

160. Gunther Lock und Elisabeth Walter: Über die Chlormethylierung des Naphthalins und die Verwendung des 1,5-Di-chlormethylnaphthalins zur Synthese polycyclischer Ringsysteme, I. Mitteilung.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 3. August 1942.)

Die Chlormethyl-Derivate des Naphthalins sind bequeme Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Homologen, Aldehyden, Carbinolen und Carbonsäuren der Naphthalinreihe. 1-Chlormethyl-naphthalin ist durch direkte Chlorierung von 1-Methyl-naphthalin¹⁾ erhältlich, die Umsetzung geht aber nicht glatt vor sich, auch ist es schwierig, reines 1-Methyl-naphthalin zu erhalten. Durch die sehr einfach durchzuführende Chlormethylierung des Naphthalins ist 1-Chlormethyl-naphthalin ein leicht zugängliches und billiges Produkt geworden, das auch technisches Interesse beansprucht.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Chlormethylierungsverfahren des Naphthalins angegeben worden. Die angegebenen Arbeitsweisen können nach der Art der verwendeten Lösungsmittel in 2 Gruppen eingeteilt werden. Zur 1. Gruppe gehört das Verfahren von G. Blanc²⁾, nach welchem mit wasserfreien Lösungsmitteln, Petroläther oder Petroleum gearbeitet wird. Als Chlormethylierungsmittel dienen Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff, als Kondensationsmittel Zinkchlorid. Die Ausbeuten sind nach G. Blanc²⁾ 36%, nach A. R. Anderson und W. F. Short³⁾ jedoch nur 11%. Letztgenannte Autoren konnten aber durch Verminderung der Zinkchloridmenge die Ausbeute auf 42% steigern. Bei diesen Verfahren ist die Verwendung großer Mengen brennbarer Lösungsmittel und eine lange Reaktionsdauer von Nachteil.

G. Darzens und A. Levy⁴⁾ verwenden als Lösungsmittel mit Chlorwasserstoff gesättigte Essigsäure, die anscheinend gleichzeitig als Kondensationsmittel wirkt, da hierbei kein Zusatz von Zinkchlorid nötig ist. Die Reaktionsdauer ist sehr groß (20 Stdn.), die Ausbeuten betragen nach den Autoren 73–95%, die Überprüfung nach L. F. Fieser und M. D. Gates⁵⁾ hat aber nur 51%, die nach A. Cambron⁶⁾ gar nur 31% ergeben. Nach dem zuletzt genannten Autor wird durch Zusatz von Phosphorsäure in der halben Reaktionszeit die Ausbeute auf 45% erhöht, bei gleichzeitigem Zusatz von Salz- und Phosphorsäure in 4½ Stdn. sogar auf 56% (67% bezogen auf umgesetztes Naphthalin), wobei im letztgenannten Falle die Verwendung gasförmigen Chlorwasserstoffs unterbleibt. Nach P. Ruggli und R. Preuß⁷⁾ kann an Stelle von Phosphorsäure mit gleichem Erfolg auch allmählicher Zusatz von Schwefelsäure erfolgen.

Ein anderes Chlormethylierungsverfahren stammt von G. Reddellien und H. Lange (I. G. Farbenindustrie A.-G.)⁸⁾, das, den technischen Absichten gemäß, mit den einfachsten Mitteln arbeitet. Als Chlormethylierungsmittel dient wäßrige Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure; diese wird während der Umsetzung durch Einleiten von Chlorwasserstoff ergänzt. Ein Zinkchloridzusatz erfolgt dabei nicht. H. Lange⁹⁾ modifiziert dieses Ver-

¹⁾ O. Scherler, B. **24**, 3929 [1891]; W. Wislicenus u. H. Wren, B. **38**, 506 [1905].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 313 [1923].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 485.

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 73 [1936].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2335 [1940].

⁶⁾ Canad. Journ. Res. **17**, Sect. B 10 (C. **1939** I, 4037).

