

Tautomerie von Heterocyclen, VII¹⁾

Synthese und Reaktionen N-vinylsubstituierter Chlorformamidine

Walter Ried* und Hanns-Eberhard Erle²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.,
Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

Eingegangen am 28. April 1978

Die Harnstoffe **1a, b** werden mit Hilfe des Chlorierungsreagenz Triphenylphosphan/Tetrachlorkohlenstoff in *N*-vinylsubstituierte Chlorformamidine **2a, b** übergeführt. Ihre Umsetzung mit Silbercyanat, Kaliumthiocyanat, Kaliumselenocyanat, 4-Morpholincarbonitril und Lithium-phenylacetylid liefert die substituierten Heterocyclen **3a, b, 5a, b – 7a, b, 9a, b** und **12**.

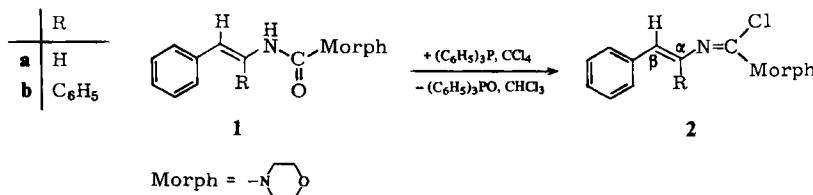
Tautomerism of Heterocyclic Compounds, VII¹⁾

Synthesis and Reactions of *N*-Vinylsubstituted Chloroformamidines

The ureas **1a, b** are converted into the *N*-vinylsubstituted chlorosformamidines **2a, b** by using triphenylphosphane/carbon tetrachloride as chlorinating agent. They react with silver cyanate, potassium thiocyanate, potassium selenocyanate, 4-morpholinecarbonitrile and lithium phenyl-acetylide to form the substituted heterocyclic compounds **3a, b, 5a, b**–**7a, b, 9a, b**, and **12**.

Die aus den entsprechenden Carbonsäureaziden³⁾ durch Curtius-Umlagerung zugänglichen Styrylisocyanate werden mit Morpholin zu den Harnstoffen **1a, b** umgesetzt. Diese können, in Acetonitril suspendiert, mit dem von Appel et al.⁴⁻⁶⁾ beschriebenen Chlorierungsreagenz Triphenylphosphan/Tetrachlorkohlenstoff zu den *N*-vinylsubstituierten Chlorformamidinen **2a, b** chloriert werden. Ihre Konstitution wurde durch spektroskopische Daten gesichert.

Im IR-Spektrum fehlt die für Harnstoffe charakteristische N – H-Valenzschwingungsbande bei 3300 cm^{-1} . Die C = N-Gruppierung absorbiert bei 1640 (2a) bzw. $1645\text{ cm}^{-1}\text{ (2b)}$.

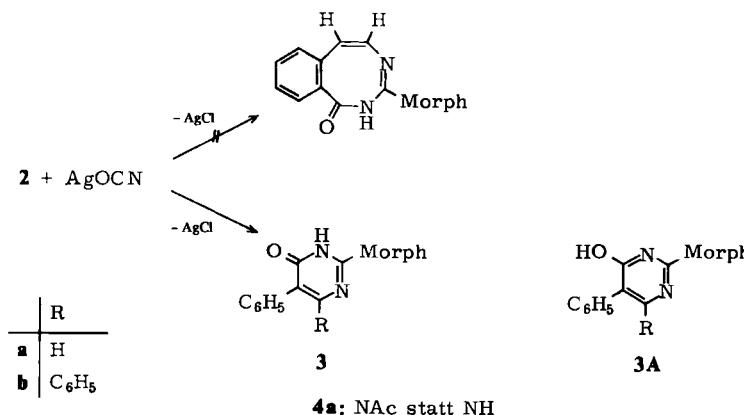


Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , TMS innerer Standard) von **2a, b** tritt das Proton am β -Kohlenstoffatom der Vinyl-Doppelbindung bei $\delta = 6.50$ (**2a**) bzw. 6.35 (**2b**) in Resonanz. Die chemische Verschiebung für Protonen an einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung lässt sich durch Anwendung

der Additivitätsregel⁷⁾ abschätzen und stimmt in unserem Fall mit den experimentell ermittelten Werten recht gut überein.

