

Karl Winterfeld und Konrad Nonn

Synthese des 5-[Pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolins und einiger 8-substituierter Derivate

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 5. Januar 1967) *)

2-[Pyridyl-(2)]-äthanol-(1) (**1**) kondensiert in Polyphosphorsäure bei 200° zum 5-[Pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (**5**). Einige in 8-Stellung substituierte Derivate werden dargestellt.

Beim Erhitzen von **1** in Polyphosphorsäure (PPS) erhielt *Knieps*¹⁾ neben Polyvinylpyridin ein kristallines Kondensat C₁₄H₁₄N₂. Wie wir feststellten, verläuft die Reaktion über 2-Vinyl-pyridiniumphosphat, das sowohl zu Polyvinylpyridin als auch zu **5** weiterreagiert. Wenn wir nämlich 2-Vinyl-pyridin (**2**) in überschüssiger 85-proz. Phosphorsäure lösten und das Phosphat in auf 200° erhitzte PPS eintropften, so entstanden neben Polyvinylpyridin (ca. 60%) 36–38% **5**. Zum Strukturbeweis erhitzen wir **5** mit Selendioxid in 95-proz. Schwefelsäure und erhielten 5-[Pyridyl-(2)]-chinolin (**4**) sowie Nicotinsäure. Durch KMnO₄ in wäbr. Suspension wurde **4** in [Pyridyl-(2)]-[2-carboxy-pyridyl-(3)]-keton (**7**) übergeführt. Eine intensive gelborange Färbung auf Zusatz von Eisen(II)-sulfatlösung wies **7** als Pyridin-carbonsäure-(2)-Abkömmling aus. Das IR-Spektrum (1690/cm) deutete auf ein arylsubstituiertes Keton hin, ferner zeigten sich eine OH-Bande bei 3230/cm und die Pyridinbande bei 1580/cm.

Daß **5** und nicht 1-Methyl-3-[pyridyl-(2)]-7-aza-indan (**6**) vorliegt, konnte durch den negativen Ausfall der *C*-Methylgruppen-Bestimmung nach *Kuhn* und *Roth*²⁾ und durch die Synthese von **4** aus 2-[3-Amino-phenyl]-pyridin³⁾ (**3**) und Acrolein gezeigt werden. *Rosen*⁴⁾ hatte nämlich bei der Einwirkung siedender Schwefelsäure auf Styrol die Bildung von 1-Methyl-3-phenyl-indan beobachtet.

Durch erschöpfende katalytische Hydrierung wurde sowohl aus **4** als auch aus **5** 5-[Piperidyl-(2)]-perhydrochinolin (**8**) erhalten, wie die Überführung in das gleiche kristalline Benzolsulfonamid zeigte. Die aufgefundene Synthese ermöglichte die direkte Darstellung von **5**, seine Dehydrierung mit Selendioxid liefert **4** frei von Isomeren in 51.4-proz. Ausbeute, was bei der beschriebenen Synthese³⁾ nicht der Fall war.

*) Endgültige Fassung eines am 18. Mai 1966 eingegangenen Manuskriptes.

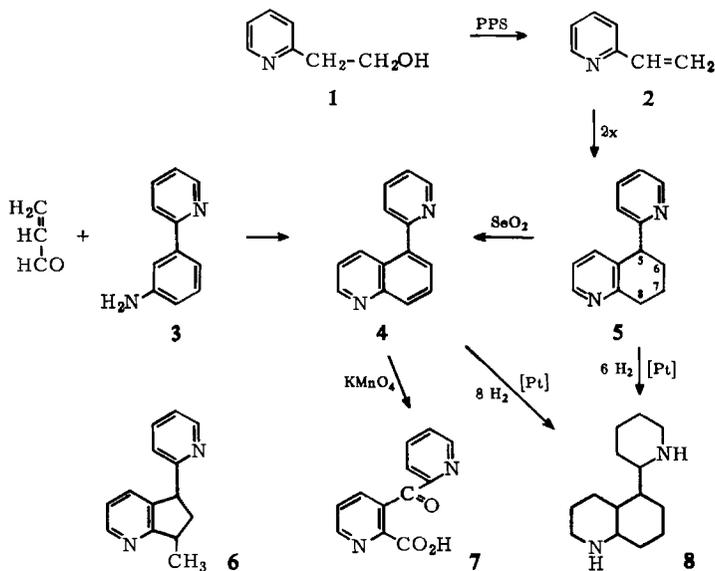
1) Dissertat. *F. Knieps*, Univ. Bonn 1963.

2) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, S. 249, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

3) *H. Coates, A. H. Cook, I. M. Heilbron, B. H. Hey, A. Lambert* und *F. B. Lewis*, J. chem. Soc. [London] **1943**, 401.

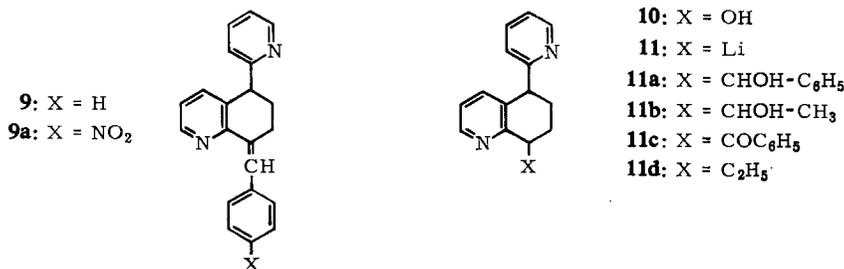
4) *M. J. Rosen*, J. org. Chemistry **18**, 1701 (1953).

5 ließ sich mit Benzaldehyd zum 8-Benzyliden-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (**9**) und mit 4-Nitro-benzaldehyd entsprechend zu **9a** umsetzen. Wurde **5** mit dem vierfachen Überschuß an Quecksilber(II)-acetat erhitzt, so entstand das 8-Hydroxy-Derivat **10**, das sich mit dem von *Knieps*¹⁾ bei der Einwirkung von 10-proz. KMnO_4 -Lösung auf das kristalline Kondensat **5** erhaltenen Oxydationsprodukt



nach Spektrum, Misch-Schmp. und Löslichkeit als identisch erwies. Damit ist die von *Knieps* für die Substanz $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ in Betracht gezogene Struktur „Pyrido-(2'.3'-e)-pyrido-(2''.3''-a)-cyclooctadien-1.5“ eindeutig auszuschließen.

Mit Phenyllithium in absol. Äther entstand aus **5** das tiefrote 5-[Pyridyl-(2)]-8-lithium-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (**11**), das ohne Isolierung mit Benzaldehyd zu **11a** umgesetzt wurde. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid ging dieses unter Wasserabspaltung in **9** über. **11** lieferte mit Acetaldehyd **11b**, mit Benzoesäure-äthylester **11c**. Alle diese Derivate kristallisierten gut. Nur das aus **11** und Äthylbromid als Öl erhaltene 8-Äthyl-Derivat **11d** färbte sich am Licht dunkel.



Der *Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Zuverfügungstellung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Mülheim-Ruhr. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät Typ 221 aufgenommen, das NMR-Spektrum⁵⁾ mit dem Spektrometer Varian A-60.

5-[Pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (5)

Methode A: 100 g 2-[Pyridyl-(2)]-äthanol-(1)⁶⁾ (I) wurden innerhalb 5 Stdn. zu 500 g Polyphosphorsäure (PPS) (85% P₂O₅) in einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührsaufsatz, Tropftrichter, Rückflußkühler und Kontaktthermometer bei 200° getropft und noch 2 Stdn. bei dieser Temp. gerührt. Das auf 80° abgekühlte Gemisch ließ man unter Rühren in Eiswasser fließen. Nach Einstellen mit festem Natriumcarbonat auf pH 8–10 wurde die wäßr. Lösung mit Chloroform extrahiert und nach Trocknen des Auszugs mit Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand i. Vak. destilliert. Farbloses bis blaßgelbes Öl. Sdp._{0.01} 120 bis 125°; Schmp. 76–77° (aus Petroläther), Ausb. 37%. Durch Zugabe von 1.00 g Hydrochinon zu 1 ließ sich die Ausb. unter den angegebenen Bedingungen lediglich auf 38% erhöhen.