⁷⁾ Helv. chim. Acta **24**, 1345 [1941].

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 508890 (C. **1931** I, 1830); vergl. J. v. Braun u. J. Nelles, B. **66**, 1466 [1933].

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 533132 (C. **1931** II, 2659); vergl. H. Rupe u. W. Brentano, Helv. chim. Acta **19**, 581 [1936]; H. W. Coles u. M. L. Dodds, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 583 [1938]; P. Ruggli u. R. Preuß, Helv. chim. Acta **24**, 1345 [1941]; E. Tschunkur u. F. Eichler (I. G. Farbenindustrie A.-G.), Dtsch. Reichs-Pat. 509149 (C. **1931** I, 360).

fahren durch Ersatz des Chlorwasserstoffs durch Schwefelsäure, die allmählich zugetropft wird. Die Ausbeuten betragen 55–70%, nach P. Ruggli und R. Preuß⁷⁾ hingegen nur 33%. Die Rührdauer ist sehr groß, nach G. Reddelien und H. Lange 10 Stdn., nach H. Lange 20 bzw. 27 Stunden.

Zur raschen Darstellung von 1-Chlormethyl-naphthalin in präparativem Maßstab ist das Verfahren von A. Cambron⁶⁾ am besten geeignet; es geht rasch, gibt gute Ausbeuten und vermeidet die Verwendung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Zur technischen Herstellung größerer Mengen sind die Verfahren von G. Reddelien und H. Lange (I. G. Farbenindustrie A.-G.⁸⁾⁹⁾) am zweckmäßigsten. Wir erhielten bei der Chlormethylierung von Naphthalin nach A. Cambron 45% d. Th. an 1-Chlormethyl-naphthalin, neben höhersiedenden Anteilen, die sich als Gemisch von 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin und Di- α -naphthyl-methan erwiesen. Nach demselben Verfahren setzten wir auch 1-Methyl-naphthalin um, wobei wir in einfacher Weise 48% 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin erhielten. Als Rückstand blieb ein höhersiedendes, viscoses Öl. Ein Versuch, durch weitere Herabsetzung der Reaktionsdauer eine Bildung der höhersiedenden Anteile zu vermeiden, schlug fehl, es blieb ein Teil des Ausgangsproduktes unverbraucht, die Ausbeute an Chlormethyl-Derivat betrug nur 27%.

Die Dichlormethylierung des Naphthalins ist erstmalig in einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G. beschrieben worden¹⁰⁾. Nach dem Chlormethylierungsverfahren von G. Reddelien und H. Lange⁸⁾ wird ein wenig reines Dichlormethyl-naphthalin vom Schmp. 130–140° erhalten, das später auch von A. R. Anderson und W. F. Short³⁾ nach dem Verfahren von Blanc aus 1-Chlormethyl-naphthalin hergestellt worden ist. Der Gehalt dieses Gemisches (Schmp. 130–145°) an 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin ist von den letztgenannten Autoren durch Oxydation zu Naphthalin-dicarbon-säure-(1.5) und durch Reduktion zu 1.5-Dimethyl-naphthalin bewiesen worden. Reineres 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin ist von R. H. F. Manske und A. E. Ledingham¹¹⁾ durch Krystallisation des bei der Monochlormethylierung von Naphthalin erhältlichen höhersiedenden Rückstands vom Sdp.₁₂ 175–185° aus Benzol erhalten worden, wobei der Schmp. 144° gefunden worden ist.

Wir benutzten zur Reindarstellung von 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin das nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. leicht zugängliche Dichlormethylnaphthalin-Gemisch, das nach mehrmals wiederholter Krystallisation aus Aceton und aus Benzol schließlich den Schmp. 150° zeigte, der sich nicht mehr erhöhen ließ. Die Ausbeuten verschiedener Versuche waren wechselnd, außer wesentlichen Mengen leicht abtrennbaren 1-Chlormethyl-naphthalins wurden immer große Mengen durch Krystallisation nicht vollständig trennbarer Gemische anscheinend isomerer Dichlormethylnaphthaline erhalten.

