

## Príspevok k chémii $\alpha,\beta$ -nenasýtených ketónov odvodených od acetylpyridínov (II) Príprava

L. SZÜCS, J. ĐURINDA, E. KRASNEC, J. HEGER

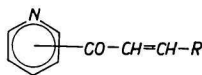
*Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty  
Univerzity Komenského, Bratislava*

*Katedra farmaceutickej chémie Farmaceutickej fakulty  
Univerzity Komenského, Bratislava*

*Venované prof. dr. inž. Milošovi Markovi k 60. narodeninám*

Nadväzujúc na predchádzajúcu prácu [1], za použitia rovnakej metodiky pripravila sa Claisenovou—Schmidtovou kondenzáciou acetylpyridínov s niektorými aromatickými a heterocyklickými aldehydmi séria 59 analógov chalkónu. Overila sa tým platnosť metódy a pripravili sa látky, ktoré sa použili na štúdium chemických a fyzikálnochemických vlastností. Súčasne sa preskúšala ich biologická aktivita.

V predchádzajúcej práci [1] sme opísali prípravu  $\alpha,\beta$ -nenasýtených ketónov typu



kondenzáciou acetylpyridínov s aromatickými aldehydmi a s 2-furaldehydom za použitia dietylamínu ako katalyzátora. Pripravené ketóny, ktoré sú heterocyklickými analógmi chalkónu, patria medzi zlúčeniny, ktorým sa v poslednom čase venuje veľká pozornosť. Konjugovaný systém chalkónov umožňuje rozličné adičné reakcie, takže sa dajú výhodne použiť ako medzi-produkty pri syntézach zložitejších zlúčenín [2—9]. Nemenej dôležité sú ich rozmanité biologické vlastnosti [10—17].

Pretože tieto zlúčeniny sú štrukturálne príbuzné s niektorými látkami javiacimi bakteriostatické a adrenokortikostatické vlastnosti, skúmali sme možnosť použiť ich ako bakteriostatiká a adrenokortikostatiká [18, 19]. Okrem toho sme študovali ultrafialové a infračervené spektrá a niektoré adičné reakcie [20]. Z toho dôvodu sledovali sme ďalej prípravu týchto látok a Claisenovou—Schmidtovou kondenzáciou acetylpyridínov so substituovanými aromatickými, resp. heterocyklickými aldehydmi pripravili sme rad nových ketónov za použitia metódy vypracovanej v predchádzajúcej práci [1], čím sme si overovali jej všeobecnú platnosť pre prípravu azachalkónov. V tejto práci podávame prehľad pripravených ketónov, ostatné výsledky budeme postupne publikovať.

## Experimentálna časť

2-, 3- a 4-Acetylpyridín sa získali Claisenovou kondenzáciou esterov príslušných kyselín pyridínkarboxylových s octanom etylovým a ketonotvorným štiepením vzniknutého  $\beta$ -ketoesteru [21—23].

Aldehydy použité v tejto práci sa získali opísanými metódami takto: *p*-hydroxybenzaldehyd, 4-hydroxy-2-metylbenzaldehyd, 4-hydroxy-2,5-dimetylbenzaldehyd a 2,4-dimetoxybenzaldehyd z príslušných fenolov alebo fenoléterov Gattermannovou reakciou [24—26]; *m*-nitrobenzaldehyd nitráciou benzaldehydu [27]; *m*-chlórbenzaldehyd redukciovou *m*-nitrobenzaldehydu a nasledujúcou Sandmeyerovou reakciou [28]; *m*-hydroxybenzaldehyd hydrolyzou príslušnej diazóniovej soli [29]; *m*-metoxybenzaldehyd z *m*-hydroxybenzaldehydu éterifikáciou dimetylsulfátom [30]; *p*-chlór- a *p*-brómbenzaldehyd oxidáciou *p*-chlórtoluénu, resp. *p*-brómtoluénu kysličníkom chrómovým a hydrolyzou príslušných diacetátov [31]; *o*-metylbenzaldehyd Sommeletovou reakciou z *o*-metylbenzylbromidu [32]; *m*-metylbenzaldehyd z *m*-tolunitrilu redukciovou chloridom cínatým podľa Stephena [33]; *p*-metylbenzaldehyd Gattermannovou—Kochovou syntézou z toluénu [34]; 2-pyrolkarbaldehyd a *p*-metylaminobenzaldehyd Vilsmeierovou—Haackovou reakciou z pyrolu, resp. *N*-metylanilínu [35, 36]; 5-metyl-2-furaldehyd redukciovou 5-chlórmetyl-2-furaldehydu pripraveného z fruktózy [37]; 5-bróm-2-furaldehyd bromáciou 2-furaldehydu [38]; 5-jód-2-furaldehyd zámenou brómu za jód z predchádzajúceho [39]. Ostatné aldehydy použité v tejto práci boli obchodné produkty.