NMR (CDCl₃, bez. auf Tetramethylsilan = 10 ppm als internen Standard): m 8.8–7.5 (Protonen an C-6 und C-7), m 7.5–6.3 (H an C-8), m 6.3–5.1 τ (H an C-5).

C₁₄H₁₄N₂ (210.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 13.33 Gef. C 79.93 H 6.68 N 13.32

Methode B: 50 g 2-Vinyl-pyridin (2) und 0.5 g Hydrochinon, in 150 ccm 85-proz. Phosphorsäure gelöst, wurden in einen Vierhalskolben (wie bei A), der 500 ccm auf 200° erhitzte PPS enthielt, getropft. Nach 5 stdg. Erhitzen wurde wie bei A aufgearbeitet. Sdp._{0.01} 120–125°; Schmp. 76–77° (aus Petroläther), Ausb. 36%. Wie bei Methode A fielen auch hier ca. 60% Polyvinylpyridin an.

Methode C: 50 g 2 und 500 g PPS wurden 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand ausschließlich aus hochviskosem Polyvinylpyridin.

Oxydation von 5 mit Selenioxyd in Schwefelsäure

a) *Nicotinsäure*: 10.50 g (50 mMol) 5, 170 ccm 95-proz. Schwefelsäure und 5.50 g (50 mMol) Selenioxyd wurden in einem mit Rührer, Thermometer und Destillationsaufsatz versehenen Dreihalskolben 2 Stdn. auf 290–300° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ccm Methanol zugesetzt und 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten goß man auf die dreifache Menge Eis, versetzte mit halbkonz. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und extrahierte mit Äther. Das über Kaliumcarbonat getrocknete Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen. Sdp._{0.01} 120–124°. Ausb. 1.10 g (16%) *Nicotinsäure-methylester*, Schmp. 17–18°. Der Ester wurde verseift, die Säure als Kupfersalz gefällt, diese mit H₂S zerlegt und der aus dem eingeeengten Filtrat erhaltene Rückstand mit Aktivkohle umgelöst. Analysenwerte, Schmp. und Misch-Schmp. (231–233°), ferner die charakteristische Blaufärbung mit Phosphoroxchlorid und Phloroglucin bewiesen das Vorliegen von *Nicotinsäure*.

b) 5-[Pyridyl-(2)]-chinolin (4): Der nach Abdestillieren des *Nicotinsäure-methylesters* verbleibende Rückstand besaß den Sdp._{0.02} 135–150°. Das hellgelbe ölige Destillat erstarrte in der Vorlage und kristallisierte aus Petroläther. Lange farblose Nadeln (zweimal aus Petroläther 60–80°), Schmp. 89–90°. Ausb. 5.40 g (51.4%).

C₁₄H₁₀N₂ (206.3) Ber. C 81.53 H 4.89 N 13.59 Gef. C 81.30 H 4.85 N 13.66

Pikrat: Aus Äthanol gelbe verfilzte Nadeln. Schmp. 211–212° (Zers.) (vgl. Lit.³⁾).

⁵⁾ Herrn Doz. Dr. G. Snatzke, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, danken wir für die Deutung.

⁶⁾ Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen a. Rh.

[Pyridyl-(2)]-[2-carboxy-pyridyl-(3)]-keton (7): 5.15 g (25 mMol) **4** in 200 ccm Wasser wurden mit 21.1 g (132 mMol) $KMnO_4$ in 400 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Nach 4 Stdn. wurde vom Mangandioxid abfiltriert und mit verd. Salpetersäure auf pH 2.5–3 eingestellt. Der nach Abdestillieren des Wassers i. Vak. verbliebene staubtrockene Rückstand wurde zweimal mit je 10 ccm eiskühlem Wasser zur Entfernung des Kaliumnitrats digeriert und aus 20 ccm Wasser umgelöst. Farblose Kristalle, Schmp. 156–158° (Zers.). Ausb. 1.20 g (21%).

