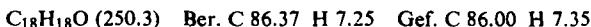
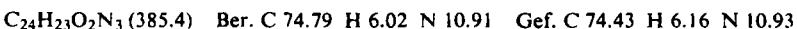


*Analyse der Frakt. B) ( $\alpha,\gamma$ -Dibenzyl-crotonaldehyd):*



*p-Nitrophenylhydrazon der Frakt. B):* 0.25 g der Frakt. B) und 0.15 g *p*-Nitrophenylhydrazin werden durch Erwärmen in 6 ccm Methanol gelöst. Nach 2 Tagen hat sich das *p*-Nitrophenylhydrazon des  $\alpha,\gamma$ -Dibenzyl-crotonaldehyds in roten Nadeln abgeschieden. Schmp. 144–145°.



*Darstellung des  $\alpha,\gamma$ -Dibenzyl-crotonaldehyds aus Hydrozimtaldehyd:* 4 g *Hydrozimtaldehyd* werden in 125 ccm 10-proz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Darauf wird ausgeäthert, die äther. Lösung eingedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei Sdp.<sub>13</sub> 105° gehen 1.1 g Ausgangsmaterial über und bei Sdp.<sub>0.2</sub> 145° 2.3 g (61% d. Th.)  $\alpha,\gamma$ -Dibenzyl-crotonaldehyd, der durch sein *p*-Nitrophenylhydrazon, Schmp. 144–145°, charakterisiert wird.

-----

ROBERT PFLEGER und GERHARD MARKERT<sup>1)</sup>

### Über $\alpha$ -Acylamino-acrylsäuren, VI<sup>2)</sup>

## DIE REAKTIONSFAHIGKEIT DER METHYLGRUPPE IN 2-METHYL-4-BENZAL-IMIDAZOLONEN-(5)

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 9. April 1957)

Bei der Einwirkung von Brom auf 2-Methyl-4-benzal-imidazolone-(5) werden alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Brom ersetzt. Die Methylgruppe läßt sich unter den Bedingungen der Erlenmeyer- und der Knoevenagel-Synthese mit Benzaldehyd in die Styrylgruppe überführen. Vom 1-Carbäthoxy-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5) ausgehend, wird das bei der Darstellung des Azlactons der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure entstehende, von M. BERGMANN beschriebene Nebenprodukt  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$  synthetisiert. Die 2-Methyl-4-benzal-imidazolone-(5) lassen sich zu Mannich-Basen kondensieren.

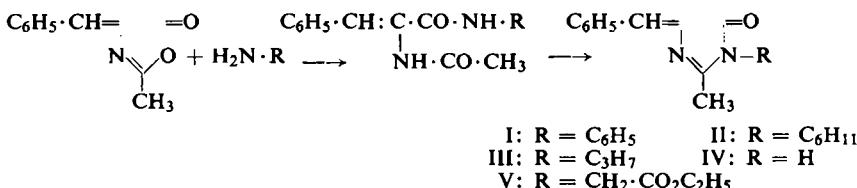
Bei der Synthese des 2-Methyl-4-benzal-oxazolons-(5) nach ERLENMEYER entsteht als Nebenprodukt das 1-Carboxymethyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5)<sup>2)</sup> in etwa 10-proz. Ausbeute, während das entsprechende 2-Styryl-4-benzal-oxazolon-(5)<sup>3)</sup> nur zu 0.1 % gebildet wird. Unter der Annahme, daß diese Styrylverbindungen aus den 2-Methyl-Derivaten durch Kondensation mit Benzaldehyd entstehen, bedeutet dieser Unterschied in den Ausbeuten, daß die Wasserstoffatome der Methylgruppe in den 2-Methyl-4-benzal-imidazolonen-(5) wesentlich beweglicher sind als im entsprechenden Oxazolon. Die vorliegende Arbeit behandelt das Reaktionsvermögen der Methylgruppe in derartigen Imidazolonen.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation. G. MARKERT, Univ. Erlangen 1956.

