

Manfred Weißenfels, Hans Schurig und Gert Hühsam

Reaktionen von β -Chlor-vinylaldehyden, I¹⁾

2- und 2.3-substituierte 1*H*-1.5-Benzodiazepine durch Kondensation von β -Chlor-vinylaldehyden mit *o*-Phenylendiamin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 29. August 1966)

Aus β -Chlor-zimtaldehyden, 1-Chlor-2-formyl-cycloalkenen und partiell hydrierten heterocyclischen β -Chlor-aldehyden werden durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin 2- und 2.3-substituierte sowie 2.3-allyclic und -heterocyclisch kondensierte 1*H*-1.5-Benzodiazepin-Salze hergestellt. β -Chlor-zimtaldehyde bilden mit *o*-Phenylendiamin in neutraler alkoholischer Lösung Azomethine, die in 2-aryl-substituierte Diazepinsalze übergeführt werden.

Im Verlaufe systematischer Untersuchungen über die Reaktivität der β -Chlor-vinylaldehyde führten wir auch Umsetzungen mit *o*-Phenylendiamin durch. Dabei zeigte sich, daß durch säurekatalysierte Kondensation besonders glatt solche 2- und 2.3-substituierten bzw. 2.3-kondensierten 1*H*-1.5-Benzodiazepine dargestellt werden können, die nach dem früher mitgeteilten Verfahren der Umsetzung von Hydroxymethylenketonen mit *o*-Phenylendiamin²⁾ nicht zugänglich sind.

Hydroxymethylenketone, deren Carbonylgruppen in Konjugation zu einem Benzolkern stehen, reagieren mit *o*-Phenylendiamin allgemein unter Ausbildung ringoffener Kondensationsprodukte, die sich unter den erforderlichen milden Bedingungen nicht zu Diazepinen cyclisieren lassen^{3,4)}. Weitere Einschränkungen erfährt die Anwendbarkeit von Hydroxymethylenketonen zur Diazepinsynthese durch schlechte Zugänglichkeit und geringe Stabilität vieler Verbindungen.

β -Chlor-vinylaldehyde zeigen diese Nachteile der Hydroxymethylenketone nicht. Sie können leicht aus Ketonen, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine Methyl- oder Methylengruppe besitzen, durch Vilsmeier-Reaktion erhalten werden^{5–8)}. Die Umsetzungen zu den bei erhöhter Temperatur außerordentlich hydrolyseempfindlichen Diazepinen, die auf einer beachtlichen Kondensationsfreudigkeit der Formylgruppe und genügender Beweglichkeit des Chloratoms beruhen, vollziehen sich bei Anwesenheit methanolischer Salzsäure in einem Reaktionsschritt bei 0–20° innerhalb

¹⁾ Vorläufige Mittel.: *M. Weißenfels*, *Z. Chem.* **4**, 458 (1964).

²⁾ *M. Weißenfels*, *U. Thust* und *M. Mühlstädt*, *J. prakt. Chem.* **292**, 117 (1963).

³⁾ *W. Ried* und *P. Stahlhofen*, *Chem. Ber.* **90**, 825 (1957).

⁴⁾ *M. Weißenfels*, *R. Kache* und *W. Kräuter*, *J. prakt. Chem.*, im Druck.

⁵⁾ *Z. Arnold* und *J. Zemlička*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **24**, 2378, 2385 (1959).

⁶⁾ *W. Ziegenbein* und *W. Lang*, *Chem. Ber.* **93**, 2743 (1960).

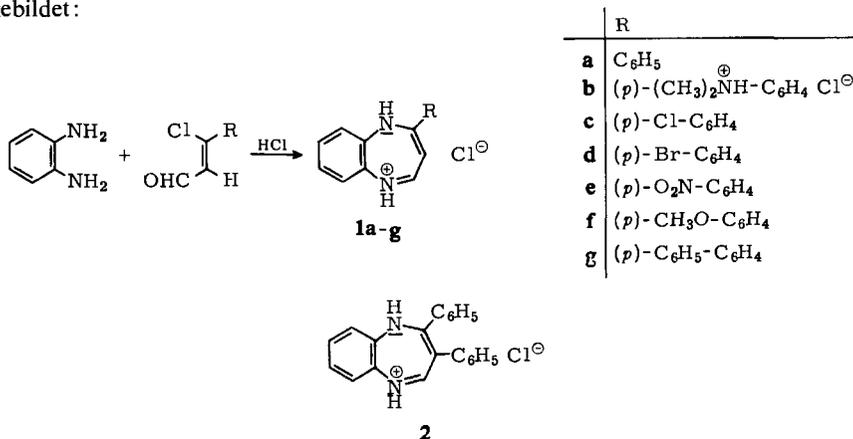
⁷⁾ *K. Bodendorf* und *R. Mayer*, *Chem. Ber.* **98**, 3554 (1965).