Bereits in früheren Arbeiten ist über die Umsetzung von Chlorformamidinen mit verschiedenen nucleophilen Reaktionspartnern berichtet worden^{1, 8 – 13)}. Durch nucleophile Substitution mit geeigneten Reagenzien am neuartigen System der *N*-vinylsubstituierten Chlorformamidine sollte es möglich sein, durch elektrocyclische Ringschlußreaktionen zu höhergliedrigen Heterocyclen zu gelangen.

Die *N*-Vinyl-chlorformamidine **2a, b** reagieren bei Raumtemperatur mit Silbercyanat in absolutem 1,2-Dimethoxyethan (DME) zu den farblosen Verbindungen **3a, b**. Aufgrund der Elementaranalysen sowie spektroskopischer Daten muß **3a, b** die Konstitution substituierter Pyrimidin-4-one zugeordnet werden (s. Tab. 1).



Ein Ringschluß zum Phenylrest des Formamidinsystems unter Ausbildung eines 8-Ringsystems kann nicht nachgewiesen werden. Die Cyclisierung zum Pyrimidin-4(3*H*)-on **3a** wird auch durch die Tatsache gestützt, daß das Signal des olefinischen Protons am β -Kohlenstoffatom in **2a** ($\delta = 6.50$) im Cyclisierungsprodukt verschwunden ist.

Für dieses sind zwei tautomere Formen (**3** bzw. **3A**) denkbar; die IR-Spektren (Tab. 1) sprechen – ebenso wie vergleichbare IR-Daten in der Literatur¹⁴⁾ – für **3**.

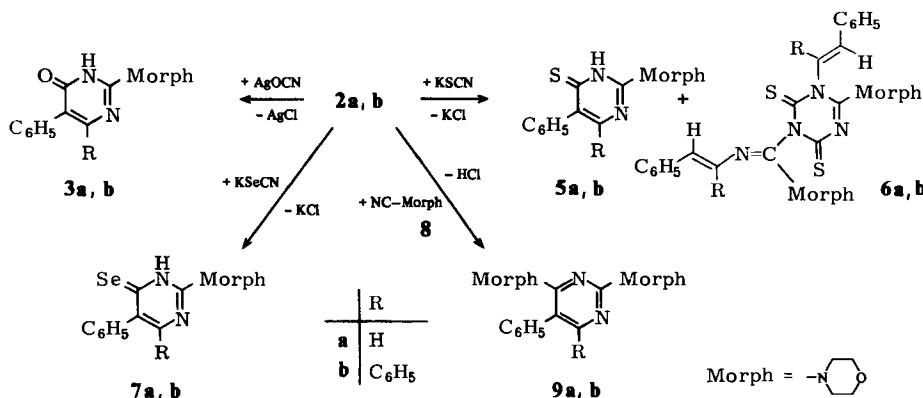
Erhitzt man **3a** mit Acetanhydrid unter Rückfluß, so erhält man in quantitativer Ausbeute nur ein Produkt. Die spektroskopischen Daten weisen es als *N*-acetyliertes Pyrimidin-4(3*H*)-on **4a** aus. Im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , TMS innerer Standard) erscheint das Singulett der drei Methylprotonen bei $\delta = 2.2$, eine Absorption für ein NH-Proton fehlt. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den tautomeren Strukturen **3** und **3A** erlaubt diese Acetylierungsreaktion jedoch nicht.

Die Reaktion von **2a, b** mit Kaliumthiocyanat liefert jeweils zwei Cyclisierungsprodukte. In 20proz. Ausbeute isoliert man ein substituiertes Pyrimidin-4(3*H*)-thion **5a** bzw. **5b**, dessen Konstitution spektroskopisch gesichert werden kann. Als Hauptprodukte fallen zu 60 – 80% die 1,3,5-Triazinderivate **6a, b** an. Aufgrund früherer Arbeiten war bekannt, daß Imidoyl-isothiocyanate durch Dimerisierung zu 1,3,5-Triazindithionen reagieren^{8, 13, 15)}. Ein zunächst vermutetes 8-Ringsystem konnte anhand der spektroskopischen Daten nicht nachgewiesen werden.