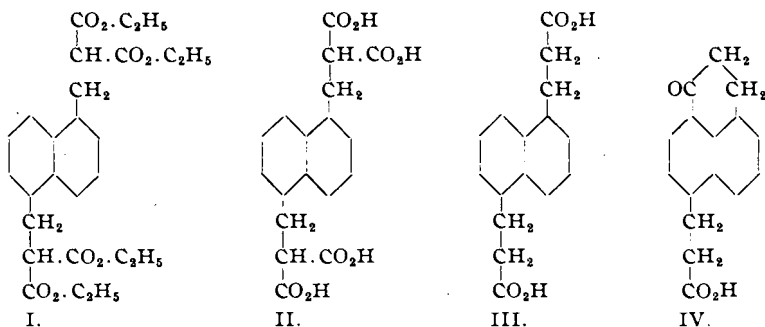
1.5-Di-chlormethyl-naphthalin gibt mit Kaliumacetat ein Diacetat vom Schmp. 78°, das zu 1.5-Di-oxymethyl-naphthalin vom Schmp. 127° hydrolysierbar ist. Seine Zusammensetzung ist durch die Herstellung des Phenyl-carbaminsäureesters bewiesen worden.

1.5-Di-chlormethyl-naphthalin ist mittels der Malonestersynthese in β,β' -[Naphthylen-(1.5)]-bis-[α -carboxy-propionsäure]-tetraäthyl-ester (I) übergeführt worden, der durch Hydrolyse die entsprechende Tetra-

¹⁰⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 695095 (C. 1931 I, 2397).

¹¹⁾ Canad. Journ. Res. 17, Sect. B, 14 (C. 1939 I, 4037).

carbonsäure (II) liefert. Beim Erwärmen auf etwa 190° spaltet diese 2 Moleküle Kohlendioxyd ab und geht in Naphthalin-di- $[\beta$ -propionsäure-(1.5)] (III) vom Schmp. 258° über. Diese Dicarbonsäure gibt mit Zinntetrachlorid und in besonders glatter Weise mit Fluorwasserstoff Ringschluß zu einem intensiv gelben Stoff, der durch seine Löslichkeit in Alkalien, seine Veresterung mit alkoholischer Salzsäure und die Bildung eines Semicarbazons sich als Oxo-carbonsäure erwies. Seine Konstitution ist in Analogie zu den Ringschlußreaktionen von Naphthalin- β -propionsäure-(1) zu Perinaphthindanon-(1)¹²⁾ als Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(7) (IV)¹³⁾ anzunehmen. Daneben entsteht in geringer Menge noch eine leichter lösliche Carbonsäure, deren nähere Untersuchung noch aussteht. Bei der Cyclisierung der Naphthalin-di- β -propionsäure-(1.5) mit Zinntetrachlorid und mit Fluorwasserstoff tritt also nur einseitiger Ringschluß zu einem tricyclischen Ringsystem ein, weitere Versuche, um von diesem zu einem tetracyclischen Ringsystem zu gelangen, sind im Gange.



Beschreibung der Versuche.

Chlormethylierungsverfahren nach A. Cambron⁶⁾: Die Chlormethylierung von 288 g Naphthalin ergab 180 g 1-Chlormethyl-

¹²⁾ F. Mayer u. A. Sieglitz, B. **55**, 1844 [1922]; J. v. Braun, G. Manz u. E. Reinsch, A. **468**, 301 [1929]; J. W. Cook u. C. L. Hewett, Journ. chem. Soc. London **1934**, 365; G. Darzens u. A. Levy, Compt. rend. Acad. Sciences **201**, 902 [1936]; L. F. Fieser u. M. D. Gates, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2335 [1940].