⁸⁾ *M. Weißenfels*, *H. Schurig* und *G. Hühsam*, *Z. Chem.*, im Druck.

weniger Minuten. Die gebildeten tieffarbigen Diazepin-hydrochloride scheiden sich entweder kristallin ab oder können durch Tiefkühlung isoliert werden. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 60–80% d. Th.

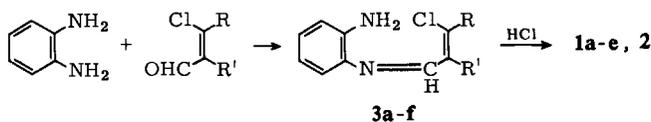
Kondensation mit β -Chlor-zimtaldehyden

Bei der Umsetzung von β -Chlor-zimtaldehyd^{5,6)} und *p*-substituierten β -Chlor-zimtaldehyden^{7–9)} mit *o*-Phenylendiamin in Gegenwart methanolischer Salzsäure entstehen die 2-aryl-substituierten 1*H*-1.5-Benzodiazepine **1a–g**, aus β -Chlor- α -phenyl-zimtaldehyd⁸⁾ und *o*-Phenylendiamin wird das 2.3-Diphenyl-benzodiazepin **2** gebildet:



Das aus *o*-Phenylendiamin und β -Chlor- α -methyl-zimtaldehyd in Lösung unterhalb 0° entstandene 3-Methyl-2-phenyl-1*H*-1.5-benzodiazepin konnte in Folge großer Hydrolyseempfindlichkeit nicht isoliert werden.

β -Chlor-zimtaldehyde reagieren mit *o*-Phenylendiamin auch in neutraler Lösung in definierter Weise. Beim Zusammenfügen alkoholischer Lösungen der Partner bei Raumtemperatur kristallisieren nach kurzer Zeit (**3f** nach 60 Min. bei 40°) durch einseitige Kondensation zwischen Formyl- und primärer Aminogruppe gebildete Azomethine aus. Auf diese Weise konnten wir die Verbindungen **3a–f** gewinnen, die bei Säureeinwirkung unter milden Bedingungen in **1a–e** und **2** umgewandelt werden, somit echte Zwischenstoffe darstellen.



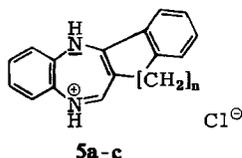
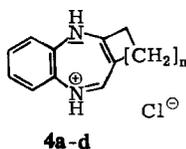
	a	b	c	d	e	f
R	C_6H_5	$(p)-(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	$(p)-\text{Cl-C}_6\text{H}_4$	$(p)-\text{Br-C}_6\text{H}_4$	$(p)-\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5
R'	H	H	H	H	H	C_6H_5

⁹⁾ Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 869 (1963).

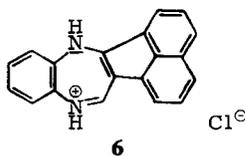
3a–f sind wenig beständig. In warmer Methanollösung tritt sehr rasch, beim Stehenlassen der Kristalle an der Luft allmählich Zersetzung ein. Wahrscheinlich erfolgt dabei nach HCl-Eliminierung säurekatalysierter Ringschluß zu Diazepinen, die in Folge der geringen Säurekonzentration instabil sind und zerfallen. Für diese Annahme spricht, daß **3a–f** in Methanollösung, die Protonen abzufangen vermag (Anwesenheit geringer Mengen Methylat), stabil sind und aus einer solchen Lösung umkristallisiert werden können.