Tab. 1. Eigenschaften der *N*-vinylsubstituierten Chlorformamidine und ihrer Cyclisierungsprodukte

Verb.	Schmp. °C (Ausb. in %)	IR-Daten (cm ⁻¹) (KBr)	¹ H-NMR-Daten (δ-Werte, 60 MHz, CDCl ₃ , TMS i. Standard)
2a	65 – 66 (60)	1640 (C=N)	3.8 (s, 8), 6.50 (d, 1, C-β), 7.25 (m, 5), 7.55 (s, 1, C-α)
2b	124 (55)	1645 (C=N)	3.8 (s, 8), 6.35 (s, 1, C-β), 7.3 (m, 10)
3a	252 – 253 (85)	3200 – 2800 (NH, chelat.), 1640 (C=O), 1570 (C=N)	3.8 (s, 8), 7.5 (m, 5), 8.1 (s, 1), 11.5 (s, 1)
3b	292 – 293 (86)	3200 – 2800 (NH, chelat.), 1630 (C=O), 1570 (C=N)	3.7 (s, 8), 7.2 (m, 10), 11.4 (s, 1)
4a	110 (100)	1760, 1610 (C=O), 1565 (C=N)	2.2 (s, 3), 3.8 (s, 8), 7.4 (m, 5), 8.1 (s, 1)
5a	105 (21)	3200 – 2850 (NH, chelat.), 1590 (C=N), 1180 (C=S)	3.7 (s, 8), 7.25 (m, 5), 8.0 (s, 1), 11.5 (s, 1)
5b	233 (17)	3300 – 2850 (NH, chelat.), 1555 (C=N), 1190 (C=S)	3.8 (s, 8), 7.25 (m, 10), 11.6 (s, 1)
6a	267 (60)	2950 – 2850 (CH), 1580 (C=N), 1180 (C=S), 1115 (C – O – C)	–
6b	256 – 257 (72)	2950 – 2850 (CH), 1550 (C=N), 1190 (C=S), 1115 (C – O – C)	–
7a	268 – 269 (85)	3150 – 2800 (NH-chelat.), 1570 (C=N), 1115 (C – O – C)	3.7 (s, 8), 7.45 (m, 5), 7.95 (s, 1), 11.6 (s, 1)
7b	232 – 233 (67)	3175 – 2850 (NH-chelat.), 1580 (C=N), 1115 (C – O – C)	3.7 (m, 8), 7.25 (m, 10), 13.45 (s, 1)
9a	154 (35)	2960 – 2850 (CH), 1580 (C=N)	3.5 (m, 16), 7.25 (m, 5), 7.9 (s, 1)
9b	150 – 151 (37)	2950 – 2830 (CH), 1575 (C=N)	3.5 (m, 16), 7.1 (m, 10)
11	94 (52)	2200 (C≡C), 1560 (C=N)	3.7 (s, 8), 6.5 (d, 1), 7.35 (m, 10), 7.95 (s, 1)
12	161 – 162 (92)	1580 (C=N), 1115 (C – O – C)	3.8 (s, 8), 6.3 (s, 1), 6.5 (s, 1), 7.1 – 8.3 (m, 10)

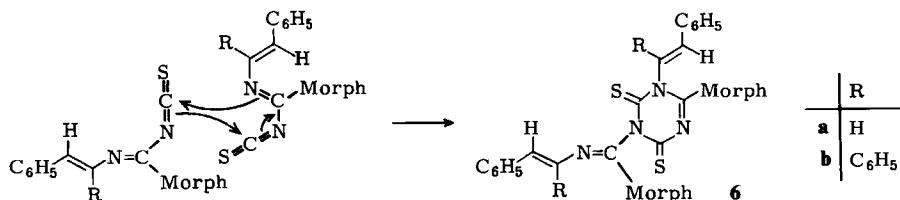
6a, b zeigen im IR-Spektrum (KBr-Preßlinge) keine N – H-Valenzschwingungsbande, jedoch sehr starke Absorptionsbanden für den Morpholinrest bei 2950 – 2850 und 1115 cm⁻¹.



