

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

117. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND

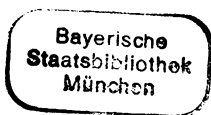


WEINHEIM

1984
HEFT 3

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85 78 38 30.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetrossener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.



Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 770. – DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 85. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

For U.S.A., Canada, Mexico, Central and South America:

Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, Annual subscription price: \$ 505.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY 11431. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, Florida 33441, U.S.A.

U.S. Postmasters: Send address changes for Chemische Berichte to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441.

INHALT VON HEFT 3

117. Jahrgang 1984

Nachruf

Hummel H. G.: Walter Reppe 1892 – 1969 I

PHYSIKALISCHE CHEMIE

Bernlöhr Werner, *Beckhaus* Hans-Dieter, *Peters* Karl, *Schnering* von Hans Georg und *Rüchardt* Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXIV: Hexacyclopropyl-ethan – Struktur, Thermochemie und Stabilität 1013

Bernlöhr Werner, *Beckhaus* Hans-Dieter und *Rüchardt* Christoph: Substituenteneffekte auf die C – C-Bindungsstärke, 6: Tetracyclopropylbernsteinsäuredinitril 1026

ANORGANISCHE CHEMIE

Anton Klaus, *Konrad* Peter und *Nöth* Heinrich: Beiträge zur Chemie des Bors, 134: Addukte von (Dimethylamino)boranen mit Aluminium- und Galliumhalogeniden 863

Herrmann Wolfgang A., *Weber* Cornelia, *Ziegler* Manfred L. und *Pahl* Claudia: Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XLV: Ein vereinfachtes Syntheseverfahren für μ -Alkylden-Komplexe am Beispiel neuartiger Dimetallaspirane 875

Köhler Frank H., *Geike* Walter A., *Hofmann* Peter, *Schubert* Ulrich und *Stauffert* Peter: Verknüpfung von Metallocenen in Serie: $Cp_2V - CpFeCp - VCp_2$ 904

Taubald Ute, *Nagel* Ulrich und *Beck* Wolfgang: Dichloropalladium(II)-Komplexe mit α -Aminosäuren, α -Aminosäureestern, Dipeptiden und Dipeptidestern 1003

Roland Eckehart und *Vahrenkamp* Heinrich: Darstellung und Chemie des Clusters $SRuCo_2(CO)_9$ 1039

Schmid Günter, *Kampmann* Detlef, *Höhner* Uwe, *Bläser* Dieter und *Boese* Roland: Azaborolinyln-Komplexe, XIII: Synthese und Eigenschaften von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^3 -1,2-azaborolinylnickel 1052

Paetzold Peter, *Plotoh* von Christoph, *Schmid* Günter, *Boese* Roland, *Schrader* Bernhard, *Bougeard* Daniel, *Pfeiffer* Uwe, *Gleiter* Rolf und *Schäfer* Wolfgang: Darstellung, Reaktionen und Struktur von *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran 1089

Weber Lothar und *Wewers* Dietmar: Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, III: Präparative, stereochemische und mechanistische Aspekte bei der koordinationschemischen Stabilisierung instabiler Ylid-Chelatliganden 1103

Blasius Ewald und *Rausch* Ralf Andreas; unter Mitarbeit von *Andreotti* Giovanni Dario und *Rebizant* Jean: Darstellung und Komplexbildung phenyl- und (4-phenylbutyl)-substituierter Kronenether 1113

Paprott Gerhard, *Lentz* Dieter und *Seppelt* Konrad: Auf dem Weg zum Pentafluorocyclopentadienyl-Anion: 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien 1153

Kohl Franz X., *Schlüter* Ewald, *Jutzi* Peter, *Krüger* Carl, *Wolmershäuser* Gotthelf, *Hofmann* Peter und *Stauffert* Peter: Azinkomplexe des (Pentamethylcyclopentadienyl)-germanium- und -zinn-Kations 1178

<i>Eichbichler</i> Johann und <i>Peringer</i> Paul: Zur Reaktion von Quecksilber(II)-halogeniden mit sekundären Phosphanen	1215
<i>Anton</i> Klaus, <i>Euringer</i> Christine und <i>Nöth</i> Heinrich: Beiträge zur Chemie des Bors, 135: Additionsverbindungen von 1,3,2-Diazaborolidinen mit Aluminium- und Galliumhalogeniden	1222
<i>Olgemöller</i> Luitgard und <i>Beck</i> Wolfgang: Reaktive Platin-Komplexe mit α -Aminosäurederivaten und ihre ^{31}P - und ^{15}N -Kernresonanzspektren	1241