<sup>2)</sup> V. Mitteil.: R. PFLEGER und J. PELZ, Chem. Ber. 90, 1489 [1957], vorstehend.

<sup>3)</sup> K. RÜFENACHT, Helv. chim. Acta 37, 1451 [1954].

Zur Darstellung der 1-R-2-methyl-4-benzal-imidazolone-(5) überführt man das 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) mit Aminen in  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäureamide, aus denen durch Ringschluß die entsprechenden Imidazolone erhalten werden.



Für den Imidazolonringschluß sind hier die bei 2-Phenyl-4-benzal-imidazolonen-(5) beschriebenen Methoden nicht geeignet, da die Amide der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure unter dem Einfluß der dort verwendeten Kondensationsmittel Natronlauge<sup>4)</sup>, Kaliumcarbonat<sup>5)</sup> oder Phosphoroxychlorid<sup>6)</sup> weitgehend zersetzt werden. Das 1-Cyclohexyl- (II) und das 1-Carbäthoxymethyl-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5)<sup>7)</sup> (V) erhält man aus dem Amid durch Schmelzen im Vakuum. Dieses Verfahren bleibt auf die wenigen  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäureamide beschränkt, die ohne weitgehende Zersetzung schmelzen.

Ein allgemein anwendbares Verfahren besteht nun darin, daß man das Amid in Lösung auf Temperaturen über 100°, aber unterhalb seines Schmelzpunktes erhitzt. Hierbei reicht eine geringe Löslichkeit des Amids aus. In siedendem Xylol kann man auf diese Weise außer II das 1-Phenyl- (I) und das 1-n-Propyl-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5) (III) aus den betreffenden Amiden darstellen. Beim  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäureamid<sup>8)</sup> findet infolge seiner Unlöslichkeit in siedendem Xylol kein Imidazolionringschluß statt. Die Synthese des 2-Methyl-4-benzal-imidazolons-(5) (IV) gelingt jedoch, wenn man  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäureamid in Formamid auf 137° erhitzt. Auch das von GRÄNACHER und MAHLER beschriebene V<sup>7)</sup> läßt sich aus dem *N*-[ $\alpha$ -Acetamino-cinnamoyl]-glycin-äthylester nach der Formamidmethode darstellen, wobei ein wesentlich reineres Rohprodukt anfällt als beim Schmelzen dieses Amids.

Die 4-Benzal-imidazolone-(5) sind im Gegensatz zum analogen Oxazolon gegen hydrolytische Einflüsse sehr beständig. Sie können ohne Spaltung des Fünfrings auch in Eisessig bromiert werden; beim 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) hingegen muß man die Bromierung in Acetanhydrid oder Tetrachlorkohlenstoff vornehmen, wenn man eine Ringspaltung vermeiden will<sup>9)</sup>.

Während man aber aus dem 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) das 2-Dibrom-methyl-Derivat erhält, entstehen bei der Bromierung der entsprechenden Imidazolone Tribromverbindungen. So wird aus I das 1-Phenyl-2-tribrommethyl-4-benzal-imidazolon-(5) (VI), aus II das entspr. 1-Cyclohexyl-Derivat (VII) gebildet. Die Tribrom-

<sup>4)</sup> E. ERLENMEYER jun. und F. WITTENBERG, Liebigs Ann. Chem. 337, 294 [1904].

<sup>5)</sup> D. L. WILLIAMS und A. R. RONZIO, J. Amer. chem. Soc. **68**, 647 [1946].

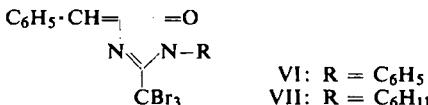
<sup>6)</sup> K. S. NABANG and J. N. RAY, J. chem. Soc. [London] 1931, 976.

<sup>7)</sup> CH. GRÄNACHER und M. MAHLER, *Helv. chim. Acta* 10, 246 [1927].

<sup>8)</sup> E. Rothstein, J. Chem. Soc. [London] 1949, 1968.