Kondensation mit 1-Chlor-2-formyl-cycloalkenen und partiell hydrierten heterocyclischen β -Chlor-aldehyden

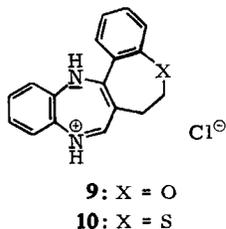
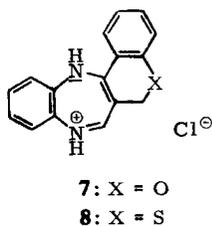
Aus 1-Chlor-2-formyl-cycloalkenen $C_4–C_7$ ^{5,6,10}, 1-Chlor-2-formyl-inden-(1)¹¹, 1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin, 9-Chlor-8-formyl-6,7-dihydro-5*H*-benzocyclohepten⁶) und 1-Chlor-2-formyl-acenaphthylen⁸) werden durch Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin und methanolischer Salzsäure die 2,3-allyclisch kondensierten Diazepine **4a–d**, **5a–c** und **6** als tieffarbige Hydrochloride gewonnen:



	a	b	c	d
n	1	2	3	4



Völlig analog werden 4-Chlor-3-formyl-2*H*-chromen und -2*H*-thiochromen sowie 5-Chlor-4-formyl-2,3-dihydro-1-benzoxepin und -1-benzothiepin⁸) in die heterocyclisch kondensierten Diazepine **7–10** übergeführt:



Von den kristallin isolierten Diazepin-hydrochloriden **1a–g**, **2**, **4a–d**, **5a–c** und **6–10** wurden Spektren im UV- und sichtbaren Bereich in absol. Methanol mit dem Universalspektrophotometer USP-2¹²⁾ aufgenommen. Die UV-Spektren weisen die

¹⁰⁾ J. Zemlička und Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 2852 (1961).

¹¹⁾ W. Ziegenbein und W. Lang, Chem. Ber. **95**, 2321 (1962).

¹²⁾ G. Geppert, Exp. Techn. Physik. **6**, 79 (1958).

für 1*H*-1,5-Benzodiazepin-Salze typischen Absorptionsmaxima auf ¹³). Die langwelligsten Banden im sichtbaren Spektralbereich sind als Charakteristika im Versuchsteil tabellarisch aufgeführt.

Die von uns dargestellten Diazepinsalze sind hydrolyseempfindlicher als die bekannten 2,4-substituierten Verbindungen¹⁴⁻¹⁷), lassen sich jedoch unter Ausschluß von Feuchtigkeit monatelang unverändert aufbewahren. Aus den Hydrochloriden können mit 70-proz. Perchlorsäure leicht die beständigeren Perchlorate gewonnen werden. Alle Versuche zur Darstellung der freien Basen schlugen jedoch fehl.

Wir danken den Herren Dr. Scholz und Dr. Borsdorf für die Aufnahme der Spektren sowie Herrn Dipl.-Chem. Martin für die Anfertigung der Mikroanalysen.

Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt sind wir für die Förderung der Arbeiten und viele wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch „Boetius M“ bestimmt (korr. Werte).

1. 1*H*-1,5-Benzodiazepine aus β -Chlor-vinylaldehyden

Allgemeine Kondensationsmethode: Es gelangen stets äquimolare Mengen des β -Chlor-vinylaldehyds und des *o*-Phenylendiamins zur Umsetzung.

Zu einer gerührten, auf 0° abgekühlten Lösung des β -Chlor-vinylaldehyds in möglichst wenig Methanol wird eine ebenfalls gekühlte Suspension von *o*-Phenylendiamin-hydrochlorid in HCl-gesättigtem Methanol¹⁸) portionsweise zugefügt. Im Verlaufe einiger Minuten entsteht eine tieffarbige Reaktionsmischung¹⁹), die man auf Raumtemperatur kommen läßt und noch 30 Min. rührt.

Falls dabei nur geringe Mengen des Hydrochlorids abgeschieden werden, kühlt man die Mischung auf -70° ab und saugt nach einigen Stdn. rasch über eine Glassinterfritte G 2 ab. Eine weitere Isolierungsmöglichkeit für leicht lösliche Hydrochloride besteht darin, daß man einen Teil des Methanols abdunsten läßt und den Rückstand mit Äther versetzt.

Die Reinigung der Hydrochloride erfolgt durch Tiefkühlung einer bei Raumtemperatur gesättigten Methanollösung, die Gewinnung von Perchloraten durch Zutropfen von 70-proz. Perchlorsäure zu einer solchen Lösung unter Kühlung.