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Häfelinger</i> Günter, <i>Beyer</i> Michael, <i>Burry</i> Patrick, <i>Eberle</i> Beate, <i>Ritter</i> Günter, <i>Westermayer</i> Gerlinde und <i>Westermayer</i> Manfred: Empirisches Inkrementsystem für Methylgruppensignale sowie Ringstrombeeinflussung der Protonen-NMR-Spektren methylsubstituierter Biphenylderivate	895
<i>Knaap van der</i> Theodorus A. und <i>Bickelhaupt</i> Friedrich: (2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenyliden)phosphan	915
<i>Römer</i> Roland, <i>Harnisch</i> Joachim, <i>Röder</i> Andrea, <i>Schöffner</i> Agnes, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Germain</i> Gabriel und <i>Arrieta</i> Juan Manuel: Brückenkopf-gekoppelte Bicyclo[1.1.0]butane: Darstellung und Eigenschaften	925
<i>Vögtle</i> Fritz und <i>Ohm</i> Christian: Saure Komplexe mit Donor-verstärkter Pyridin-Ankergruppe	948
<i>Vögtle</i> Fritz, <i>Schäfer</i> Helga und <i>Ohm</i> Christian: Neue saure Komplexe nach dem Stereologie-Konzept	955
<i>Christl</i> Manfred, <i>Lang</i> Reinhard, <i>Reimann</i> Wolfgang und <i>Irngartinger</i> Hermann: Darstellung und Röntgenstrukturanalyse des Diels-Alder-Addukts von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion an Octavalen	959
<i>Weinges</i> Klaus, <i>Kasel</i> Wolfgang, <i>Klein</i> Jürgen, <i>Hubertus</i> Georg, <i>Irngartinger</i> Hermann, <i>Huber-Patz</i> Ursula und <i>Rodewald</i> Hans: Kondensierte Ringsysteme, XV: Über die Reaktion von α -Chlorsulfoxiden mit Kalium- <i>tert</i> -butylat am Beispiel der Synthese von Oxapropellenen	966
<i>García Martínez</i> Antonio, <i>Espada Ríos</i> Iluminada, <i>Osío Barcina</i> José und <i>Montero Hernández</i> Manuel: Über die Selektivität bei der Umsetzung von Carbokationen mit Nucleophilen	982
<i>Butters</i> Thomas und <i>Winter</i> Werner: Synthese von Triphenylphosphan-en-inen und Phosphindolen sowie Röntgenstrukturanalyse von zwei Phosphindolen	990
<i>Taubald</i> Ute, <i>Nagel</i> Ulrich und <i>Beck</i> Wolfgang: Dichloropalladium(II)-Komplexe mit α -Aminosäuren, α -Aminosäureestern, Dipeptiden und Dipeptidestern	1003
<i>Bernlöhr</i> Werner, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, <i>Peters</i> Karl, <i>Schnering von</i> Hans Georg und <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXIV: Hexacyclopopyl-ethan – Struktur, Thermochemie und Stabilität	1013
<i>Bernlöhr</i> Werner, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter und <i>Rüchardt</i> Christoph: Substituenteneffekte auf die C – C-Bindungsstärke, 6: Tetracyclopopylbernsteinsäuredinitril	1026
<i>Anders</i> Ernst und <i>Gaßner</i> Thomas: [1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]phosphonium-Salze, 3: Reduktive C-Acylierung aromatischer Aldehyde	1034

<i>Kirste Karl, Poppek Rainer und Rademacher Paul: Photoelektronenspektren und Konformationsverhalten von Azinen</i>	1061
<i>Günther Maria-Eugenia, Aydin Rafet, Buchmeier Willi, Engelen Bernward und Günther Harald: Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXIX: Einfache Synthese von Benzocycloocten durch Protonierung von Biphenylen-Dianion</i> ..	1069
<i>Abdel-Hady Sayed A. L., Badawy Mohamed A., Ibrahim Yehia A. und Pfeleiderer Wolfgang: Synthese und Struktur von as-Triazinochinazolinen, I</i>	1077
<i>Badawy Mohamed A., Abdel-Hady Sayed A. L., Eid Mohga M. und Ibrahim Yehia A.: Synthese und Struktur von as-Triazinochinazolinen, II</i>	1083
<i>Paetzold Peter, Plotho von Christoph, Schmid Günter, Boese Roland, Schrader Bernhard, Bougeard Daniel, Pfeiffer Uwe, Gleiter Rolf und Schäfer Wolfgang: Darstellung, Reaktionen und Struktur von tert-Butyl(tert-butylimino)boran</i>	1089
<i>Blasius Ewald und Rausch Ralf Andreas; unter Mitarbeit von Andretti Giovanni Dario und Rebizant Jean: Darstellung und Komplexbildung phenyl- und (4-phenylbutyl)-substituierter Kronenether</i>	1113
<i>Kaufmann Dieter und de Meijere Armin: Zum Substituenteneinfluß auf die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen: cyclopropyl- und methylsubstituierte Modellsysteme</i> .	1128
<i>Adam Waldemar, Carballeira Nestor, Scheutzwow Dieter, Peters Karl, Peters Eva-Maria und Schnering von Hans Georg: Über den Mechanismus der Bildung von Umlagerungsprodukten bei der Addition von Arensulfenylchlorid und 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion an Benzonorbornadiene</i>	1139
<i>Jochims Johannes C., Abu-El-Halawa Rajab, Zsolnai Laszlo und Huttner Gottfried: Metallkomplexe von Cyanamiden und ihre Alkylierung zu Cyanamidiumsalsen. Eine allgemeine Synthese hochsubstituierter Harnstoffe, Isoharnstoffe und Guanidine</i> ...	1161
<i>Fliege Werner, Grashey Rudolf und Huisgen Rolf: 1,3-Dipolare Cycloadditionen, 91: Die Chemie des N-Methyl-C-phenylnitrilimins</i>	1194
<i>Eichel Wolfgang, Hampe Ulf und Boldt Peter: Synthese von 1-(Fluormethyl)-, 1-(Fluorformyl)- und 1-Cyanbicyclo[2.2.2]oct-2-enen</i>	1235
<i>Olgemöller Luitgard und Beck Wolfgang: Reaktive Platin-Komplexe mit α-Aminosäurederivaten und ihre ^{31}P- und ^{15}N-Kernresonanzspektren</i>	1241
<i>Saalfrank Rolf W. und Weiß Bernhard: Synthesen mit Alkylendiazoniumsalzen, III: ω, ω'-Di-1H-1,2,3-triazolylalkane aus Ethendiazoniumhexachloroantimonaten und ω, ω'-Diaminoalkanen</i>	1246
<i>Bestmann Hans Jürgen und Wölfel Gerhard: Eine einfache Synthese primärer Amine über ihre N,N-Bis(trimethylsilyl)-Derivate</i>	1250
<i>Diederich François, Schneider Karin und Staab Heinz A.: Dibenz[a,j]anthracen durch Photocyclodehydrierung von 9,10-Dihydro-2-styrylphenanthren</i>	1255
<i>Langhals Elke, Langhals Heinz und Rüchardt Christoph: Eine einfache Synthese der 5-Cyan-2-pyridincarbonsäure und ihres Amids</i>	1259
Berichtigung	1262