¹³⁾ Die Bezifferung des Perinaphthindanons, Perinaphthindenons usw. ist bisher sehr uneinheitlich durchgeführt worden. Nach Stelzners Literaturregister d. organ. Chemie, Bd. III, S. 61, bekommt die Oxogruppe die höchste Ziffer 9; vergl. F. Mayer u. A. Sieglitz, B. **55**, 1844 [1922]; E. Clar, „Aromatische Kohlenwasserstoffe, Polycyclische Systeme“, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 287. Angelsächsische Autoren erteilen hingegen der Oxogruppe die Ziffer 7: L. F. Fieser u. F. C. Novello, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1855 [1941]; W. Klyne u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1991; C. F. Koelsch u. J. A. Anthes, Journ. org. Chem. **6**, 558 [1941].

Wir benützen die in Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 1. Ergw., Bd. XXIV, S. 284, angegebene Bezifferungsweise, die der Oxogruppe die Ziffer 1 zuteilt, die auch in den neuen Patenten der I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 823 261 (C. **1938** I, 3539) u. Amer. Pat. 2145 051 (C. **1939** I, 4685), angewendet wird. Vergl. auch R. Criegee, L. Kraft u. B. Rank, A. **507**, 177 [1933]; A. M. Lubin, C. **1942** I, 39.

naphthalin (Sdp.₁₈ 160—170°), d. s. 45% d. Th., 4 g 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin (Sdp.₁₈ 170—240°), das nach 3-maliger Krystallisation aus Benzol noch nicht ganz rein war (Schmp. 141°) und 29 g eines bei 270—280° siedenden viscosen, gelben Öles, das nach längerem Stehen vollständig erstarrte und sich als Di- α -naphthyl-methan, farblose Nadeln vom Schmp. 108° (aus Alkohol)¹⁴⁾, erwies.

Auf ähnliche Weise wurden 1-Methyl-naphthalin (50 g), 14 g Para-formaldehyd, 40 g Essigsäure, 44 ccm Salzsäure (d 1.19) und 24 ccm Phosphorsäure 2 Stdn. im Ölbad unter Rühren auf etwa 100° erhitzt. Nach Eingießen in Wasser, Abtrennen des Öles und Aufnehmen in Äther, Waschen der äther. Lösung mit Lauge, dann mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium wurde im Vak. destilliert, wobei 32 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin (Sdp.₁₇ 185—189°)⁴⁾, d. s. 48% d. Th., und 10 g höhersiedendes, viscoses Öl (Sdp.₁₇ 250—300°) erhalten wurden. Bei Herabsetzen der Reaktionsdauer auf 1 Stde. wurden erhalten: 10 g 1-Methyl-naphthalin (Sdp.₁₇ 150—180°), 18 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin (Sdp.₁₇ 180—200°), d. s. 27% d. Th., und 17 g höhersiedender Rückstand.

1.5-Di-chlormethyl-naphthalin.

Ein Gemenge von 90 g Naphthalin, 300 g Formalin (40-proz.) und 200 ccm Salzsäure (d 1.19) wurde im Ölbad unter Rühren und Einleiten von Chlorwasserstoff am Rückflußkühler 15 Stdn. gekocht. Die nach dem Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde durch Absaugen möglichst von öligen Anteilen befreit, mit viel Wasser ausgewaschen, trocken gesaugt und durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und Benzol gereinigt. Neben großen Mengen von Gemischen mit dem Schmp. 130—140° wurden schließlich farblose Krystalle vom konstanten Schmp. 150° (korr.) erhalten. Die Ausbeuten sind wechselnd und gering, meist unter 20% d. Theorie.

Durch Vakuumdestillation des Reaktionsprodukts wurde ermittelt, daß immer wesentliche Mengen 1-Chlormethyl-naphthalin vorhanden sind, meist gegen 20% d. Theorie. Selbst bei einem Versuch mit verlängerter Rühdauer (25 Stdn.) und bei Anwendung eines noch größeren Formalinüberschusses konnten immer noch 17% 1-Chlormethyl-naphthalin nachgewiesen werden.