Zur Cyclisierung der Azomethine werden 20 mMol Substanz in 20 ccm Methanol suspendiert. Unter Rühren wird HCl-gesättigtes Methanol bzw. 70-proz. Perchlorsäure derart zugefügt, daß die Temperatur der Mischung 20° nicht übersteigt. Man rührt noch 15 Min. und arbeitet wie oben beschrieben auf.

Ausbeuten, Eigenschaften und Analysenwerte von 1a – g und 2 sind in Tab. 1, von 4a – d, 5a – c und 6 – 10 in Tab. 3 zusammengefaßt.

¹³) D. Lloyd, R. H. McDougall und D. R. Marshall, J. chem. Soc. [London] 1965, 3785.

¹⁴) J. Thiele und G. Steimmig, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 955 (1907).

¹⁵) W. Ried und W. Höhne, Chem. Ber. 87, 1801 (1954).

¹⁶) J. A. Bartrop, C. G. Richards, D. M. Russel und G. Ryback, J. chem. Soc. [London] 1959, 1132.

¹⁷) J. O. Halford und R. M. Fitch, J. Amer. chem. Soc. 85, 3354 (1963).

¹⁸) Die Suspension wird durch Lösen des *o*-Phenylendiamins in wenig Methanol und Zufügen von HCl-gesättigtem Methanol im Überschuß hergestellt.

¹⁹) Bei der Umsetzung von 1-Chlor-2-formyl-cyclopenten-, -hexen und -hepten entstehen schmutzig-braune Lösungen, aus denen die Diazepin-hydrochloride oberflächlich verunreinigt abgeschieden werden. Man wäscht mit tiefgekühltem Methanol bis zum Auftreten einer reinen Violettfärbung im Filtrat und kristallisiert wie beschrieben um.

Tab. 1. 2- und 2,3-substituierte 1*H*-1,5-Benzodiazepin-Salze aus *o*-Phenylendiamin und β -Chlor-zimtaldehyden

Salze von -1 <i>H</i> -1,5-benzodiazepin	Anion	Ausb. (%)	Schmp.	λ_{\max} (nm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	Weitere Salze (Krist., Schmp.)
1a 2-Phenyl-	Cl [⊖]	82	Zers. ab 183° (dunkelgrüne Krist.)	550	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ Cl (256,8)	Ber. 70.17 5.10 10.91 Gef. 70.84 5.35 10.46	Perchlorat (schwarze Krist., 212–213° Zers.)
1b 2-[<i>p</i> -Dimethyl- amino-phenyl]-	2 Cl [⊖]	70	179–181° (braune Krist.)	440	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ Cl ₂ (336,3)	Ber. 60.71 5.69 12.78 Gef. 61.00 5.66 12.50	Hydrochlorid (violette Krist., 162–163°)
1c 2-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-	ClO ₄ [⊖]	78	221–222° (violette Krist.)	555	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₂ ClO ₄ (355,2)	Ber. 50.73 3.40 7.94 Gef. 51.70 3.65 8.01	Hydrochlorid (violette Krist., 180–182°)
1d 2-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-	ClO ₄ [⊖]	74	235–236° (violette Krist.)	555	C ₁₅ H ₁₂ BrN ₂ ClO ₄ (399,7)	Ber. 45.08 3.02 7.01 Gef. 44.97 3.30 7.40	Hydrochlorid (violette Krist., 196–197° Zers.)
1e 2-[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-	ClO ₄ [⊖]	75	196–198° (violette Krist.)	570	C ₁₅ H ₁₂ N ₃ O ₂ ClO ₄ (365,7)	Ber. 49.27 3.30 11.48 Gef. 48.80 3.32 11.20	Hydrochlorid (violette Krist., 225–226° Zers.)
1f 2-[<i>p</i> -Methoxy- phenyl]-	ClO ₄ [⊖]	78	180–181° Zers. (violette Krist.)	540	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ OClO ₄ (350,8)	Ber. 54.78 4.31 7.98 Gef. 54.80 4.19 7.35	Perchlorat (schwarze Nadeln, 259–260° Zers.)
1g 2-Biphenyl-	Cl [⊖]	65	Zers. ab 142° (blauschwarze Krist.)	560	C ₂₁ H ₁₇ N ₂ Cl (332,8)	Ber. 75.78 5.15 8.42 Gef. 76.35 5.42 8.77	
2 2,3-Diphenyl-	Cl [⊖]	74	215–216°, Zers. ab 205° (blauviolette Krist.)	546	C ₂₁ H ₁₇ N ₂ Cl (332,8)	Ber. 75.78 5.15 8.42 Gef. 76.52 5.23 7.88	