CONTENTS OF No. 3

Obituary

<i>Hummel</i> H. G.: Walter Reppe 1892 – 1969	I
---	---

PHYSICAL CHEMISTRY

<i>Bernlöhr</i> Werner, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, <i>Peters</i> Karl, <i>Schnering von</i> Hans Georg, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XXIV: Hexacyclopopylethane – Structure, Thermochemistry, and Stability	1013
<i>Bernlöhr</i> Werner, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Substituent Effects on the C – C Bond Strength, 6: Tetracyclopopylsuccinonitrile	1026

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Anton</i> Klaus, <i>Konrad</i> Peter, and <i>Nöth</i> Heinrich: Contributions to the Chemistry of Boron, 134: Adducts of (Dimethylamino)boranes with Aluminium and Gallium Halides	863
<i>Herrmann</i> Wolfgang A., <i>Weber</i> Cornelia, <i>Ziegler</i> Manfred L., and <i>Pahl</i> Claudia: Transition Metal Methylene Complexes, XLV: A Simplified Synthetic Method for μ -Alkylidene Complexes Demonstrated for the Preparation of Novel Dimetallspiranes	875
<i>Köhler</i> Frank H., <i>Geike</i> Walter A., <i>Hofmann</i> Peter, <i>Schubert</i> Ulrich, and <i>Stauffert</i> Peter: Linkage of Metallocenes in Series: $Cp_2V - CpFeCp - VCp_2$	904
<i>Taubald</i> Ute, <i>Nagel</i> Ulrich, and <i>Beck</i> Wolfgang: Dichloropalladium(II) Complexes with α -Amino Acids, α -Amino Acid Esters, Dipeptides, and Dipeptide Esters	1003
<i>Roland</i> Eckehart and <i>Vahrenkamp</i> Heinrich: Preparation and Chemistry of the Cluster $SRuCo_2(CO)_9$	1039
<i>Schmid</i> Günter, <i>Kampmann</i> Detlef, <i>Höhner</i> Uwe, <i>Bläser</i> Dieter, and <i>Boese</i> Roland: Azaborolanyl Complexes, XIII: Synthesis and Properties of Bis(1- <i>tert</i> -butyl-2-methyl- η^3 -1,2-azaborolanyl)nickel	1052
<i>Paetzold</i> Peter, <i>Plotoh von</i> Christoph, <i>Schmid</i> Günter, <i>Boese</i> Roland, <i>Schrader</i> Bernhard, <i>Bougeard</i> Daniel, <i>Pfeiffer</i> Uwe, <i>Gleiter</i> Rolf, and <i>Schäfer</i> Wolfgang: Preparation, Reactions, and Structure of <i>tert</i> -Butyl(<i>tert</i> -butylimino)borane	1089
<i>Weber</i> Lothar and <i>Wewers</i> Dietmar: Transition Metal Complexes of Instable Ylides, III: Preparative, Stereochemical, and Mechanistic Aspects of the Stabilization of Instable Ylidic Chelate Ligands by Coordination to Chromium	1103
<i>Blasius</i> Ewald and <i>Rausch</i> Ralf Andreas; with <i>Andreetti</i> Giovanni Dario and <i>Rebizant</i> Jean: Synthesis and Complex Formation of Phenyl- and (4-Phenylbutyl)-substituted Crown Ethers	1113
<i>Paprott</i> Gerhard, <i>Lentz</i> Dieter, and <i>Seppelt</i> Konrad: On the Way to Pentafluorocyclopentadienyl Anion: 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadiene	1153
<i>Kohl</i> Franz X., <i>Schlüter</i> Ewald, <i>Jutzi</i> Peter, <i>Krüger</i> Carl, <i>Wolmershäuser</i> Gotthelf, <i>Hofmann</i> Peter, and <i>Stauffert</i> Peter: Azine Complexes of the (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium and -tin Cation	1178

<i>Eichbichler</i> Johann and <i>Peringer</i> Paul: On the Reaction of Mercury(II) Halides with Secondary Phosphanes	1215
<i>Anton</i> Klaus, <i>Euringer</i> Christine, and <i>Nöth</i> Heinrich: Contributions to the Chemistry of Boron, 135: Addition Compounds of 1,3,2-Diazaborolidines with Aluminium and Gallium Halides	1222
<i>Olgemöller</i> Luitgard and <i>Beck</i> Wolfgang: Reactive Platinum Complexes with α -Amino Acid Derivatives and their ^{31}P - and ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Spectra	1241