Zur Konstitutionssicherung wurde das Massenspektrum herangezogen. Der Molpeak von $6\mathbf{a}$ tritt bei $m/e = 546$ auf und entspricht damit der Bruttoformel $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$ für das Dimerisierungsprodukt $6\mathbf{a}$. Das Molekül fragmentiert zunächst in das Monomere $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$ ($m/e = 273$) mit einer relativen Intensität von 100% und geht dann in einer charakteristischen Zerfallsreihe in das Monokation des Benzonitrils ($m/e = 102$) über. Die osmometrisch bestimmte Molarmasse für $6\mathbf{b}$ liegt ebenfalls beim Wert für ein Dimeres (696; berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$: 698.9).

Diese Werte sowie die spektroskopischen Daten sind nur mit der Konstitution $6\mathbf{a}/6\mathbf{b}$ substituierter 1,3,5-Triazindithione vereinbar und schließen das Monomere oder ein Strukturisomeres aus.

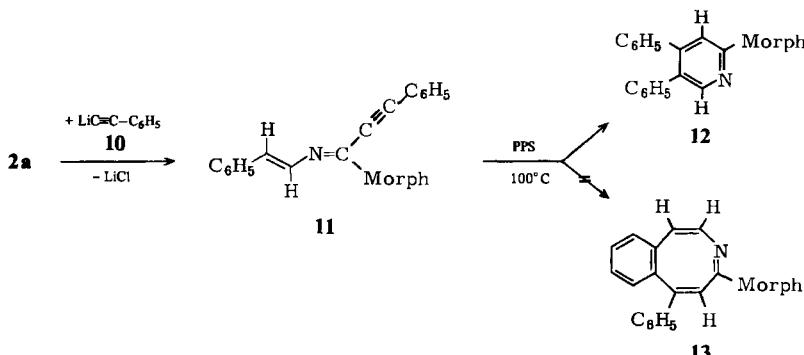
Der Mechanismus der Ringschlußreaktion zu $6\mathbf{a}, \mathbf{b}$ läßt sich als 4 + 2-Cycloaddition des intermediately entstehenden und nicht zu isolierenden Imidoylisothiocyanats auffassen^{8,15}.



Durch nucleophile Substitution von $2\mathbf{a}, \mathbf{b}$ mit Kaliumselenocyanat erhält man unter Abspaltung von Kaliumchlorid spontan Cyclisierungsprodukte, die durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Daten als substituierte Pyrimidin-4(3*H*)-selone $7\mathbf{a}, \mathbf{b}$ identifiziert wurden. Eine Dimerisierungsreaktion analog zu 6 konnte nicht beobachtet werden. Disubstituierte Cyanamide wie 4-Morpholinocarbonitril (8) besitzen ein zur nucleophilen Substitution befähigtes Stickstoffatom¹¹. Dieses tritt mit den *N*-vinyl-substituierten Chlorformamidinen $2\mathbf{a}, \mathbf{b}$ unter Substitution des Chloratoms in Reaktion. Die anschließende Cyclisierung führt zu den 2,4-Dimorpholinopyrimidinen $9\mathbf{a}, \mathbf{b}$, die zunächst als Hydrochloride anfallen. Nach Zusatz von Triethylamin werden die freien Basen erhalten. Die Konstitution wurde durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Daten gesichert. Auch hier erfolgt eine elektrocyclische Ringschlußreaktion über das

β -Kohlenstoffatom der Vinyl-Doppelbindung zum Pyrimidin-System. Eine Cyclisierung zum 8-Ringsystem ist nicht nachzuweisen.

Setzt man **2a** mit Lithium-phenylacetylid (**10**) in absolutem Dioxan um, so erhält man unter Abspaltung von Lithiumchlorid das Propiolamidin **11**. Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) erscheint die charakteristische Absorption eines 1,2-disubstituierten Acetylen bei 2200 cm^{-1} . Die Cyclisierung von **11** in Polyphosphorsäure (PPS) liefert das substituierte Pyridin **12**, dessen Konstitution durch spektroskopische Daten gesichert wurde.