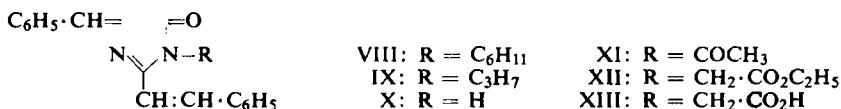
2) R. PELEG and G. MARKET Chem. Ber. 90, 1482 [1957].

methylgruppe läßt sich in diesen Verbindungen leicht durch Isonitrilreaktion nachweisen.



Die 4-ständige Methylengruppe wird in den 4-Benzal-imidazolonen-(5) also ebenso wenig durch Brom verändert wie in analogen Oxazolonen, wenn man die Aufspaltung des Fünfrings verhindert. Die Entstehung von VI aus I läßt weiterhin erkennen, daß weder am Benzolkern der Benzalgruppe noch am 1-ständigen Phenylrest Wasserstoff substituiert wird, obwohl im letzteren Fall formal die Struktur des leicht bromierbaren Acetanilids vorliegt.

Wie das Auftreten der Tribrommethylgruppe zeigt, ist die Reaktionsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in den Imidazolonen erheblich größer als im 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5). Dadurch wird auch der Unterschied in der Ausbeute an den beiden erwähnten Azlacton-Nebenprodukten verständlich. Die Kondensation mit Benzaldehyd verläuft bei den 2-Methyl-4-benzal-imidazolonen-(5) wesentlich leichter als beim entspr. Oxazolon, das sich unter den Bedingungen der Erlenmeyerschen Azlactonsynthese nur in Spuren mit Benzaldehyd kondensieren läßt<sup>3)</sup>. Aus den 1-R-2-methyl-4-benzal-imidazolonen-(5) erhält man unter diesen Bedingungen in guter Ausbeute die intensiv gelben 2-Styryl-4-benzal-imidazolone-(5), z. B. aus II das 1-Cyclohexyl- (VIII), aus III das 1-n-Propyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (IX).

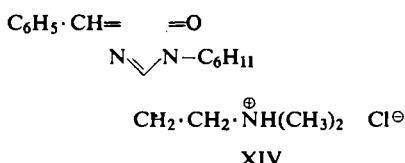


Durch Umsetzung von V mit Benzaldehyd läßt sich das 1-Carbäthoxymethyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (XII) darstellen, das durch Verseifung in das Bergmannsche Azlacton-Nebenprodukt<sup>2)</sup> übergeführt werden kann, womit dessen Struktur als 1-Carboxymethyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (XIII) endgültig bewiesen ist. Ebenso wie XIII geben alle anderen 2-Styryl-4-benzal-imidazolone-(5) mit wasserfreien, starken Säuren, wie z. B. Schwefelsäure und Perchlorsäure, intensiv rote, beständige Salze. Diese Halochromieerscheinung ist an die Styrylgruppe dieser Verbindungen gebunden, denn die entsprechenden Methylverbindungen zeigen sie nicht.

Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit dem am sek. Stickstoff unsubstituierten Imidazolon IV findet unter den Bedingungen der Erlenmeyer-Synthese außer der Benzalsubstitution der 2-ständigen Methylgruppe auch eine Acetylierung des Stickstoffatoms 1 statt. Das hierbei erhaltene 1-Acetyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (XI) wird beim Versuch der Entacetylierung völlig zersetzt. Die Darstellung des nichtacetylierten 2-Styryl-4-benzal-imidazolons-(5) (X) gelingt aber, wenn man die Kondensation von IV mit Benzaldehyd unter den Bedingungen der Knoevenagel-Synthese durchführt. In siedendem Acetanhydrid geht X quantitativ in XI über. Eine Substitution des 1-ständigen Wasserstoffatoms in X durch den Essigsäurerest mit Hilfe von Halogenessigsäure bzw. deren Ester unter Bildung von XIII bzw. XII gelingt jedoch nicht.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß die Methylgruppe der Imidazolone bei der Umsetzung mit Benzaldehyd und bei der Bromierung reaktionsfähiger ist als die des Oxazolons, das unter den angegebenen Bedingungen mit Benzaldehyd nur spurenweise reagiert und bei der Bromierung nur das 2-Dibrommethyl-Derivat liefert. Allerdings kann auch das dritte Wasserstoffatom der Methylgruppe durch Brom ersetzt werden, wenn sich an der 4-ständigen Methylengruppe ein Bromatom befindet<sup>9)</sup>. Selbst diese weitere Aktivierung der Methylgruppe beim 2-Methyl-4-[ $\alpha$ -brombenzal]-oxazolon-(5) reicht aber nicht für eine merkliche Umsetzung mit Benzaldehyd unter den Bedingungen der Erlenmeyerschen Azlactonsynthese aus. Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe bleibt also auch in diesem Falle geringer als bei den Imidazolonen.