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Häfelinger</i> Günter, <i>Beyer</i> Michael, <i>Burry</i> Patrick, <i>Eberle</i> Beate, <i>Ritter</i> Günter, <i>Westermayer</i> Gerlinde, and <i>Westermayer</i> Manfred: Empirical Increment System for Methyl Group Signals and Ringcurrent Effects on Proton NMR Spectra of Methylsubstituted Biphenyls	895
<i>Knaap van der</i> Theodorus A. and <i>Bickelhaupt</i> Friedrich: (2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenylidene)phosphane	915
<i>Römer</i> Roland, <i>Harnisch</i> Joachim, <i>Röder</i> Andrea, <i>Schöffner</i> Agnes, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Germain</i> Gabriel, and <i>Arrieta</i> Juan Manuel: Bridgehead Coupled Bicyclo[1.1.0]butanes: Synthesis and Properties	925
<i>Vögtle</i> Fritz and <i>Ohm</i> Christian: Acidic Complexes Bearing Donor-enhancing Pyridine Anchor Groups	948
<i>Vögtle</i> Fritz, <i>Schäfer</i> Helga, and <i>Ohm</i> Christian: Novel Acidic Complexes According to the Stereology Concept	955
<i>Christl</i> Manfred, <i>Lang</i> Reinhard, <i>Reimann</i> Wolfgang, and <i>Irrgartinger</i> Hermann: Preparation and X-Ray Structure Analysis of the Diels-Alder Adduct of 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dione with Octavalene	959
<i>Weinges</i> Klaus, <i>Kasel</i> Wolfgang, <i>Klein</i> Jürgen, <i>Hubertus</i> Georg, <i>Irrgartinger</i> Hermann, <i>Huber-Patz</i> Ursula, and <i>Rodewald</i> Hans: Condensed Ring Systems, XV: About the Reaction of α -Chloro Sulfoxides with Potassium <i>tert</i> -Butoxide by the Example of the Synthesis of Oxapropellenes	966
<i>García Martínez</i> Antonio, <i>Espada Ríos</i> Iluminada, <i>Osío Barcina</i> José, and <i>Montero Hernández</i> Manuel: On the Selectivity of the Reaction of Carbocations with Nucleophiles	982
<i>Butters</i> Thomas and <i>Winter</i> Werner: Synthesis of Triphenylphosphane-enynes and Phosphindoles as well as X-Ray Analyses of two Phosphindoles	990
<i>Taubald</i> Ute, <i>Nagel</i> Ulrich, and <i>Beck</i> Wolfgang: Dichloropalladium(II) Complexes with α -Amino Acids, α -Amino Acid Esters, Dipeptides, and Dipeptide Esterse	1003
<i>Bernlöhr</i> Werner, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, <i>Peters</i> Karl, <i>Schnering von</i> Hans Georg, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Thermolabile Hydrocarbons, XXIV: Hexacyclopropylethane – Structure, Thermochemistry, and Stability	1013
<i>Bernlöhr</i> Werner, <i>Beckhaus</i> Hans-Dieter, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Substituent Effects on the C – C Bond Strength, 6: Tetracyclopropylsuccinonitrile	1026
<i>Anders</i> Ernst and <i>Gaßner</i> Thomas: [1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]phosphonium Salts, 3: Reductive C-Acylation of Aromatic Aldehydes	1034

<i>Kirste Karl, Poppek Rainer, and Rademacher Paul: Photoelectron Spectra and Conformational Properties of Azines</i>	1061
<i>Günther Maria-Eugenia, Aydin Rafet, Buchmeier Willi, Engelen Bernward, and Günther Harald: Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ringsystems, XXIX: Simple Synthesis of Benzocyclooctene by Protonation of Biphenylene Dianion</i>	1069
<i>Abdel-Hady Sayed A. L., Badawy Mohamed A., Ibrahim Yehia A., and Pfeleiderer Wolfgang: Synthesis and Structure of as-Triazinoquinazolines, I</i>	1077
<i>Badawy Mohamed A., Abdel-Hady Sayed A. L., Eid Mohga M., and Ibrahim Yehia A.: Synthesis and Structure of as-Triazinoquinazolines, II</i>	1083
<i>Paetzold Peter, Plotho von Christoph, Schmid Günter, Boese Roland, Schrader Bernhard, Bougeard Daniel, Pfeiffer Uwe, Gleiter Rolf, and Schäfer Wolfgang: Preparation, Reactions, and Structure of tert-Butyl(tert-butylimino)borane</i>	1089
<i>Blasius Ewald and Rausch Ralf Andreas; with Andreetti Giovanni Dario and Rebizant Jean: Synthesis and Complex Formation of Phenyl- and (4-Phenylbutyl)-substituted Crown Ethers</i>	1113
<i>Kauffmann Dieter and de Meijere Armin: On the Influence of Substituents on the Cope Rearrangement of 1,5-Hexadienes: Cyclopropyl- and Methyl-substituted Model Systems</i>	1128
<i>Adam Waldemar, Carballeira Nestor, Scheutzow Dieter, Peters Karl, Peters Eva-Maria, and Schnering von Hans Georg: On the Mechanism of the Formation of Rearrangement Products in the Addition of Arenesulfonyl Chloride and 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dione to Benzonorbornadienes</i>	1139
<i>Jochims Johannes C., Abu-El-Halawa Rajab, Zsolnai Laszlo, and Huttner Gottfried: Metal Complexes of Cyanamides and their Alkylation to Cyanamidium Salts. A General Synthesis of Highly Substituted Ureas, Isoureas, and Guanidines</i>	1161
<i>Fliege Werner, Grashey Rudolf, and Huisgen Rolf: 1,3-Dipolar Cycloadditions, 91: The Chemistry of N-Methyl-C-phenylnitrilimine</i>	1194
<i>Eichel Wolfgang, Hampe Ulf, and Boldt Peter: Synthesis of 1-(Fluoromethyl)-, 1-(Fluoroformyl)-, and 1-Cyanobicyclo[2.2.2]oct-2-enes</i>	1235
<i>Olgemöller Luitgard and Beck Wolfgang: Reactive Platinum Complexes with α-Amino Acid Derivatives and their ^{31}P- and ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Spectra</i>	1241
<i>Saalfank Rolf W. and Weiß Bernhard: Syntheses with Alkenediazonium Salts, III: ω, ω'-Di-1H-1,2,3-triazolylalkanes from Ethenediazonium Hexachloroantimonates and ω, ω'-Diaminoalkanes</i>	1246
<i>Bestmann Hans Jürgen and Wölfel Gerhard: A Simple Synthesis of Primary Amines via their N,N-Bis(trimethylsilyl) Derivatives</i>	1250
<i>Diederich François, Schneider Karin, and Staab Heinz A.: Dibenz[a,j]anthracene via Photo-cyclodehydrogenation of 9,10-Dihydro-2-styrylphenanthrene</i>	1255
<i>Langhals Elke, Langhals Heinz, and Rüchardt Christoph: A Simple Synthesis of 5-Cyano-2-pyridinecarboxylic Acid and its Amide</i>	1259
Correction	1262