### Všeobecná metóda prípravy $\alpha,\beta$ -nenasýtených ketónov

0,041 mólu príslušného aldehydu sa rozpustí v 10 ml pyridínu (v prípade tuhých aldehydov sa použije množstvo potrebné na ich rozpustenie) a pridá sa 5 g (0,041 mólu) príslušného acetylpyridínu a 3 g (0,041 mólu) dietylamínu. Zmes sa nechá v uzatvorenej nádobe reagovať pri teplote laboratória určitý čas (tab. 1). Produkty sa izolujú nasledujúcim spôsobom:

A. Reakčná zmes sa vyleje do 800—1000 ml vody a tuhá látka, ktorá sa vylúči po určitej dobe státia, sa prekryštalizuje (tab. 1).

B. Po uplynutí reakčnej doby sa prchavé zložky oddestilujú za zníženého tlaku (teplota kúpeľa do 50 °C) alebo sa nechajú voľne odpariť. Olejovitá látka, ktorá zostáva po odparení, rozotiera sa s vodou, vzniknutá kryštalická masa sa odfiltruje a prekryštalizuje (tab. 1). Látka XLIV pri rozotieraní s vodou prejde do roztoku, z ktorého sa získava vysolením chloridom sodným.

V niektorých prípadoch sa časť produktu vylúči už v priebehu reakcie. Produkt sa odfiltruje a filtrát sa spracuje, ako sme uviedli vyššie. Pri kryštalizácii 2'-azachalkónov treba sa vyvarovať dlhšiemu zahrievaniu, pretože dochádza k tmavnutiu produktov.

## Diskusia

Z výsledkov uvedených v experimentálnej časti vyplýva, že kondenzácie troch izomérnych acetylpyridínov s rozličnými substituovanými aromatickými a s niektorými heterocyklickými aldehydmi viedli väčšinou k vzniku príslušných azachalkónov. V niektorých prípadoch, najmä pri kondenzáciách s 2-acetylpyridínom sa nepodarilo získať príslušné ketóny. Na túto okolnosť