$C_{12}H_8N_2O_3$ (228.2) Ber. C 63.16 H 3.53 N 12.28 Gef. C 63.59 H 3.87 N 12.15

Die stark verdünnte wäbr. Lösung von **7** färbte sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisen(II)-sulfatlösung gelborange.

Hydrazon: 22.8 mg **7** und 5.0 mg *Hydrazinsulfat* wurden 10 Stdn. in 10 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Aus dem eingeeengten Reaktionsgemisch schieden sich farblose Kristalle aus. Schmp. 270–271° (Äthanol); Ausb. 15.0 mg (66%). Das nach den Angaben der Literatur³⁾ dargestellte **4** stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus **5** erhaltenen SeO_2 -Dehydrierungsprodukt überein. Bei der $KMnO_4$ -Oxydation entstand daraus **7**.

2-[3-Amino-phenyl]-pyridin (**3**): Das zur Synthese von **3** benötigte 2-[3-Nitro-phenyl]-pyridin wurde durch Diazotierung von 70.0 g (500 mMol) *m-Nitranilin* und Eintropfen von 500 ccm *Pyridin* bei 40° in die Lösung des *m-Nitro-benzoldiazoniumchlorids* dargestellt. Das Reaktionsgemisch erhitzte man anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad, alkalisierte mit Ammoniak und trieb das Pyridin mit Wasserdampf ab. Das beim Erkalten abgeschiedene Öl wurde mit Benzol extrahiert und die über Na_2SO_4 getrocknete Lösung i. Vak. destilliert, Sdp._{0.02} 130–150°. Das Destillat, ein hellgelbes Öl, war ein Gemisch von 2-[3-Nitro-phenyl]-, 3-[3-Nitro-phenyl]- und 4-[3-Nitro-phenyl]-pyridin. Ausb. 36.0 g (35%).

35.0 g des Isomerengemisches wurden in 66 ccm 5*n* *HCl* heiß gelöst. Nach 12stdg. Stehenlassen kristallisierten 2-[3-Nitro-phenyl]- und 3-[3-Nitro-phenyl]-pyridin als *Hydrochloride* in farblosen Nadeln aus, während 4-[3-Nitro-phenyl]-pyridin in Lösung blieb. Die kristallinen *Hydrochloride* wurden abgetrennt, daraus die Basen mit *Ammoniak* in Freiheit gesetzt, in Benzol aufgenommen, das Lösungsmittel abgezogen und das Isomerengemisch durch Umkristallisieren aus Äthanol getrennt. 2-[3-Nitro-phenyl]-pyridin schied sich in farblosen Nadeln aus. Schmp. 73–74°. Ausb. 8.6 g (8.5%, bez. auf *Nitranilin*).

8.50 g (42 mMol) 2-[3-Nitro-phenyl]-pyridin, in 85 ccm heißem Äthanol gelöst, wurden zu einer Lösung von 45.5 g (240 mMol) *Zinn(II)-chlorid* in 45 ccm 30-proz. *Salzsäure* gegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Äthanol wurde die wäbr. Phase mit 50-proz. Natriumcarbonatlösung im Überschuß versetzt, mit Äther extrahiert und dieser nach Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Farbloses Öl. Sdp._{0.02} 148–150°. Ausb. 6.3 g (87%).

Kondensation von 3 mit Acrolein zu 4: 6.00 g (35 mMol) **3**, 8.10 g (88 mMol) wasserfreies *Glycerin*, 6 ccm 98-proz. *Schwefelsäure* und 5.1 g wasserfreie *Arsensäure* wurden in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Dreihalskolben 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man auf die dreifache Menge Eis, versetzte die filtrierte Lösung mit 50-proz. Natriumcarbonatlösung im Überschuß und extrahierte mit Benzol. Das über Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen. Das Gemisch aus 5-[Pyridyl-(2)]- (**4**) und 7-[Pyridyl-(2)]-chinolin, ein gelbes Öl, Sdp._{0.02} 135–150°, erstarrte nach mehrtägigem Stehenlassen. Ausb. 4.3 g (59%).