AUTORENREGISTER

<i>Abdel-Hady, S. A. L., Badawy, M. A.,</i>	<i>Eid, M. M. s. Badawy, M. A.</i>	1083
<i>Ibrahim, Y. A. und Pfeleiderer, W. .</i>	<i>Engelen, B. s. Günther, M.-E.</i>	1069
– <i>s. Badawy, M. A.</i>	<i>Espada Ríos, I. s. García Martínez, A. .</i>	982
<i>Abu-El Halawa, R. s. Jochims, J. C. ...</i>	<i>Euringer, C. s. Anton, K.</i>	1222
<i>Adam, W., Carballeira, N.,</i>	<i>Fliege, W., Grashey, R. und</i>	
<i>Scheutzow, D., Peters, K.,</i>	<i>Huisgen, R.</i>	1194
<i>Peters, E.-M. und</i>	<i>García Martínez, A., Espada Ríos, I.,</i>	
<i>Schnering, von, H. G.</i>	<i>Osío Barcina, J. und Montero</i>	
<i>Anders, E. und Gaßner, T.</i>	<i>Hernando, M.</i>	982
<i>Andreetti, G. D. s. Blasius, E.</i>	<i>Gaßner, T. s. Anders, E.</i>	1034
<i>Anton, K. Euringer, C. und Nöth, H. .</i>	<i>Geike, W. A. s. Köhler, F. H.</i>	904
–, <i>Konrad, P. und Nöth, H.</i>	<i>Germain, G. s. Römer, R.</i>	925
<i>Arrieta, J. M. s. Römer, R.</i>	<i>Gleiter, R. s. Paetzold, P.</i>	1089
<i>Aydin, R. s. Günther, M.-E.</i>	<i>Grashey, R. s. Fliege, W.</i>	1194
<i>Badawy, M. A., Abdel-Hady, S. A. L.,</i>	<i>Günther, H. s. Günther, M.-E.</i>	1069
<i>Eid, M. M. und Ibrahim, Y. A. ...</i>	<i>Günther, M.-E., Aydin, R.,</i>	
– <i>s. Abdel-Hady, S. A. L.</i>	<i>Buchmeier, W., Engelen, B. und</i>	
<i>Beck, W. s. Olgemöller, L.</i>	<i>Günther, H.</i>	1069
– <i>s. Taubald, U.</i>	<i>Häfelinger, G., Beyer, M., Burry, P.,</i>	
<i>Beckhaus, H.-D. s. Bernlöhr, W. .</i>	<i>Eberle, B., Ritter, G.,</i>	
<i>Bernlöhr, W., Beckhaus, H.-D.,</i>	<i>Westermayer, G. und</i>	
<i>Peters, K., Schnering, von, H. G.</i>	<i>Westermayer, M.</i>	895
und <i>Rüchardt, C.</i>	<i>Hampe, U. s. Eichel, W.</i>	1235
–, <i>Beckhaus, H.-D. und Rüchardt, C.</i>	<i>Harnisch, J. s. Römer, R.</i>	925
<i>1026</i>	<i>Herrmann, W. A., Weber, C.,</i>	
<i>Bestmann, H. J. und Wölfel, G.</i>	<i>Ziegler, M. L. und Pahl, C.</i>	875
<i>Beyer, M. s. Häfelinger, G.</i>	<i>Höhner, U. s. Schmid, G.</i>	1052
<i>Bickelhaupt, F. s. Knaap, van,</i>	<i>Hofmann, P. s. Köhler, F. H.</i>	904
<i>der, T. A.</i>	– <i>s. Kohl, F. X.</i>	1178
<i>915</i>	<i>Huber-Patz, U. s. Weinges, K.</i>	966
<i>Bläser, D. s. Schmid, G.</i>	<i>Hubertus, G. s. Weinges, K.</i>	966
<i>Blasius, E. und Rausch, R. A.; unter</i>	<i>Huisgen, R. s. Fliege, W.</i>	1194
Mitarbeit von <i>Andreetti, G. D. und</i>	<i>Hummel, H. G., Nachruf auf W. Reppe</i>	I
<i>Rebizant, J.</i>	<i>Huttner, G. s. Jochims, J. C.</i>	1161
<i>1113</i>	<i>Ibrahim, Y. A. s. Abdel-Hady, S. A. L.</i>	1077
<i>Boese, R. s. Paetzold, P.</i>	– <i>s. Badawy, M. A.</i>	1083
– <i>s. Schmid, G.</i>	<i>Irgartinger, H. s. Christl, M.</i>	959
<i>1052</i>	– <i>s. Weinges, K.</i>	966
<i>Boldt, P. s. Eichel, W.</i>	<i>Jochims, J. C., Abu-El-Halawa, R.,</i>	
<i>1235</i>	<i>Zsolnai, L. und Huttner, G.</i>	1161
<i>Bougeard, D. s. Paetzold, P.</i>	<i>Jutzi, P. s. Kohl, F. X.</i>	1178
<i>1089</i>	<i>Kampmann, D. s. Schmid, G.</i>	1052
<i>Buchmeier, W. s. Günther, M.-E.</i>	<i>Kasel, W. s. Weinges, K.</i>	966
<i>1069</i>	<i>Kaufmann, D. und de Meijere, A.</i>	1128
<i>Burry, P. s. Häfelinger, G.</i>	<i>Kettenring, J. K. s. Maas, G.</i>	1262
<i>895</i>	<i>Kirste, K., Poppek, R. und</i>	
<i>Butters, T. und Winter, W.</i>	<i>Rademacher, P.</i>	1061
<i>990</i>	<i>Klein, J. s. Weinges, K.</i>	966
<i>Carballeira, N. s. Adam, W.</i>		
<i>1139</i>		
<i>Christl, M., Lang, R., Reimann, W.</i>		
und <i>Irgartinger, H.</i>		
<i>959</i>		
<i>de Meijere, A. s. Kaufmann, D.</i>		
<i>1128</i>		
<i>Diederich, F., Schneider, K. und</i>		
<i>Staab, H. A.</i>		
<i>1255</i>		
<i>Eberle, B. s. Häfelinger, G.</i>		
<i>895</i>		
<i>Eichbichler, J. und Peringer, P.</i>		
<i>1215</i>		
<i>Eichel, W., Hampe, U. und Boldt, P. .</i>		
<i>1235</i>		