Tabuľka 1  
Prehľad pripravených  $\alpha,\beta$ -nenасыtených ketónov

Číslo	Názov	Sumárny vzorec	M	Analýza % N		Me- tóda	Reakčná doba (hod.)	Výťažok (%)	B. t. °C (Kofler)	Kryštali- zované z roz- púšťadla	B. t. °C (literatúra)
				vypo- čítané	ziste- né						
<i>I</i>	2-metyl-2'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO$	223,26	6,27	6,14	A	24	45	76-77	etanol—voda	
<i>II</i>	2-metyl-4'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO$	223,26	6,27	6,25	A	24	76	108	etanol—voda	
<i>III</i>	3-metyl-3'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO$	223,26	6,27	6,34	A	24	13	77-79	etanol—voda	
<i>IV</i>	3-metyl-4'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO$	223,26	6,27	6,15	A	24	15	89-90	etanol—voda	
<i>V</i>	4-metyl-3'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO$	223,26	6,27	6,20	A	24	50	94-95	etanol—voda	
<i>VI</i>	4-metyl-4'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO$	223,26	6,27	6,28	A	24	44	141-142	etanol—voda	
<i>VII</i>	3-hydroxy-2'-azachalkón	$C_{14}H_{11}NO_2$	225,24	6,21	6,15	A	48	36	124-126	etanol—voda	
<i>VIII</i>	3-hydroxy-3'-azachalkón	$C_{14}H_{11}NO_2$	225,24	6,21	6,30	A	48	70	205	etanol—voda	204-205 [40]
<i>IX</i>	3-hydroxy-4'-azachalkón	$C_{14}H_{11}NO_2$	225,24	6,21	6,25	A	48	75	178	etanol—voda	174-175 [40]
<i>X</i>	4-hydroxy-2'-azachalkón	$C_{14}H_{11}NO_2$	225,24	6,21	6,17	B	48	17	216-218	etanol—voda	217-218 [40]
<i>XI</i>	4-hydroxy-3'-azachalkón	$C_{14}H_{11}NO_2$	225,24	6,21	6,28	B	48	66	208-210	etanol—voda	209-210 [40]
<i>XII</i>	4-hydroxy-4'-azachalkón	$C_{14}H_{11}NO_2$	225,24	6,21	6,15	B	48	50	270	etanol—voda	228-229 [40]
<i>XIII</i>	2-metoxi-2'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,90	A	48	70	101,5	etanol—voda	102-103 [40]
<i>XIV</i>	2-metoxi-3'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,85	A	48	60	100-101	etanol—voda	
<i>XV</i>	2-metoxi-4'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,94	A	48	90	118-119	etanol—voda	
<i>XVI</i>	3-metoxi-2'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	6,01	A	48	30	58,5-60	etanol—voda	
<i>XVII</i>	3-metoxi-3'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,77	A	24	41	73-74	etanol—voda	
<i>XVIII</i>	3-metoxi-4'-azachalkón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,79	A	24	41	71-72	etanol—voda	
<i>XIX</i>	2,4-dimetoxi-2'-azachalkón	$C_{16}H_{15}NO_3$	269,30	5,20	5,22	A	28*	30	138-140	etanol—voda	139-140 [40]
<i>XX</i>	2,4-dimetoxi-3'-azachalkón	$C_{16}H_{15}NO_3$	269,30	5,20	5,38	A	21*	32	122-123	etanol—voda	
<i>XXI</i>	2,4-dimetoxi-4'-azachalkón	$C_{16}H_{15}NO_3$	269,30	5,20	5,23	A	28*	60	116-117	etanol—voda	
<i>XXII</i>	2-metyl-4-hydroxy-3'-azachal- kón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,69	A	48	39	204-206	etanol—voda	
<i>XXIII</i>	2-metyl-4-hydroxy-4'-azachal- kón	$C_{15}H_{13}NO_2$	239,26	5,84	5,68	A	48	47	243-245	etanol—voda	

Tabuľka 1 (pokračovanie)

Číslo	Názov	Sumárny vzorec	M	Analýza % N		Me-tóda	Reakčná doba (hod.)	Výťažok (%)	B. t. °C (Kofler)	Kryštali-zované z roz-púšťadla	B. t. °C (literatúra)
				vypo-čítané	ziste-né						
XXIV	3-metyl-4-hydroxy-3'-azachal-kón	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	239,26	5,84	5,84	A	48	36	202-203	etanol—voda	
XXV	3-metyl-4-hydroxy-4'-azachal-kón	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	239,26	5,84	5,85	A	48	50	240-241	etanol—voda	
XXVI	2,5-dimetyl-4-hydroxy-3'-azachalkón	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	253,30	5,52	5,49	A	48	45	215-216	etanol—voda	
XXVII	2,5-dimetyl-4-hydroxy-4'-azachalkón	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	253,30	5,52	5,51	A	48	53	261-262	etanol—voda	
XXVIII	2-chlór-2'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,81	A	24	54	98-100	etanol—voda	87-88 [40]
XXIX	2-chlór-3'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,80	A	24	70	109-110	etanol—voda	
XXX	3-chlór-2'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,73	A	48	67	88-89	etanol—voda	92-93 [40]
XXXI	3-chlór-3'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,63	A	48	78	103-105	etanol—voda	
XXXII	4-chlór-2'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,62	A	48	45	91-92	etanol—voda	
XXXIII	4-chlór-3'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,65	A	24	55	134-135	etanol—voda	
XXXIV	4-chlór-4'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO	243,68	5,74	5,73	A	24	56	139-141	etanol—voda	104-105 [40]
XXXV	4-bróm-2'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO	288,14	4,85	4,95	A	24	39	97-100	etanol—voda	
XXXVI	4-bróm-3'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO	288,14	4,85	5,05	A	24	41	144-145	etanol	
XXXVII	4-bróm-4'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO	288,14	4,85	4,92	A	24	43	147-148,5	etanol	
XXXVIII	3-nitro-2'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254,23	11,04	10,79	A	24	76	178-179	etanol—voda	177-178 [40]
XXXIX	3-nitro-3'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254,23	11,04	11,03	A	24	65	196-198	etanol—voda	
XL	3-nitro-4'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254,23	11,04	11,46	A	24	65	179-182	etanol—voda	
XLI	4-nitro-4'-azachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254,23	11,04	11,27	A	24	39	184-186	etanol	214-215 [40]
XLII	4-metylamino-3'-azachalkón	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	238,29	11,75	11,75	A	21*	50	117,5-119	etanol—voda	
XLIII	4-metylamino-4'-azachalkón	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	238,29	11,75	11,91	A	21*	65	166-167,5	etanol—voda	
XLIV	6-metyl-2,2'-diazachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	224,26	12,49	12,60	B	36	nízky	94-100	voda	
XLV	6-metyl-2,3'-diazachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	224,26	12,49	12,22	B	24	52	123-124	voda	

