: 188–190 °C (EtOH); IR (KBr): 1636, 1702 cm^{-1} (CO), 3362, 3471 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.45 (s, 3H, CH_3), 6.45 (s, 2H, NH_2), 7.4–7.8 (m, 5H, ArH).

3-Acetyl-5-amino-4-hydroxy-1-phenyl-1H-pyridazin-6-on (**8**): 3.07 g (0.01 mol) **4** werden mit 30 ml 50 proz. Hydrazinhydrat bei einer Badtemperatur von 160 °C 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung und Zugabe von 50 ml Wasser wird abgesaugt. Der Niederschlag wird in 10 ml 60 proz. Schwefelsäure gelöst und 1 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung verdünnt man mit 20 ml Wasser, neutralisiert mit 10 g Natriumcarbonat, stellt die Lösung durch Zugabe von verd. Essigsäure auf pH 6 ein und saugt ab. $C_{12}H_{11}N_3O_3$ (245.2); Ausb.: 1.54 g (63%); Schmp.: 162–163 °C (EtOH); 1H -NMR: δ (ppm) = 2.53 (s, 3H, CH_3), 5.84 (s, 2H, NH_2), 7.4–7.7 (m, 5H, ArH), 10.1 (s, 1H, OH).

(1-Oxo-1,2-dihydro-2-(3-methyl-phenyl)-pyrido[1',2':1,2]imidazol[4,5]pyridazin-4-yl)carboxamid (**9c**): 1.79 g (5 mmol) **3c** werden in 10 ml 50 proz. Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 2 ml 10 N Natronlauge unter Rühren versetzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach 30 min

Rühren wird der Niederschlag abgesaugt und aus DMF unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. C₁₇H₁₃N₅O₂·H₂O (337.3); Schmp.: 307–309 °C (DMF); IR (KBr): 1680, 1710 cm⁻¹ (CO), 3140, 3360 cm⁻¹ (NH).

(1-Oxo-1,2-dihydro-2-(4-nitro-phenyl)-pyrido[1',2':1,2]imidazolo[4,5-d]pyridazin-4-yl)-carboxamid (9d): Wie für 9c beschrieben, erhält man aus 2.03 g 3d (5 mmol) 9d. C₁₆H₁₀N₆O₄ (350.3); Zers.-P. > 360 °C (DMF); IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (CO), 3110, 3430 cm⁻¹ (NH).

(1-Oxo-1,2-dihydro-2-phenyl-pyrido[1',2':1,2]imidazolo[4,5-d]pyridazin-4-yl)-carbonsäure-morpholid (9e): Wie für 9c beschrieben, erhält man aus 2.07 g (5 mmol) 3e nach Kristallisation aus EtOH 1.1 g (59%) 9e vom Schmp. 241–243 °C, C₂₀H₁₇N₅O₃ (375.4); ¹³C-NMR: δ (ppm) = 161.43 (s, C-1), 119.35 (s, C-2), 140.94 (s, C-3 und C-6), 138.28 (s, C-4), 153.86 (s, C-5), 126.43 (d, C-7), 128.70 (d, C-8), 128.05 (d, C-9 und C-12), 149.28 (s, C-10), 117.91 (d, C-11), 115.25 (d, C-13), 132.01 (d, C-14), 41.93, 46.89 (2t, C-15 und C-15'), 66.04, 66.46 (2t, C-16 und C-16').

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Gewald K., Schäfer H., Bellmann P., Müller H. (1991) Chem. Ber. **124**: 1237–1241
- [2] Gewald K., Rehwald M., Gruner M. (1993) Liebigs Ann. Chem. 457–463
- [3] Bellmann P., Gewald K., Müller H., Schäfer H. (1991) Dtsch. Pat. (DDR) 292255, 25. Juli 1991. Chem. Abstr. **115**: P 280045
- [4] Ghazlan S. A. S., Mohamed M. H., Soliman A. Y., Bakeer H. (1989) Gazz. Chim. Ital. **119**(2): 95–7 (Eng.)
- [5] El-Bannany A. A., El-Assar A. A., El-Nagdy M. H. (1989) J. Prakt. Chem. **331**(5), 726–30 (Eng.)
- [6] Schäfer H., Gewald K., Bellmann P., Lohmann D., Laban G. (1988) Dtsch. Pat. (DDR) 242 806, 11.02.87; Chem. Abstr. **109**: 170249z
- [7] Dickoré K., Kröhnke F. (1960) Chem. Ber. **93**: 2479

Received July 27, 1994. Accepted August 13, 1994