<i>Knaap, van, der, T. A. und</i>		<i>Rodewald, H. s. Weinges, K.</i>	966
<i>Bickelhaupt, F.</i>	915	<i>Röder, A. s. Römer, R.</i>	925
<i>Köhler, F. H., Geike, W. A.,</i>		<i>Römer, R., Harnisch, J., Röder, A.,</i>	
<i>Hofmann, P., Schubert, U. und</i>		<i>Schöffler, A., Szeimies, G.,</i>	
<i>Stauffert, P.</i>	904	<i>Germain, G. und Arrieta, J. M.</i>	925
<i>Kohl, F. X., Schlüter, E., Jutzi, P.</i>		<i>Roland, E. und Vahrenkamp, H.</i>	1039
<i>Krüger, C., Wolmershäuser, G.,</i>		<i>Rüchardt, C. s. Bernlöhr, W.</i>	1013, 1026
<i>Hofmann, P. und Stauffert, P.</i>	1178	<i>– s. Langhals, E.</i>	1259
<i>Konrad, P. s. Anton, K.</i>	863	<i>Saalfrank, R. W. und Weiß, B.</i>	1246
<i>Krüger, C. s. Kohl, F. X.</i>	1178	<i>Schäfer, H. s. Vögtle, F.</i>	955
<i>Lang, R. s. Christl, M.</i>	959	<i>Schäfer, W. s. Paetzold, P.</i>	1089
<i>Langhals, E., Langhals, H. und</i>		<i>Scheutow, D. s. Adam, W.</i>	1139
<i>Rüchardt, C.</i>	1259	<i>Schlüter, E. s. Kohl, F. X.</i>	1178
<i>Langhals, H. s. Langhals, E.</i>	1259	<i>Schmid, G., Kampmann, D., Höhner, U.,</i>	
<i>Lentz, D. s. Paprott, G.</i>	1153	<i>Bläser, D. und Boese, R.</i>	1052
<i>Maas, G. und Kettenring, J. K.</i>	1262	<i>– s. Paetzold, P.</i>	1089
<i>Montero Hernando, M. s. García</i>		<i>Schneider, K. s. Diederich, F.</i>	1255
<i>Martínez, A.</i>	982	<i>Schnering, von, H. G. s. Adam, W.</i>	1139
<i>Nagel, U. s. Taubald, U.</i>	1003	<i>– s. Bernlöhr, W.</i>	1013
<i>Nöth, H. s. Anton, K.</i>	863, 1222	<i>Schöffler, A. s. Römer, R.</i>	925
<i>Ohm, C. s. Vögtle, F.</i>	948, 955	<i>Schrader, B. s. Paetzold, P.</i>	1089
<i>Olgemöller, L. und Beck, W.</i>	1241	<i>Schubert, U. s. Köhler, F. H.</i>	904
<i>Osío Barcina, J. s. García</i>		<i>Seppelt, K. s. Paprott, G.</i>	1153
<i>Martínez, A.</i>	982	<i>Staab, H. A. s. Diederich, F.</i>	1255
<i>Paetzold, P., Plotho, von, C.,</i>		<i>Stauffert, P. s. Köhler, F. H.</i>	904
<i>Schmid, G., Boese, R., Schrader, B.,</i>		<i>– s. Kohl, F. X.</i>	1178
<i>Bougeard, D., Pfeiffer, U.,</i>		<i>Szeimies, G. s. Römer, R.</i>	925
<i>Gleiter, R. und Schäfer, W.</i>	1089	<i>Taubald, U., Nagel, U. und Beck, W.</i>	1003
<i>Pahl, C. s. Herrmann, W. A.</i>	875	<i>Vahrenkamp, H. s. Roland, E.</i>	1039
<i>Paprott, G., Lentz, D. und Seppelt, K.</i>	1153	<i>Vögtle, F. und Ohm, C.</i>	948
<i>Peringer, P. s. Eichbichler, J.</i>	1215	<i>–, Schäfer, H. und Ohm, C.</i>	955
<i>Peters, E.-M. s. Adam, W.</i>	1139	<i>Weber, C. s. Herrmann, W. A.</i>	875
<i>Peters, K. s. Adam, W.</i>	1139	<i>Weber, L. und Wewers, D.</i>	1103
<i>– s. Bernlöhr, W.</i>	1013	<i>Weinges, K., Kasel, W., Klein, J.,</i>	
<i>Pfeiffer, U. s. Paetzold, P.</i>	1089	<i>Hubertus, G., Irngartinger, H.,</i>	
<i>Pfleiderer, W. s. Abdel-Hady, S. A. L.</i>	1077	<i>Huber-Patz, U. und Rodewald, H.</i>	966
<i>Plotho, von, C. s. Paetzold, P.</i>	1089	<i>Weiß, B. s. Saalfrank, R. W.</i>	1246
<i>Poppek, R. s. Kirste, K.</i>	1061	<i>Westermayer, G. s. Häfeling, G.</i>	895
<i>Rademacher, P. s. Kirste, K.</i>	1061	<i>Westermayer, M. s. Häfeling, G.</i>	895
<i>Rausch, R. A. s. Blasius, E.</i>	1113	<i>Wewers, D. s. Weber, L.</i>	1103
<i>Rebizant, J. s. Blasius, E.</i>	1113	<i>Winter, W. s. Butters, T.</i>	990
<i>Reimann, W. s. Christl, M.</i>	959	<i>Wölfel, G. s. Bestmann, H. J.</i>	1250
<i>Reppe, W. – Hummel, H. G., Nachruf</i>		<i>Wolmershäuser, G. s. Kohl, F. X.</i>	1178
<i>auf</i>	I	<i>Ziegler, M. L. s. Herrmann, W. A.</i>	875
<i>Ritter, G. s. Häfeling, G.</i>	895	<i>Zsolnai, L. s. Jochims, J. C.</i>	1161