Tab. 2. Azomethine aus *o*-Phenylendiamin und β -Chlor-zimtaldehyden

Verbindung - <i>o</i> -phenylendiamin	Ausgangsverbindung	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N Cl
3a <i>N</i> -[γ -Chlor-cinnamyliden]-	β -Chlor-zimtaldehyd	40	Zers. ab 85° (orange Krist., CCl ₄)	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ (256,7)	Ber. 70.17 5.10 13.81 10.91 Gef. 69.82 5.16 14.24 10.31
3b <i>N</i> -[γ -Chlor- <i>p</i> -dimethyl- amino-cinnamyliden]-	β -Chlor- <i>p</i> -dimethylamino- zimtaldehyd	75	93–94° (braune Krist., Methanol) ^{a)}	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ (299,8)	Ber. 68.10 6.05 11.82 14.02 Gef. 67.70 5.97 12.31 14.20
3c <i>N</i> -[γ -Dichlor- cinnamyliden]-	<i>p</i> - β -Dichlor-zimtaldehyd	80	94–95° Zers. (rote Krist., Methanol) ^{a)}	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ (291,2)	Ber. 61.87 4.15 24.35 9.62 Gef. 61.24 4.38 24.63 9.57
3d <i>N</i> -[γ -Chlor- <i>p</i> -brom- cinnamyliden]-	β -Chlor- <i>p</i> -brom-zimt- aldehyd	85	114–115° Zers. (rote Blättchen, Methanol) ^{a)}	C ₁₅ H ₁₂ BrClN ₂ (335,7)	Ber. 53.67 3.60 8.34 Gef. 53.40 3.67 8.15
3e <i>N</i> -[γ -Chlor- <i>p</i> -nitro- cinnamyliden]-	β -Chlor- <i>p</i> -nitro-zimt- aldehyd	85	115–116° Zers. (rotbraune Krist., Methanol) ^{a)}	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ O ₂ (301,7)	Ber. 59.70 4.00 11.75 13.90 Gef. 60.10 4.20 12.04 13.48
3f <i>N</i> -[γ -Chlor- β -phenyl- cinnamyliden]-	β -Chlor- α -phenyl-zimt- aldehyd	80	Zers. ab 110° (gelbe Nadeln, Methanol) ^{a)}	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ (332,8)	Ber. 75.78 5.15 10.65 8.42 Gef. 75.72 5.10 10.68 7.99

a) Umkrist. aus Methanol ist nur in Gegenwart geringer Mengen Natriummethylat möglich.

Tab. 3. 2,3-Kondensierte 1*H*-1,5-Benzodiazepin-Salze aus *o*-Phenylendiamin und cyclischen bzw. heterocyclischen β -Chlor-vinylaldehyden^{a)}