Tabuľka 1 (pokračovanie)

Číslo	Názov	Sumárny vzorec	M	Analýza % N		Metóda	Reakčná doba (hod.)	Výťažok (%)	B. t. °C (Kofler)	Kryštalizované z rozpúšťadla	B. t. °C (literatúra)
				vypočítané	zistené						
<i>XLVI</i>	6-metyl-2,4'-diazachalkón	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	224,26	12,49	12,27	<i>B</i>	36	59	126–128	voda	
<i>XLVII</i>	3-(2-pyrolyl)-1-(3-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	198,22	14,13	13,80	<i>A</i>	3*	43	155–156	chloroform— —petroléter	
<i>XLVIII</i>	3-(2-pyrolyl)-1-(4-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	198,22	14,13	14,00	<i>A</i>	24	45	158–160	acetón— —petroléter	
<i>XLIX</i>	3-(2-chinoliny)-1-(2-pyridyl)propenón	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	260,29	10,76	10,62	<i>A</i>	3*	40	114–116	etanol—voda	
<i>L</i>	3-(2-chinoliny)-1-(3-pyridyl)propenón	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	260,29	10,76	11,08	<i>A</i>	3*	55	163,5–164,5	dioxán— —voda	
<i>LI</i>	3-(2-chinoliny)-1-(4-pyridyl)propenón	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	260,29	10,76	11,10	<i>A</i>	3*	60	157–158	etanol—voda	158 [41]
<i>LII</i>	3-(5-metyl-2-furyl)-1-(3-pyridyl)propenón	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	213,23	6,56	6,61	<i>A</i>	24	30	60–61	etanol—voda	
<i>LIII</i>	3-(5-metyl-2-furyl)-1-(4-pyridyl)propenón	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	213,23	6,56	6,79	<i>A</i>	3*	97	113–115	etanol—voda	
<i>LIV</i>	3-(5-bróm-2-furyl)-1-(2-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>2</sub>	278,10	5,03	5,33	<i>A</i>	6	73	112,5–114	etanol	
<i>LV</i>	3-(5-bróm-2-furyl)-1-(3-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>2</sub>	278,10	5,03	5,09	<i>A</i>	6	72	101–103	etanol—voda	
<i>LVI</i>	3-(5-bróm-2-furyl)-1-(4-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> BrNO <sub>2</sub>	278,10	5,03	5,13	<i>A</i>	6	78	116–117	etanol—voda	
<i>LVII</i>	3-(5-jód-2-furyl)-1-(2-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> INO <sub>2</sub>	325,10	4,30	4,53	<i>A</i>	6	87	122–124	etanol—voda	
<i>LVIII</i>	3-(5-jód-2-furyl)-1-(3-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> INO <sub>2</sub>	325,10	4,30	4,20	<i>A</i>	6	76	161–163,5	etanol	
<i>LIX</i>	3-(5-jód-2-furyl)-1-(4-pyridyl)propenón	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> INO <sub>2</sub>	325,10	4,30	4,57	<i>A</i>	6	87	175–177	etanol	

\* Reakčná doba v dňoch.

sme poukázali už v práci [1], kde sme z uvedených dôvodov vyskúšali aj iné zásadité a kyslé katalyzátory, avšak ani za zmenených podmienok kondenzácie nemali nijaký priebeh. Výhodou použitej metódy v porovnaní s ostatnými metódami je, že má takmer všeobecnú platnosť a umožňuje prípravu aj takých azachalkónov, ktoré inými metódami nemožno pripraviť, pretože namiesto azachalkónu vznikajú zlúčeniny zložitejšej štruktúry (Michaelove adukty) alebo nedefinovateľné látky [40, 42—44]. Vhodnosť dietylamínu ako katalyzátora spočíva podľa nášho názoru v tom, že jeho bazicita postačuje na to, aby vyvolal kondenzáciu aldehydu s acetylpyridínom, ale súčasne neumožňuje tvorbu produktov zložitejšej štruktúry.