Im IR-Spektrum von **12** fehlt eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei 2200 cm^{-1} , was auf eine erfolgreiche Cyclisierung hinweist. **12** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weder das typische Aufspaltungsmuster eines 1,2-disubstituierten Benzols noch die Signale von drei olefinischen Protonen, wie es Formel **13** verlangt. Somit kann auch hier eine Cyclisierung über das β -Kohlenstoffatom der Vinyl-Doppelbindung zum 6-Ringsystem des Pyridinderivats **12** als gesichert angesehen werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung unserer Arbeiten sowie der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. – IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer-Gerät 177. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz, CDCl_3 , TMS innerer Standard): Varian EM 360. – Massenspektren: Varian MAT SM 1 B.

Darstellung der Harnstoffe 1: 0.5 mol der entsprechenden Zimtsäureazide werden in 1000 ml absol. Benzol gelöst und in der Siedehitze unter Rühren bis zum Ende der N_2 -Entwicklung zerstetzt. Die benzolische Lösung der Isocyanate wird auf ca. 500 ml eingeengt und anschließend die äquivalente Menge frisch destilliertes Morphin unter Eiskühlung zugetropft, wobei der Harnstoff ausfällt. Das Produkt wird abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

N-trans-Styryl-4-morpholincarboxamid (1a): Farblose Nadeln (Essigester/n-Hexan), Schmp. 160°C , Ausb. 85%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.95 N 12.06 Gef. C 67.25 H 6.99 N 12.31

*N-(α -Phenyl-*trans*-styryl)-4-morpholincarboxamid (1b):* Farblose Nadeln (Ethanol/Wasser), Schmp. 178 °C, Ausb. 80%.

$C_{19}H_{20}N_2O_2$ (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.08 Gef. C 74.00 H 6.42 N 9.10

Darstellung der N-vinylsubstituierten Chlorformamidine 2: Zur Suspension von 0.10 mol Harnstoff 1a bzw. b und 0.13 mol Triphenylphosphoran in 150 ml absol. Acetonitril werden 0.10 mol absoluter Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung und Argon-Schutzgasatmosphäre zugetropft. Es wird 24 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch klar löst. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und das braune Öl mehrmals mit je 100 ml absol. Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden im Rotationsverdampfer eingeengt und das zurückbleibende Öl mit 10 ml n-Hexan versetzt, wobei es durchkristallisiert. Man erhitzt die kristallisierte Masse in 300 ml n-Hexan, filtriert vom Ungelösten ab und läßt auskristallisieren.

N-trans-Styryl-4-morpholincarbimidoylchlorid (2a): Farblose Nadeln (n-Hexan), Schmp. 65 bis 66 °C, Ausb. 60%.

$C_{13}H_{15}ClN_2O$ (250.5) Ber. C 62.40 H 6.04 N 11.15 Gef. C 62.70 H 6.20 N 10.69

*N-(α -Phenyl-*trans*-styryl)-4-morpholincarbimidoylchlorid (2b):* Farblose Nadeln (n-Hexan), Schmp. 124 °C, Ausb. 55%.

$C_{19}H_{19}ClN_2O$ (326.5) Ber. C 69.89 H 5.86 N 8.58 Gef. C 70.18 H 5.98 N 8.36

Darstellung der Pyrimidin-4(3H)-one 3: 10 mmol 2a bzw. b werden mit 10 mmol getrocknetem und fein zerriebenem Silbercyanat versetzt und 50 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan hinzugefügt. Man röhrt 24 h bei Raumtemp., filtriert vom ausgefallenen Silberchlorid ab und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der farblose Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

2-Morpholino-5-phenylpyrimidin-4(3H)-on (3a): Farblose, feine Nadeln, Schmp. 252–253 °C, Ausb. 85%.

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ (257.3) Ber. C 65.56 H 5.87 N 16.44 Gef. C 65.54 H 5.90 N 16.72

2-Morpholino-5,6-diphenylpyrimidin-4(3H)-on (3b): Farblose, feine Nadeln, Schmp. 292–293 °C (Zers.), Ausb. 86%.