Salze von	Ausb. (%)	Schmp.	λ_{\max} (nm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S	Weitere Salze (Krist., Schmp.)
4a 2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]cyclobuta[1,4]diazepin	62	145–146° (blaugrüne Krist.)	538	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ Cl (206.7)	Ber. 63.92 Gef. 64.57	5.36	13.56	—	Perchlorat (blaugrüne Krist., 171–172° Zers.)
4b 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[<i>b</i>]cyclopenta[<i>e</i>][1,4]-diazepin	82	221.5–222.5° Zers. (schwarze Säulen)	574	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ OCl ₄ (284.7)	Ber. 50.62 Gef. 51.72	4.62	9.84	—	Hydrochlorid (dunkelgrün, mikrokrist., Zers. ab 208°)
4c 2,3,4,5-Tetrahydro-1 <i>H</i> -dibenzof[<i>b,e</i>][1,4]diazepin	64	174–175° Zers. (blauschwarze Krist.)	545	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ Cl (234.7)	Ber. 66.51 Gef. 67.38	6.44	11.93	—	Perchlorat (dunkelgrüne Säulen, 181–182° Zers.)
4d 5,6,7,8,9,10-Hexahydrobenzo[<i>b</i>]cyclohepta[<i>e</i>][1,4]-diazepin	34	170–171° (blaugrüne Krist.)	538	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ OCl ₄ (312.8)	Ber. 53.76 Gef. 54.05	5.48	8.95	—	Hydrochlorid (blauschwarze Krist., 164–165°)
5a 5,12-Dihydro-benz[<i>b</i>]indeno[1,2- <i>e</i>][1,4]diazepin	88	240–241° Zers. (schwarzviolette Säulen)	600	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OCl ₄ (332.8)	Ber. 57.75 Gef. 58.48	3.94	8.42	—	Hydrochlorid (grüne Nadeln, Zers. ab 238°)
5b 6,13-Dihydro-5 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]naphtho[1,2- <i>e</i>][1,4]diazepin	69	228–229° Zers. (violette Krist.)	570	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ OCl ₄ (346.8)	Ber. 58.88 Gef. 59.95	4.36	8.08	—	Hydrochlorid (blauviolette Krist., 226–227° Zers.)
5c 5,6,7,14-Tetrahydrobenzo[<i>b</i>]benzo[6,7]cyclohepta[1,2- <i>e</i>][1,4]diazepin	68	220–223° (schwarzviolette Krist.)	565	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ OCl ₄ (360.8)	Ber. 59.92 Gef. 60.55	4.75	7.77	—	Hydrochlorid (blaugrüne Krist., 229–230° Zers.)
6 1,3 <i>H</i> -Acenaphtho[1,2- <i>e</i>]benzo[1,4]diazepin	90	Zers. ab 260° (rotbraune Nadeln)	724	C ₁₉ H ₁₃ N ₂ OCl ₄ (368.8)	Ber. 61.88 Gef. 61.61	3.55	7.60	—	Hydrochlorid (grüne Nadeln, Zers. ab 242°)
7 6,13-Dihydro-benzo[<i>b</i>][1-benzopyran[4,3- <i>e</i>][1,4]-diazepin	76	238–239° Zers. (blauviol. Nadeln)	548	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ OCl ₄ (348.8)	Ber. 55.10 Gef. 56.03	3.76	8.03	—	Hydrochlorid (blauschwarze Krist., 213 bis 214° Zers. ab 195°)
8 6,13-Dihydro-benzo[<i>b</i>][1-benzothioopyran[4,3- <i>e</i>]-[1,4]diazepin	87	Zers. ab 203° (blauschwarze Blättchen)	431/524	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ SCl (300.8)	Ber. — Gef. —	—	—	—	Perchlorat (blauschwarze Blättchen, 228–229° Zers.)
9 7,14-Dihydro-6 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]-[1]benzoxepino[5,4- <i>e</i>][1,4]-diazepin	67	Zers. ab 211° (blauschwarze Blättchen)	549	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ OCl (298.8)	Ber. 68.34 Gef. 69.27	5.06	11.87	—	Perchlorat (violette Krist., 220–221° Zers.)
10 7,14-Dihydro-6 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>][1]benzothioepino[5,4- <i>e</i>][1,4]-diazepin	83	220–221° Zers. (violette Blättchen)	576	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ SCl (314.9)	Ber. 64.85 Gef. 64.08	4.81	—	10.19	Perchlorat (violette Prismen, 206–207°)

a) Die Bezeichnung von 4–10 erfolgt in Übereinstimmung mit den IUPAC-Regeln 1957 in der Weise, daß die Verbindungen als zweifach anellierte 1,4-Diazepine aufgefahrt werden (vgl. C. A. 62, 355S, 357S, 358S, 318S, 888S (1965)).

2. Azomethine aus β -Chlor-zimtaldehyden

20 mMol des β -Chlor-zimtaldehyds werden in 20 ccm Methanol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 20 mMol *o*-Phenylendiamin in 20 ccm Methanol. Die nach kurzer Zeit ausgeschiedenen Kristalle werden rasch abgesaugt und aus Methanol, das geringe Mengen Natriummethylat gelöst enthält, umkristallisiert²⁰⁾.

Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte von **3a** – **f** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

²⁰⁾ Zur Herstellung von **3f** müssen die Reaktionspartner 1 Stde. bei 40° in Methanol gerührt werden.