Toto potvrdzuje aj práca A. C. Annigeriho a S. Siddappu [40], publikovaná v čase, keď experimentálna časť tejto práce bola ukončená. Uvedení autori pripravili skupinu azachalkónov Claisenovou—Schmidtovou kondenzáciou rovnakých východiskových produktov, pričom ako katalyzátor používali hydroxid sodný, alkoholát sodný a piperidín. Za týchto podmienok sa im nepodarilo pripraviť azachalkóny, ktoré sme však my syntetizovali. V niektorých prípadoch získali Michaelove adukty a kondenzácie s 3-acetylpyridínom sa im vo väčšine prípadov nepodarilo uskutočniť. Väčšiu časť azachalkónov, pripravených autormi [40], sme opísali v práci [1] a časť azachalkónov, ktoré uvádzame v prítomnej práci, pripravili aj Annigeri a Siddappa.

Pripravené azachalkóny sú farebné kryštalické látky, ktorých sfarbenie ovplyvňuje najmä substituent v izocyklickej časti molekuly. Vo všeobecnosti možno povedať, že substituenty s +I a +M efektom spôsobujú intenzívnejšie sfarbenie produktov, naproti tomu azachalkóny s -I a -M efektom, ako aj diazachalkóny sú len málo sfarbené. Podľa našich predbežných zistení predstavujú všetky izolované azachalkóny *trans*-izoméry. K tomuto záveru sme dospeli na základe štúdia ultrafialových absorpčných spektier týchto látok, v rámci ktorého sme zistili, že podobne ako *trans*-chalkón javia výrazné maximum v oblasti nad 300 nm. Násobná väzba azachalkónov je reaktívna a umožňuje adičné reakcie, z ktorých sme doteraz skúmali adíciu diazometánu, kyanovodíka a Michaelove adície nitrometánu a dietylmalonátu [20].

*Stanovenie bodov topenia a analýzy dusíka vykonala V. Hartelová z Katedry anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK v Bratislave.*

К ХИМИИ  $\alpha,\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ  
АЦЕТИЛПИРИДИНОВ (II)  
ПОЛУЧЕНИЕ

Л. Сюч, Я. Дюринда, Л. Краснец, Й. Гегер

Кафедра неорганической и органической химии Фармацевтического факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

Кафедра фармацевтической химии Фармацевтического факультета Университета  
им. Коменского, Братислава

В связи с предыдущей работой [1] и при применении того же самого метода, был получен конденсацией ацетилпиридинов с некоторыми ароматическими и гетероциклическими альдегидами по Клайзен—Шмидту ряд 59-ти аналогов халкона. Проверилась применимость метода и получились вещества, которые применяются к изучению химических и физических свойств и одновременно будет испытана их биологическая активность.

*Preložil M. Fedoroňko*

A CONTRIBUTION TO THE CHEMISTRY OF  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED KETONES  
DERIVED FROM ACETYLPYRIDINES (II)  
THE SYNTHESIS

L. Szücs, J. Ďurinda, L. Krasnec, J. Heger

Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy,  
Komenský University, Bratislava

Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy,  
Komenský University, Bratislava

In continuation to the previous work [1] 59 more chalcone analogs were prepared by the Claisen—Schmidt condensation of acetylpyridines with different aromatic and heterocyclic aldehydes, using the same method of preparation. The general validity of the method used was tested and the compounds thus synthesised are being investigated for their physico-chemical properties and biological activity.

*Preložil J. Kompiš*

LITERATÚRA

1. Krasnec L., Ďurinda J., Szücs L., *Chem. zvesti* **15**, 558 (1961).
2. Dodson R. M., Klose G., *Chem. Ind. (London)* **1963**, 450.
3. Sunshine N. B., Woods G. F., *J. Org. Chem.* **28**, 2517 (1963).
4. Davey W., Maas D. H., *J. Chem. Soc.* **1963**, 4386.
5. Lednicer D., Babcock J. C., Lyster S. C., Duncan G. W., *Chem. Ind. (London)* **1963**, 408.
6. Lyle R. E., Paradis L. P., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6667 (1955).