$C_{20}H_{19}N_3O_2$ (333.2) Ber. C 72.06 H 5.74 N 12.60 Gef. C 72.33 H 5.72 N 12.65

3-Acetyl-2-morpholino-5-phenylpyrimidin-4(3H)-on (4a): 0.257 g (1.00 mmol) 3a werden mit 50 ml frisch destilliertem Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der zurückbleibende ölige Rückstand wird mit Ether versetzt, wobei er durchkristallisiert. Man saugt ab und trocknet bei Raumtemp. i. Vak. Farblose Nadeln, Schmp. 110 °C, Ausb. quantitativ.

$C_{16}H_{17}N_3O_3$ (299.3) Ber. C 64.20 H 5.72 N 14.04 Gef. C 64.12 H 5.76 N 14.05

Darstellung der 1,3,5-Triazindithione 6 und der Pyrimidin-4(3H)-thione 5: 10 mmol 2a bzw. b in 100 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan werden mit 10 mmol Kaliumthiocyanat versetzt. Nach 15 min färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der gelbe, feste Rückstand mit Ether/Wasser extrahiert. Die wäßrige Phase wird verworfen. An der Phasengrenze scheidet sich ein farbloser Feststoff ab, der abgesaugt und umkristallisiert wird.

*4-Morpholino-3,N-di-*trans*-styryl-2,6-dithioxo-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-1-carbimidsäuremorpholid (6a):* Farblose, feine Nadeln (Dioxan), Schmp. 267 °C, Ausb. 60%.

$C_{28}H_{30}N_6O_2S_2$ (546.7) Ber. C 61.52 H 5.53 N 15.37 Gef. C 61.81 H 5.30 N 15.16
Molmasse 542 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

4-Morpholino-3,N-bis(α-phenyl-trans-styryl)-2,6-thioxo-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-1-carbimidsäure-morpholid (6b): Farbloses Pulver (Ethanol), Schmp. 256–258°C, Ausb. 72%.

$C_{40}H_{38}N_6O_2S_2$ (698.9) Ber. C 69.34 H 5.48 N 12.02 Gef. C 69.63 H 5.21 N 11.82
Molmasse 696 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

Das Reaktionsgemisch wird wie oben aufgearbeitet und die etherische Phase i. Vak. bei Raumtemp. eingedampft. Man erhält einen gelborangen Feststoff, der aus wenig Methanol umkristallisiert wird.

2-Morpholino-5-phenylpyrimidin-4(3H)-thion (5a): Gelbe Quader vom Schmp. 105°C, Ausb. 21%.

$C_{14}H_{15}N_3OS$ (273.4) Ber. C 61.52 H 5.53 N 15.37 Gef. C 61.74 H 5.37 N 15.08

2-Morpholino-5,6-diphenylpyrimidin-4(3H)-thion (5b): Feine gelbe Nadeln, Schmp. 233°C, Ausb. 17%.

$C_{20}H_{19}N_3OS$ (349.5) Ber. C 69.34 H 5.48 N 12.02 Gef. C 69.59 H 5.27 N 11.82

Pyrimidin-4(3H)-selone 7: Zu 10 mmol des Chlorformamidins **2a** bzw. **b** in 40 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan (DME) werden unter Eiskühlung und Rühren 10 mmol Kaliumselenocyanat in absol. DME langsam zugetropft. Die Lösung färbt sich orange, es fällt Kaliumchlorid aus. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min nachgerührt, kalt abgesaugt, mit wenig absol. DME gewaschen und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. verdampft. Der zurückbleibende orangefarbene Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert.

2-Morpholino-5-phenylpyrimidin-4(3H)-selon (7a): Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 268 bis 269°C, Ausb. 85%.

$C_{14}H_{15}N_3OSe$ (320.2) Ber. C 52.51 H 4.68 N 13.12 Gef. C 52.31 H 4.41 N 12.92

2-Morpholino-5,6-diphenylpyrimidin-4(3H)-selon (7b): Braunes Pulver, Schmp. 232–233°C, Ausb. 67%.

$C_{20}H_{19}N_3OSe$ (396.4) Ber. C 60.60 H 4.79 N 10.60 Gef. C 60.87 H 4.53 N 10.53

2,4-Dimorpholinopyrimidine 9: 10 mmol **2a** bzw. **b** werden mit 10 mmol 4-Morpholincarbonitril (8) im Ölbad unter Feuchtigkeitsausschluß auf 100°C erhitzt. Nach etwa 1 h erstarrt das Reaktionsgemisch. Man läßt abkühlen und löst den Rückstand in Chloroform. Anschließend wird mit dem vierfachen Überschuß an Triethylamin versetzt und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann aus Methanol umkristallisiert werden.