Im Gegensatz zu dem gegen sek. Amine unbeständigen 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) lassen sich 1-R-2-methyl-4-benzal-imidazolone-(5) mit Aldehyden und Aminen zu Mannich-Basen umsetzen. So erhält man z. B. aus II, Dimethylaminohydrochlorid und Formaldehyd in Dioxan das 1-Cyclohexyl-2-[ $\beta$ -dimethylaminoäthyl]-4-benzal-imidazolon-(5)-hydrochlorid (XIV).



Diese Umsetzung zeigt, daß 2-Methyl-4-benzal-imidazolone-(5) keine extrem reaktionsfähige Methylgruppe besitzen, da sonst nicht die Mannich-Base R—CH<sub>2</sub>—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sondern die Methylen-bis-Verbindung R—CH<sub>2</sub>—R entstanden wäre<sup>10)</sup>. Dies äußert sich auch im indifferenten Verhalten der Methylgruppe gegen Verbindungen mit polarisierter Kohlenstoffdoppelbindung, denn unter den Bedingungen der Michaeli-Addition läßt sich z. B. bei II keine Umsetzung mit Benzalaceton erreichen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1-Phenyl-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5) (I):* 10 g 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) werden bei 70–80° in 100 ccm Xylo gelöst, mit 10 ccm Anilin versetzt und 13 Std. unter Rückfluß gekocht, wobei das bei der Kondensation entstehende Wasser durch einen Wasserfänger abgetrennt wird. Nach dem Erkalten kristallisiert I aus der dunklen Lösung in derben Prismen, die wiederholt aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 5.4 g (38 % d. Th.), gelbe, rechteckige Tafeln, Schmp. 144°.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> (262.3) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68 Gef. C 77.66 H 5.37 N 10.57

*a-Acetamino-zimtsäure-cyclohexylamid:* Eine siedende Lösung von 2 g 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) in 20 ccm Benzol wird portionsweise mit 1.5 ccm Cyclohexylamin versetzt. Das in der Kälte auskristallisierende Cyclohexylamid wird aus währ. Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (81 % d. Th.), Schmp. 209° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (286.4) Ber. C 71.30 H 7.74 N 9.78 Gef. C 71.51 H 7.79 N 10.01

<sup>10)</sup> H. HELLMANN und G. OPITZ, Angew. Chem. 68, 265 [1956].

*1-Cyclohexyl-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5) (II):* a) Man erhitzt 1 g *a-Aacetamino-zimtsäure-cyclohexylamid* i. Vak. 15 Min. auf 210°, nimmt die erkaltete Schmelze in 10 ccm Aceton auf, filtriert nichtumgesetztes Amid ab und dampft die Acetonlösung i. Vak. ein. Das dabei in fester Form zurückbleibende II wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (23% d. Th.), gelbliche Rhombe vom Schmp. 133.5°.