1.5-Di-acetoxymethyl-naphthalin.

11.25 g 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin, 12.5 g Kaliumacetat und 35 g Essigsäure wurden 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol versetzt, die Benzollösung gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisiert (10 g), wonach die Krystalle den Schmp. 78° zeigten.

4.933 mg Sbst.: 12.805 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 70.59, H 5.88. Gef. C 70.79, H 5.92.

¹⁴⁾ J. Grabowski, B. **7**, 1605 [1874]; J. Schmidlin u. M. Huber, B. **43**, 2824 [1910]; A. E. Tschitschibabin, B. **44**, 443 [1911]; O. I. Magidson, B. **54**, 433 [1925]; F. F. Blicke, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2843 [1927].

1.5-Di-oxy-methyl-naphthalin.

2.72 g 1.5-Di-acetoxymethyl-naphthalin gaben durch Kochen mit Kalilauge (3.5 g in 25 ccm Wasser) unter Zusatz von 5 ccm Alkohol ein farbloses Carbinol, das durch Krystallisation aus Benzol gereinigt wurde. Ausb. 1.5 g. Schmp. 127°.

5.27 mg Sbst.: 14.705 mg CO₂, 3.02 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.60, H 6.38. Gef. C 76.10, H 6.42.

Phenylcarbaminsäureester: 0.94 g Carbinol wurden mit 1.19 g Phenylisocyanat im Luftbad erhitzt. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 184°. Ausb. 1.3 g.

2.819 mg Sbst.: 0.159 ccm N (25°, 759 mm).

C₂₆H₂₂O₄N₂. Ber. N 6.57. Gef. N 6.46.

β,β'-[Naphthylen-(1.5)]-bis-[α-carboxy-propionsäure]-tetra-äthylester (I).

9 g Natrium wurden mit 220 ccm absol. Alkohol umgesetzt, 26 g 1.5-Dichlormethyl-naphthalin und 100 ccm Malonsäurediäthylester zugegeben, 4½ Stdn. unter Erwärmen auf dem Wasserbad gerührt und über Nacht stehengelassen. Nach Versetzen mit Wasser wurde mit Salzsäure neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde im Vak. (90—100°, 13 mm) unverbrauchter Malonester abdestilliert, worauf der Rückstand beim Erkalten erstarrte. Durch Absaugen wurden flüssige Anteile soweit als möglich entfernt, wonach 27 g farblose Krystalle vom Schmp. 64° verblieben (49% d. Th.). Aus den flüssigen Anteilen wurden durch Vakuumdestillation (Sdp.₁₂ 262—268°) weitere 5.9 g Krystalle erhalten (11% d. Th.). Durch Krystallisation aus der doppelten Menge Äthylalkohol konnte der Schmp. auf 66.5° erhöht werden.

4.906 mg Sbst.: 11.865 mg CO₂, 3.04 mg H₂O.

C₂₆H₃₂O₈. Ber. C 66.10, H 6.78. Gef. C 65.96, H 6.93.

β,β'-[Naphthylen-(1.5)]-bis-[α-carboxy-propionsäure] (II).

20 g des beschriebenen Esters I wurden mit einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 120 ccm Wasser unter Zusatz von 30 ccm Methanol 2½ Stdn. im Ölbad auf 120—130° (Bad-Temp.) erhitzt. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, die Fällung filtriert, gewaschen und bei 60° getrocknet. Die Ausbeute betrug 13.9 g (91% d. Th.). Der Schmelzpunkt konnte wegen der schon unter 140° einsetzenden Abspaltung von Kohlendioxyd nicht bestimmt werden.

4.644 mg Sbst.: 9.315 mg CO₂, 2.16 mg H₂O. — 0.0782 g Sbst.: 7.91 ccm 0.1-n. NaOH.

C₁₈H₁₈O₈ + 2H₂O. Ber. C 54.54, H 5.05, Mol.-Gew. 396. Gef. C 54.70, H 5.20, Mol.-Gew. 395.