2,4-Dimorpholino-5-phenylpyrimidin (9a): Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 154°C, Ausb. 35%.

$C_{18}H_{22}N_4O_2$ (326.4) Ber. C 66.25 H 6.79 N 17.16 Gef. C 66.50 H 6.94 N 16.98

2,4-Dimorpholino-5,6-diphenylpyrimidin (9b): Farblose Nadeln, Schmp. 150–151°C, Ausb. 37%.

$C_{24}H_{26}N_4O_2$ (402.5) Ber. C 71.60 H 6.51 N 13.91 Gef. C 71.31 H 6.67 N 13.90

3-Phenyl-N-(trans-styryl)propiolimidsäure-morpholid (11): Zu einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) Lithium-phenylacetylid (**10**) in absol. Dioxan tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) **2a** in wenig absol. 1,2-Dimethoxyethan langsam zu. Es wird noch 20 h bei Raumtemp. gerührt, sodann das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der ölige Rückstand mehrmals mit Benzol im Rotationsverdampfer eingeengt. Schließlich erhält man ein Öl, das, mit wenig Methanol versetzt, nach mehrtägigem Stehenlassen bei –18°C gelbe Kristalle vom Schmp. 94°C liefert. Ausb. 52%.

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316.4) Ber. C 79.72 H 6.37 N 8.85 Gef. C 79.92 H 6.31 N 9.03

2-Morpholino-4,5-diphenylpyridin (12): In die 10fache Gewichtsmenge einer auf 100°C erwärmten Polyphosphorsäure (PPS) werden portionsweise 1.0 g (3 mmol) **11** eingetragen. Unter gelegentlichem Umrühren wird die Temp. noch 3 h bei 100°C gehalten, anschließend mit Wasser versetzt und mit 2 N NaOH bis pH 9 alkalisiert. Man extrahiert mehrmals mit Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen mit Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand liefert aus Methanol bräunliche Nadeln vom Schmp. 161 – 162°C, Ausb. 92%.

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316.4) Ber. C 79.72 H 6.37 N 8.85 Gef. C 79.51 H 6.38 N 8.93

Literatur

- ¹⁾ VI. Mitteil.: *W. Ried, N. Kothe, R. Schweitzer und A. Höhle*, Chem. Ber. **109**, 2921 (1976).
- ²⁾ *H.-E. Erle*, Teil der Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. 1977.
- ³⁾ *C. F. H. Allen und A. Bell*, Org. Synth., Vol. 3, S. 846, John Wiley, New York 1967.
- ⁴⁾ *R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning*, Chem. Ber. **106**, 2093 (1973).
- ⁵⁾ *R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn*, Chem. Ber. **107**, 698 (1974).
- ⁶⁾ *R. Appel*, Angew. Chem. **87**, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 801 (1975).
- ⁷⁾ *C. Pascual, J. Meier und W. Simon*, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966).
- ⁸⁾ *W. Ried und W. Merkel*, Liebigs Ann. Chem. **1**, 122 (1973).
- ⁹⁾ *W. Ried und P. Weidemann*, Chem. Ber. **104**, 3329 (1971).
- ¹⁰⁾ *W. Ried und R. Schweitzer*, Chem. Ber. **109**, 1643 (1976).
- ¹¹⁾ *W. Ried, N. Kothe und W. Merkel*, Chem. Ber. **108**, 181 (1975).
- ¹²⁾ *W. Ried, W. Merkel und R. Schweitzer*, Chem. Ber. **108**, 2290 (1975).
- ¹³⁾ *W. Ried und N. Kothe*, Chem. Ber. **109**, 2706 (1976).
- ¹⁴⁾ *C. J. Pouchert*, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Second Edit., Milwaukee (1975), S. 426 E, 428 B, 428 D.
- ¹⁵⁾ *J. Goerdeler und D. Weber*, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).

[176/78]