$C_{17}H_{20}ON_2$  (268.3) Ber. C 76.09 H 7.51 N 10.44 Gef. C 76.08 H 7.57 N 10.41

b) Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 20 g *2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5)* in 200 ccm Xylool wird mit 15 ccm *Cyclohexylamin* versetzt und 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt unter Abtrennung des entstehenden Wassers in einem Wasserfänger. Nach dem Erkalten wird von 3 g *a-Aacetamino-zimtsäure-cyclohexylamid* abfiltriert und das Filtrat auf 30 ccm eingeengt. Das tags darauf auskristallisierte II wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 10.7 g (37% d. Th.), Schmp. 133.5°.

*1-n-Propyl-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5) (III):* Analog II, b) aus 20 g *2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5)* und 13 ccm *n-Propylamin* durch 8 stdg. Erhitzen. Umkristallisation aus Isopropylalkohol. Ausb. 11 g (45% d. Th.), gelbliche Blättchen, Schmp. 88°.

$C_{14}H_{16}ON_2$  (228.3) Ber. C 73.66 H 7.06 N 12.27 Gef. C 73.31 H 7.04 N 12.46

*2-Methyl-4-benzal-imidazolon-(5) (IV):* In eine Lösung von 20 g *2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5)* in 100 ccm Chloroform wird bei 40° 1 Stde. lang trockenes Ammoniak eingeleitet, wobei *a-Aacetamino-zimtsäureamid* ausfällt. Ausb. 21 g (96% d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. 203° (Zers.).

10 g des Amids werden in 15 ccm Formamid 1 Stde. auf 135–140° erhitzt. Beim Abkühlen fällt IV aus der Lösung aus; es wird nach 5 Stdn. abgesaugt, mit 15 ccm 30-proz. währ. Isopropylalkohol und 200 ccm Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (26% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 173.5° (Zers.).

$C_{11}H_{10}ON_2$  (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05 Gef. C 70.97 H 5.47 N 14.81

*1-Carbäthoxymethyl-2-methyl-4-benzal-imidazolon-(5) (V)<sup>7)</sup>:* Analog IV aus 4 g *N-[a-Aacetamino-cinnamoyl]-glycin-äthylester* in 2 ccm Formamid. Umkristallisation aus Methanol, Ausb. 1.35 g (36% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 132°.

Die Substanz gibt mit dem nach GRÄNACHER und MAHLER<sup>7)</sup> dargestellten Imidazolon keine Schmelzpunktsdepression.

*1-Phenyl-2-tribrommethyl-4-benzal-imidazolon-(5) (VI):* Eine Lösung von 8 g I in 30 ccm Eisessig wird bei 80° im Sonnenlicht mit 5 ccm *Brom* versetzt. Die erkaltete Lösung wird unter Röhren in 150 ccm Wasser gegossen. Der dabei entstehende Niederschlag wird bei 100° getrocknet, mit Äther gewaschen und aus viel Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (16% d. Th.), gelbliche Nadeln vom Schmp. 171°.

$C_{17}H_{11}ON_2Br_3$  (499.0) Ber. C 40.93 H 2.22 N 5.62 Br 48.03

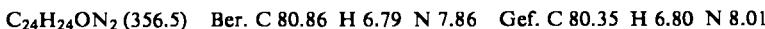
Gef. C 41.06 H 2.29 N 5.51 Br 48.31

*1-Cyclohexyl-2-tribrommethyl-4-benzal-imidazolon-(5) (VII):* Analog VI aus 8 g II in 40 ccm Eisessig mit 5 ccm *Brom*. Der erhaltene Niederschlag wird mit 100 ccm siedendem Methanol gewaschen, in 45 ccm siedendem Essigester gelöst und mit 115 ccm Methanol versetzt. Schließlich wird aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (14% d. Th.), gelbe Rhomben oder gelbliche Nadeln, Schmp. 171.5°.

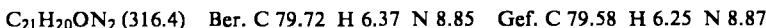
$C_{17}H_{17}ON_2Br_3$  (505.1) Ber. Br 47.50 Gef. Br 47.79

*1-Cyclohexyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (VIII):* 3 g II, 0.6 g wasserfreies Natriumacetat, 3 ccm Acetanhydrid und 1.5 ccm *Benzaldehyd* werden 2½ Stdn. auf 97° erwärmt. Der aus der erkalteten Lösung ausgefallene Niederschlag wird nach 4 Stdn. abgesaugt, mit Wasser

und Methanol gewaschen und anschließend mehrmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (31 % d. Th.), orangegelbe, seidige Nadeln, Schmp. 202.5°.