7. Kröhnke F., Zecher W., *Angew. Chem. (Intern. Ed.)* **1**, 626 (1962).
8. Terentiev A. P., Gračeva P. A., Preobraženskaja N. N., Volkova L. M., *Ž. obšč. chim.* **33**, 4006 (1963).
9. Ried W., Stahlhofen P., *Chem. Ber.* **90**, 815 (1957).
10. Schraufstätter E., Deutsch S., *Z. Naturforsch.* **3b**, 163 (1948); *ibid.* **3b**, 430 (1948); *ibid.* **4b**, 276 (1949).
11. Kamoda M., Ito N., *J. Agricult. Chem. Soc. Japan* **28**, 791 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 5572 (1955).
12. Hertz R., Tullner W. P., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **115**, 143 (1964).
13. Koo J., *J. Org. Chem.* **26**, 4185 (1961).
14. Packman A. M., Rubin N., *Am. J. Pharm.* **1962**, 35.
15. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D., Sy M., *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 1646.
16. Buu-Hoi N. P., Sy M., *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 219.
17. Ambekar S., Vernekar S. S., Acharya S., Rajagopal S., *J. Pharm. Pharmacol.* **13**, 698 (1961).
18. Ďurinda J., Szűcs L., Krasnec L., Heger J., Špringer V., Kolena J., Keleti J., *Acta Facult. Pharm. Bohemoslov.*, Tom. **XII**, 1966 (v tlači).
19. Ďurinda J., Kolena J., Szűcs L., Krasnec L., Heger J., *Českoslov. farm.* (v tlači).
20. Krasnec L., Szűcs L., Ďurinda J., Heger J., *Neuverejnené výsledky*.
21. Strong F. M., McElvain S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 816 (1933).
22. Kolloff H. G., Hunter J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 490 (1941).
23. Burrus H. O., Powel G., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1468 (1945).
24. Gattermann L., Berchelman V., Köbner M., *Ber.* **31**, 1765 (1898).
25. Gattermann L., *Ann.* **357**, 313 (1907).
26. Ott E., Naner E., *Ber.* **55**, 928 (1922).
27. Vanino L., *Preparative Chemie II*, 3. vyd., 523. F. Enke, Stuttgart 1937.
28. Buck J. S., Ide W. S., *Org. Synth.*, Coll. Vol. **II**, 130 (1946).
29. Woodward, R. B., *Org. Synth.* **25**, 55 (1945).
30. Icke R. N., Redemann C. E., Wisegarver B. B., Alles G. A., *Org. Synth.* **29**, 63 (1949).
31. Marko M., Krasnec L., *Základy preparatívnej organickej chémie I*, 400. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
32. Angyal S. J., *Org. Reactions*, Vol. **VIII** (ruský preklad), 275. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1956.
33. Marko M., Krasnec L., *Základy preparatívnej organickej chémie I*, 427. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
34. Vogel A. I., *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 667. Longmans, Green, London 1948.
35. Silverstein R. M., Ryskiewicz E. E., Willard C., *Org. Synth.* **36**, 74 (1956).
36. Vilsmeier A., Haack A., *Ber.* **60**, 119 (1927).
37. Rinkes I. J., *Org. Synth.*, Coll. Vol. **II**, 393 (1946).
38. Nazarova Z. N., *Ž. obšč. chim.* **24**, 575 (1954).
39. Nazarova Z. N., *Ž. obšč. chim.* **25**, 539 (1955).
40. Annigeri A. C., Siddappa S., *Indian. J. Chem.* **1**, 484 (1964).
41. Cukerman S. V., Čan Kuok Šon, Lavrušin V. F., *Ž. obšč. chim.* **34**, 832 (1964).
42. Engler C., Engler A., *Ber.* **35**, 4061 (1902).
43. Marvel C. S., Colemann L. E., Scott G. P., *J. Org. Chem.* **20**, 1785 (1955).
44. Ariyan Z. S., Suschitzky H., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2242.



*Adresa autorov:*

*RNDr. Ladislav Szücs, CSc., prof. RNDr. Ludovít Krasnec, doc. dr. Jozef Heger, Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.*

*PhMr. Ján Ďurinda, CSc., Katedra farmaceutickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*