Naphthalin-di-[β-propionsäure-(1.5)] (III).

13.9 g der Tetracarbonsäure (II) wurden im Trockenschrank 4 Stdn. auf 190° erhitzt, bis Gewichtskonstanz eintrat. Die Gewichtsabnahme ent-

sprach der Abspaltung von 2CO_2 . Ausb. 10.65 g Dicarbonsäure III, Schmp. 255° . Durch Krystallisation aus kochendem Nitrobenzol wurden 10.3 g farblose Krystalle vom Schmp. 258° (korr.) erhalten (96% d. Th.), die in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich waren.

4.574 mg Sbst.: 11.825 mg CO_2 , 2.47 mg H_2O . — 0.0516 g Sbst.: 3.74 ccm 0.1-n. NaOH.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 70.58, H 5.88, Mol.-Gew. 272. Gef. C 70.51, H 6.07, Mol.-Gew. 276.

Diäthylester: 2 g der Dicarbonsäure III wurden mit 30 ccm 3-proz. Äthylalkohol. Salzsäure 1 Stde. gekocht. Nach dem Verdampfen wurde der Rückstand, der in Alkohol sehr leicht löslich war, aus Cyclohexan umkrystallisiert, wobei geringe Mengen eines schwer löslichen Produktes entfernt werden konnten. Ausb. 1.4 g Naphthalin-di- β -propionsäure-(1.5)-diäthylester vom Schmp. 37° .

4.796 mg Sbst.: 12.865 mg CO_2 , 3.19 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. C 73.17, H 7.32. Gef. C 73.20, H 7.44.

Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(7)-äthylester (IV).

3g Naphthalin-di-[β -propionsäure-(1.5)](III) wurden in 20 g Fluorwasserstoff, der sich in einem gekühlten, mit einem Deckel versehenen zylindrischen Silbergefäß befand, eingetragen und 15 Stdn. unter allmählicher Anwärmung auf Raumtemperatur stengelassen, wobei der Fluorwasserstoff vollständig verdampfte. Der Rückstand wurde in Sodalösung aufgenommen, filtriert und mit verd. Schwefelsäure gefällt (2.6 g, d. s. 93% d. Th.). Die tiefgelbe Carbonsäure zeigte nach Krystallisation aus Nitrobenzol den Schmp. von etwa 205° , war aber nach der elektrometrisch durchgeführten Titration (Mol.-Gew. 231, ber. 254) und nach der Elementaranalyse (C 74.5 und 74.7, ber. 75.6) nicht rein. Aus der Mutterlauge konnten geringe Mengen einer leichter löslichen Carbonsäure abgeschieden werden. Die weitere Verarbeitung der aus Nitrobenzol umkrystallisierten Carbonsäure (Schmp. etwa 205°) erfolgte durch Überführung in den Äthylester: 1 g der Carbonsäure wurde mit 10 ccm Äthylalkohol. Salzsäure (2.8% HCl) $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und dann eingeeengt. Die Krystallisation erfolgte aus Cyclohexan, woraus reiner Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(7)-äthylester in tiefgelben Krystallen vom Schmp. 90° krystallisierte. Ausb. 0.8 g (73% d. Th.). Leicht löslich in Alkohol mit bläulicher Fluoreszenz, Methanol, Chloroform und Äther.

5.213 mg Sbst.: 14.63 mg CO_2 , 2.950 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 76.59, H 6.38. Gef. C 76.54, H 6.33.

Semicarbazon: 0.5 g Carbonsäure IV wurden mit 0.2 g Semicarbazidhydrochlorid und 0.2 g Kaliumacetat in 50 ccm Alkohol umgesetzt. Das erhaltene Semicarbazon (0.5 g) zersetzt sich beim Erwärmen unter Dunkelfärbung und starker Gasentwicklung bei etwa 228° .

3.04 mg Sbst.: 0.351 ccm N (22° , 761 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.38.