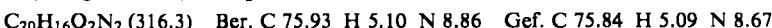
*1-n-Propyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (IX):* 4.5 g *III*, 1.2 g wasserfreies Natriumacetat, 6 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Benzaldehyd werden 4 Stdn. auf 97° erhitzt. Die erkalte Lösung wird in 60 ccm Wasser gegossen und der entstehende Niederschlag auf Ton abgepreßt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol erhält man *IX* in orangegelben, derben Nadeln vom Schmp. 106°. Ausb. 1.7 g (27% d. Th.).



*2-Styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (X):* 2 g *IV* werden mit 20 ccm Benzol, 6 ccm Eisessig, 2 ccm Benzaldehyd und 0.5 ccm Diäthylamin 7 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert *X* aus. Umkristallisation aus 13 ccm Dioxan. Ausb. 1.1 g (38 % d. Th.), winzige gelbe Nadeln, Schmp. 227°.

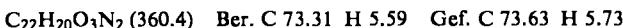


*1-Acetyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (XI):* 2 g *IV*, 0.6 g wasserfreies Natriumacetat, 3 ccm Acetanhydrid und 1.5 ccm Benzaldehyd werden 5 Stdn. auf 97° erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende *XI* wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (20 % d. Th.), goldgelbe, filzige Nadeln, Schmp. 184°.



*XI* kann auch aus *X* durch 2 stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten werden.

*I-Carbäthoxymethyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (XII):* a) 4 g *V*, 1 g wasserfreies Natriumacetat, 5 ccm Acetanhydrid und 2 ccm Benzaldehyd werden 3½ Stdn. auf 97° erhitzt. Das nach dem Erkalten auskristallisierende *XII* wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (15 % d. Th.), goldgelbe Nadeln, Schmp. 126°.



b) In die zum Sieden erhitzte Suspension von 5 g *XII*<sup>2)</sup> in 100 ccm absol. Äthanol wird 4 Stdn. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus der i. Vak. auf 30 ccm eingegangenen Lösung fällt der Ester allmählich aus, der in 12 ccm siedendem Methanol mit Kohle behandelt wird. Die nach Zusatz von 6 ccm Wasser entstehende Fällung wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (20 % d. Th.), Schmp. 126°.

*I-Carboxymethyl-2-styryl-4-benzal-imidazolon-(5) (XIII):* Eine Lösung von 1 g *XII* in 25 ccm Aceton wird mit 3 ccm 2n KOH über Nacht stehen gelassen. Dann werden 50 ccm Äther zugesetzt und der entstehende goldgelbe Niederschlag mit 20 ccm 4-proz. Salzsäure versetzt. Das dabei erhaltene *XIII* wird aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (52 % d. Th.), Schmp. 256° (Zers.). Diese Verbindung gibt mit dem von Bergmann beschriebenen „Azlacton-Nebenprodukt“<sup>2)</sup> keine Schmelzpunktsdepression.

*I-Cyclohexyl-2-[ $\beta$ -dimethylamino-äthyl]-4-benzal-imidazolon-(5)-hydrochlorid (XIV):* Eine Lösung von 3 g *II* in 30 ccm Dioxan wird mit 1.5 g Dimethylamin-hydrochlorid, gelöst in 4 ccm Wasser, und mit 1.5 ccm 37-proz. Formaldehyd versetzt. Das Gemisch wird unter gelegentlichem Schütteln 36 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Das dabei abgeschiedene *XIV* (2.1 g) wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 28 ccm siedendem Isopropylalkohol gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 40 ccm Äther versetzt. Ausb. 1.1 g (28 % d. Th.), gelbliche Nadeln, Schmp. 177.5° (Zers.).