Chem. Ber. 117, 1259–1261 (1984)

Eine einfache Synthese der 5-Cyan-2-pyridincarbonsäure und ihres Amids

Elke Langhals, Heinz Langhals und Christoph Rüdhardt *

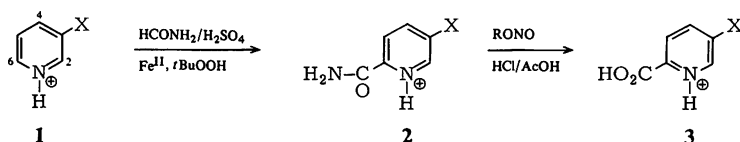
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 4. August 1983

A Simple Synthesis of 5-Cyano-2-pyridinecarboxylic Acid and its Amide

The title compounds **3** and **2** (X = CN) are prepared in good yields by regioselective carbamylation of 3-cyanopyridine in a Minisci reaction and by consecutive amide hydrolysis with amyl nitrite in HCl-saturated acetic acid. The observed regioselectivity apparently remains confined to carbamoyl and possibly acyl radicals and to –M-effect substituents in 3-position.

In vorangehenden Arbeiten^{1,2)} haben wir gezeigt, daß in 3-Position durch Acyl-¹⁾ oder Imino-²⁾ substituierte Pyridine **1** mit dem Reagens Formamid/Eisen(II)/*tert*-Butylhydroperoxid unter Zusatz von 1.5 Moläquivalent Schwefelsäure regioselectiv in 6-Position substituiert werden.



Darauf basierend wurden einfache Synthesen für Fusarinsäure und Analogverbindungen¹⁾ sowie Nicotin- bzw. Nornicotin-2-carboxamid²⁾ ausgearbeitet. Um zu prüfen, ob diese unerwartet hohe, für die Synthese von 2,5-disubstituierten Pyridinen **2** und **3** wichtige Selektivität durch einen sterischen Effekt der Gruppe X im Sinne einer Behinderung des Angriffs in Position 2 und 4 in **1** zu erklären ist, führten wir Versuche zur Carbamylierung von 3-Cyanpyridin **1** (X = CN) durch. Unter den obengenannten Bedingungen wurden dabei 52% 5-Cyan-2-pyridinecarboxamid (**2**, X = CN) als kristalline Reinsubstanz isoliert, aus der sich mit Pentylnitrit in HCl-gesättigter Essigsäure³⁾ 5-Cyan-2-pyridinecarbonsäure (**3**, X = CN) mit 70% Ausb. rein darstellen ließ. Die Selektivität des Angriffs in 6-Position in den besprochenen Beispielen ist demnach nicht durch einen sterischen, sondern durch einen elektronischen Effekt des Substituenten X bedingt.

5-Cyan-2-pyridinecarbonsäure (**3**, X = CN) und ihr Amid **2** (X = CN) sind verschiedentlich verwendete Synthesebausteine⁴⁾ für Naturstoffe⁵⁾, pharmakologisch wirksame Substanzen⁶⁾ und Polymere⁷⁾. In der Literatur findet sich bislang jedoch keine in guten Ausbeuten verlaufende einfache Synthese aus gut zugänglichem Ausgangsmaterial^{7,8)}.

Um zu prüfen, wie andere Substituenten X den Ort der Zweitsubstitution in **1** beeinflussen, wurden Versuche mit weiteren in 3-Position substituierten Pyridinen **1** durchgeführt, die in Lit.⁹⁾ ausführlich beschrieben sind. **1** (X = Br) wurde mit 25% Ausbeute in den Positionen 2,4 und 6 im Verhältnis 1:0.4:1 angegriffen, **1** (X = *tert*-C₄H₉) mit 5–10% Ausb. in Position 6 und **1** (X = *neo*-C₅H₁₁) mit 20% Ausb. in den Positionen 2,4 und 6 im Verhältnis 1:1:5; **1** (X = OCH₃)

führte zu einem wenig übersichtlichen Produktgemisch. In allen Beispielen konnte nicht umgesetztes Ausgangsmaterial gewonnen werden. Die quantitativen Analysen wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vorgenommen, die Strukturzuordnungen erfolgten meist an den reinen isolierten Isomeren von **2**. Die Selektivität des Angriffs in 6-Position ist demnach keine Folge des I-Effekts (vgl. 3-Brompyridin), sondern offenbar des $-M$ -Effekts. Die Alkylgruppen dirigieren die Zweitsubstitution andererseits durch ihren sterischen Effekt (s. a. Lit.¹⁾).

Es ist interessant, daß die Selektivität der Substitution in 6-Position von **1** nicht nur ein Charakteristikum des $-M$ -Effekts von X ist, sondern auch ein Spezifikum der Carbamoylradikale und allenfalls der Acylradikale^{1,9)} im Gegensatz zu den elektronenreichen Alkylradikalen¹⁰⁾. Aus 3-Cyanpyridin wurde mit Dioxanylradikalen¹¹⁾ mit 90% Ausb. ein Gemisch aller durch Angriff in 2-, 4- und 6-Position möglichen Mono- (26%), Di- (49%) und dem Trisubstitutionsprodukt (14%) erhalten, die zum größten Teil rein isoliert werden konnten⁹⁾. Auch mit Ethylradikalen¹²⁾ entstand aus **1** ($X = \text{CN}$) nach NMR- und GC-MS-Analyse das gleiche Muster von 7 Substitutionsprodukten wie mit Dioxanylradikalen⁹⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: s. Lit.^{1,2)}.