Das bei 40° i. Vak. sublimierte Isomerengemisch kristallisierte aus Petroläther (40–60°) in langen Nadeln. Diese bestanden aus einem Gemisch von wenig 7-[Pyridyl-(2)]-chinolin

und viel **4**. Aus den Mutterlaugen schied sich nach dem Eindampfen **4** in farblosen Nadeln aus. Schmp. 88–89° (aus Petroläther). Ausb. 2.1 g (46%).

5-[Piperidyl-(2)]-perhydrochinolin (8)

a) *Hydrierung von 5*: 5.25 g (25 mMol) **5** wurden in 50 ccm Eisessig mit 0.10 g Platindioxid hydriert (*Wasserstoff-Aufnahme*: 3.51 l, ber. 3.36 l). Der vom Katalysator abfiltrierte Eisessig wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit wäbr. 25-proz. Natriumcarbonatlösung im Überschuß versetzt und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp._{0.03} 105–106°. Ausb. 5.10 g (92%). Das nahezu farblose Destillat nimmt nach längerem Stehenlassen einen widerwärtigen Geruch an.

b) *Hydrierung von 4*: 5.15 g (25 mMol) **4** wurden mit 0.1 g Platindioxid in Eisessig, wie bei a) beschrieben, hydriert (*Wasserstoff-Aufnahme*: 4.57 l, ber. 4.48 l) und aufgearbeitet. Ausb. 4.80 g (93%), Sdp._{0.02} 105–107°. Beide Hydrierungsprodukte geben den Feigl-Test und stimmen im IR-Spektrum (3290/cm, NH) überein. Mit *Benzolsulfochlorid* ergeben beide die gleichen *Sulfonamide* vom Schmp. 158–162° (aus Methanol), nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum (3290/cm, NH) identisch.

C₂₆H₃₄N₂O₄ (442.5) Ber. C 70.56 H 7.74 N 6.63 Gef. C 70.39 H 7.70 N 6.59

Darstellung verschiedener 8-substituierter Derivate von 5

8-Benzyliden-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (9): 5.25 g (25 mMol) **5**, 3.20 g (30 mMol) *Benzaldehyd* und 5.00 g *Acetanhydrid* wurden unter Rückfluß 5 Stdn. auf 190° erhitzt. Essigsäure und Acetanhydrid wurden abgezogen, der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen, nach Zugabe von 20-proz. Natronlauge im Überschuß mit Benzol erschöpfend extrahiert und die Auszüge nach Entwässern über Na₂SO₄ i. Vak. destilliert: Hellgelbes Öl, Sdp._{0.02} 190–210°. Nach mehrstdg. Erwärmen auf 60° wandelte sich das Öl in Prismen um. Schmp. 105–106° (Petroläther 90–100°). Ausb. 6.10 g (82%).

C₂₁H₁₈N₂ (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 N 9.39 Gef. C 84.57 H 6.10 N 9.27

Pikrat: Schmp. 187–188° (aus Äthanol).

8-[4-Nitro-benzyliden]-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (9a): 5.25 g (25 mMol) **5**, 4.50 g (30 mMol) *4-Nitro-benzaldehyd* und 5.00 g *Acetanhydrid* wurden, wie bei **9** beschrieben, erhitzt und aufgearbeitet. Der Destillationsrückstand, ein grauschwarzes Pulver, gab aus reichlich Petroläther (100–140°) 7.80 g (91%) hellgelbe, dünne Plättchen, Schmp. 200–201°.

C₂₁H₁₇N₃O₂ (343.4) Ber. C 73.45 H 4.99 N 12.24 Gef. C 74.06 H 5.12 N 12.13

8-Hydroxy-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (10): 5.25 g (25 mMol) **5** in 200 ccm 5-proz. Essigsäure wurden mit 128 g (400 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* in 400 ccm 5-proz. Essigsäure 16 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Quecksilber(I)-acetat wurde mit 50 ccm 30-proz. Salzsäure versetzt und durch Einleiten von H₂S Quecksilber(II) gefällt. Nach Alkalisieren mit Natriumcarbonat wurde mit Benzol extrahiert, die vereinigten Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert: viskoses hellgelbes Öl, Sdp._{0.02} 150–155°; erst nach längerem Stehenlassen farblose Kristalle, Schmp. 110–111° (Petroläther 90–100°). Ausb. 0.50 g (9%).

C₁₄H₁₄N₂O (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.76 H 6.29 N 12.15

5-[Pyridyl-(2)]-8-lithium-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (11): In einem 250-ccm-Vierhalskolben wurden unter Stickstoff aus 0.43 g (62 mMol) *Lithium* in kleinen Stücken und 5.00 g (31 mMol) *Brombenzol* eine äther. *Phenyllithium*-Lösung bereitet. Man erwärmte so lange unter Rühren, bis das Lithium gelöst war, und ließ alsdann 5.25 g (25 mMol) **5** in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Das rote **11** wurde ohne Isolierung mit verschiedenen Reaktionspartnern umgesetzt.

8-[α -Hydroxy-benzyl]-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (11a): In das eisgekühlte, **11** enthaltende Reaktionsgemisch wurden unter Rühren 3.20 g (30 mMol) *Benzaldehyd* in 20 ccm absol. Äther, dann nach 15 Min. 20 ccm Wasser und anschließend 10 ccm 30-proz. Salzsäure getropft. Die vereinigten wäßr. Phasen wurden mit Natriumcarbonatlösung auf pH 7–8 eingestellt und der Chloroform-Extrakt zur Entfernung des überschüss. Benzaldehyds mit 10-proz. Natriumhydrogensulfatlösung geschüttelt. Nach Entfernen des über Na_2SO_4 getrockneten Lösungsmittels kristallisierte **11a** aus Petroläther (90–100°) in farblosen Nadeln, Schmp. 170–171°. Ausb. 5.90 g (75%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (316.4) Ber. C 79.73 H 6.37 N 8.85 Gef. C 80.03 H 6.30 N 8.73

Pikrat: Gelbe Kristalle aus Äthanol nach Zugabe äthanolischer *Pikrinsäure*-Lösung, Schmp. 207–208° (Zers.).

8-[1-Hydroxy-äthyl]-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (11b): **11** wurde, wie bei **11a** beschrieben, mit 1.32 g (30 mMol) *Acetaldehyd* umgesetzt und aufbereitet: Farblose Nadeln, Schmp. 162–163° (aus Petroläther 90–100°). Ausb. 4.10 g (64%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (254.3) Ber. C 75.65 H 7.13 N 11.02 Gef. C 75.58 H 6.92 N 11.07

Pikrat: Wie bei **11a** hergestellt. Schmp. 211–212° (Zers.).

8-Benzoyl-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (11c): Zu **11** wurden, wie bei **11a** beschrieben, innerhalb 20 Min. 4.50 g (30 mMol) *Benzoesäure-äthylester* in 20 ccm absol. Äther getropft und dann 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden vorsichtig 20 ccm Wasser zugetropft und nach Auflösung der Lithiumreste das Reaktionsgemisch auf 100 g Eis + 20 ccm 6*n* HCl gegossen. Die übliche Aufarbeitung des basischen Anteils gab aus Petroläther (90–100°) farblose Nadeln, Schmp. 133–134°. Ausb. 4.10 g (52%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (314.4) Ber. C 80.23 H 5.77 N 8.91 Gef. C 80.61 H 6.08 N 9.02

Pikrat: Wie bei **11a** hergestellt. Schmp. 206–208° (Zers.).

8-Äthyl-5-[pyridyl-(2)]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (11d): Zu **11** wurden wie bei **11a** innerhalb 20 Min. 3.30 g (30 mMol) *Äthylbromid* in 20 ccm Äther getropft. Anschließend wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann auf 100 g Eis gegossen, die Ätherphase abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet. Farbloses Öl, Sdp._{0.02} 130–135°. Ausb. 3.20 g (54%).

Dipikrat: Wie bei **11a** hergestellt. Schmp. 170–171°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{[2C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ (696.5) Ber. C 48.28 H 3.47 N 16.09 Gef. C 48.34 H 3.56 N 16.14