5-Cyan-2-pyridincarboxamid (**2**, $X = \text{CN}$): 2.0 g (19.2 mmol) 3-Cyanpyridin werden in 14 ml Formamid gelöst und bei 0–5°C unter Rühren mit 1.85 ml (32.7 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt. Unter Stickstoff-Schutzgas fügt man 10.5 g (38.4 mmol) Eisen(II)-sulfat-heptahydrat hinzu und tropft 4.3 g (38.4 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid (80proz., Peroxid-Chemie, München-Höllriegelskreuth) unter kräftigem Rühren ein, wobei man die Temp. unterhalb von 10°C hält (Eisbad). Im Anschluß daran rührt man noch 1 h bei Raumtemp. Man versetzt dann mit einer Kaliumcitratlösung aus 11.2 g (0.2 mol) Kaliumhydroxid, 13.6 g (0.07 mol) Citronensäure und 80 ml Wasser. Das aus der wäßrigen Formamid-Lösung abgeschiedene beigefarbene Pulver wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Anschließend wird aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.47 g (52%), farblose Plättchen mit Schmp. 237°C (Zers.; aus Ethanol). – IR (KBr): 3420 s, 3170 s (NH); 3100 w, 3080 w, 3070 w (C–H); 2235 m (CN); 1710 s (Amid I); 1610 s, 1560 cm^{-1} s (Amid II, arom. C–C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.85$ und 8.16 (s, breit, NH_2), 8.25 (dd, $J_{43} = 8$ Hz, $J_{63} = 1$ Hz, 3-H), 8.39 (dd, $J_{43} = 8$ Hz, $J_{64} = 2-3$ Hz, 4-H), 9.00 (m, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 147$ (46%, M^+), 104 (100%, $\text{M}^+ - \text{HNCO}$).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ (147.1) Ber. C 57.14 H 3.43 N 28.56 Gef. C 56.97 H 3.03 N 28.38

5-Cyan-2-pyridincarbon säure (**3**, $X = \text{CN}$): 300 mg (2.04 mmol) **2** ($X = \text{CN}$) suspendiert man unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Gemisch aus 15 ml HCl-gesättigter Essigsäure und 2 ml Acetonitril. Unter Rühren gibt man bei Raumtemp. innerhalb von 12 h 2.1 ml (15.8 mmol) *n*-Pentylnitrit in mehreren Portionen zu. Anschließend wird noch 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40 Torr abdestilliert. Der blaßgelbe Rückstand (310 mg) besteht aus etwa 85% 5-Cyan-2-pyridincarbon säure (**3**, $X = \text{CN}$) und 15% 5-Cyan-2-pyridincarboxamid (**2**, $X = \text{CN}$), NMR-spektroskopischer Nachweis. Letzteres läßt sich durch Ausfällen aus Methanol aufgrund seiner Schwerlöslichkeit nahezu vollständig abtrennen (Ausb. 40 mg). Eindampfen der methanolischen Mutterlauge und Umkristallisation des Rückstands aus Methylenchlorid/Petrolether liefert **3** ($X = \text{CN}$) in reiner Form. Ausb. 210 mg (69.5%). Schmp. 200°C (Zers.), Lit.⁸⁾ 204–205°C. – IR (KBr): 2235 w (CN); 1736 s, 1712 cm^{-1} s (CO). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.26$

(dd, $J_{43} = 8$ Hz, $J_{63} = 1$ Hz, 3-H), 8.31 (dd, $J_{43} = 8$ Hz, $J_{64} = 2$ Hz, 4-H), 9.00 (m, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 148$ (2%, M^+), 104 (100%, $M^+ - CO_2$), 77 (45%), 51 (21%).

$C_7H_4N_2O_2$ (148.1) Ber. C 56.76 H 2.72 N 18.91 Gef. C 56.91 H 2.82 N 18.94

- 1) *E. Langhals, H. Langhals* und *C. Rüchardt*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 930.
- 2) *E. Langhals, H. Langhals* und *C. Rüchardt*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 330.
- 3) Arbeitsweise analog *N. Sperber, D. Papa* und *E. Schenk*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3091 (1948).
- 4) *Banyu Pharmaceutical Co., Ltd.* (Erf. *I. Matsumoto* und *K. Tomimoto*), Japan. Kokai 7424,970 (5. März 1974) und 7424,969 (5. März 1974) [Chem. Abstr. **81**, 77 809 a und 77 810 u (1974)].
- 5) ^{5a)} *H. Barth, M. Kobayashi* und *H. Musso*, Helv. Chim. Acta **62**, 1231 (1979). – ^{5b)} *H. Barth*, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1976.
- 6) *Banyu Pharmaceutical Co., Ltd.* (Erf. *H. Hidaka, I. Matsumoto, J. Yoshizawa* und *K. Tomimoto*), Japan. Kokai 7426,284 (8. März 1974) [Chem. Abstr. **81**, P 91 360 d (1974)].
- 7) *B. V. Suvorov* und *O. B. Lebedeva*, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim. **27**, 89 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 50 610 m (1978)].
- 8) *Banyu Pharmaceutical Co., Ltd.* (Erf. *I. Matsumoto, K. Tomimoto, M. Okazawa* und *J. Yoshizawa*), Japan. Kokai 7426,283 (8. März 1974) [Chem. Abstr. **81**, 105 306 e (1974)].
- 9) Dissertation *E. Fritz-Langhals*, Univ. Freiburg 1983.
- 10) ^{10a)} *F. Minisci*, Fortschr. Chem. Forsch. **62**, 1 (1976). – ^{10b)} *F. Minisci* und *O. Porta*, Adv. Heterocycl. Chem. **16**, 123 (1974). – ^{10c)} *F. Minisci*, Synthesis **1973**, 1.
- 11) *W. Buratti, G. P. Gardini, F. Minisci, F. Bertini, R. Galli* und *M. Perchinunno*, Tetrahedron **27**, 3655 (1971).
- 12) *F. Minisci, R. Bernardi, F. Bertini, R. Galli* und *M. Perchinunno*, Tetrahedron **27**, 3575 (1971).

[266/83]