

Hans-Werner Wanzlick und Horst Steinmaus

Chemie nucleophiler Carbene, XIII¹⁾

Über die Bildung eines Cyanins bei der HJ-Abspaltung aus *N*-Methyl-benzoxazolium-jodid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Juli 1967)

Bei der Umsetzung von *N*-Methyl-benzoxazolium-jodid (**1**) mit Triäthylamin entsteht das *meso*-substituierte Oxacyanin **2**, dessen Bildungsmechanismus diskutiert wird. Außerdem werden einige **2**-Reaktionen beschrieben.

Im Zusammenhang mit den *Breslowschen* Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus des Thiamins²⁾ sind inzwischen an zahlreichen Azolen und Azoliumsalzen H/D-Austauschreaktionen durchgeführt worden³⁻⁵⁾. Danach besitzt in Oxazolium- wie in Thiazoliumsalzen das 2-ständige H-Atom eine ungewöhnliche Beweglichkeit.

Oxazolium- und Thiazoliumsalze zeigen auch in ihrer *elektrophilen* Reaktivität qualitative Verwandtschaft, z. B. bei der alkalischen Hydrolyse (Ringöffnung)⁶⁾. Allerdings werden die stärker elektrophilen Oxazoliumsalze schon durch Wasser hydrolysiert, während Thiazoliumsalze in wäßrigen Lösungen stabil sind. In Übereinstimmung damit addiert sich *N*-Methyl-benzoxazolium-jodid unter vergleichbaren Bedingungen leichter an Tetramethoxy-äthylen⁷⁾ als *N*-Methyl-benzthiazolium-jodid.

Diese Befunde gaben den Anlaß, unsere Untersuchungen über die HX-Abspaltung an Thiazoliumsalzen¹⁾ auf das Oxazolium-System auszudehnen. Das von uns gewählte *N*-Methyl-benzoxazolium-jodid (**1**) erlaubt dabei erneut einen unmittelbaren Vergleich mit den von uns¹⁾ und anderen⁸⁾ gut untersuchten *N*-Methyl-benzthiazolium-Salzen.

1) XII. Mittel.: H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, I. Lasch, H. U. Földner und H. Steinmaus, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3719 (1958).

3) P. Haake und W. B. Miller, J. Amer. chem. Soc. **85**, 4044 (1963).

4) W. Hafferl, R. Lundin und L. L. Ingraham, Biochemistry **2**, 1298 (1963).

5) H. A. Staab, M.-Th. Wu, A. Mannschreck und G. Schwalbach, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 845.

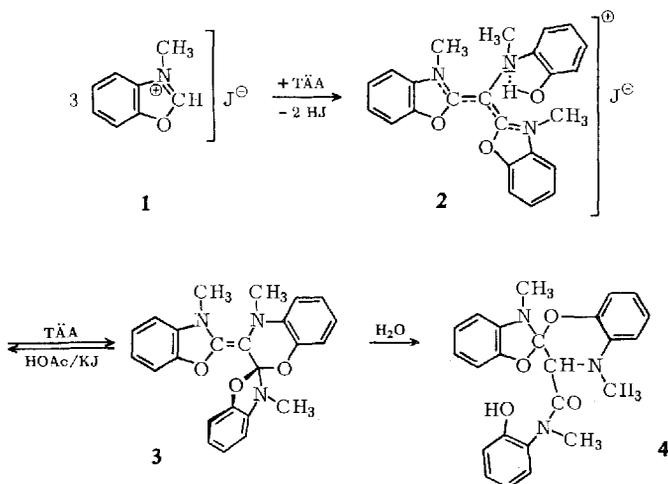
6) L. M. Clark, J. chem. Soc. [London] **1926**, 232.

7) R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. **99**, 1899 (1966).

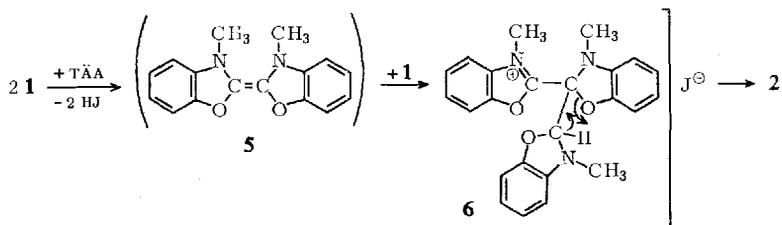
8) 8a) J.-J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France **1964**, 119; **1966**, 1772; 8b) J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle und C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France **1964**, 2857;

8c) W. Friedrich, H. Kehr, F. Kröhnke und P. Schiller, Chem. Ber. **98**, 3808 (1965).

1 läßt sich bequem durch Umsetzung von Benzoxazol mit überschüssigem Methyljodid in Gegenwart von Dimethylformamid herstellen. Die HX-Abspaltung mittels Triäthylamin (TÄA), in der Thiazolreihe ausschließlich zur Bildung „Dimerer“ vom Typ **5** (S statt O) führend, nimmt hier einen ganz andersartigen Verlauf. In Dimethylformamid oder in siedendem Aceton reagiert **1** mit Triäthylamin momentan zu dem tiefgelben *meso*-substituierten Oxacyanin **2**. Mit viel überschüssigem Triäthylamin verliert **2** ein weiteres Mol. HJ, wobei das unsymmetrische Äthylen **3** entsteht. **3** reagiert mit Essigsäure/Kaliumjodid spielend zu **2** zurück und addiert Wasser zu **4**.



Das aus Aceton/Äther umkristallisierte Rohprodukt der HJ-Abspaltung **2** enthält ein Mol. Kristallaceton, was die Deutung der analytischen und spektralen Daten anfangs etwas erschwert hat. Erst das Massenspektrum ließ erkennen, daß eine Verbindung aus drei Benzoxazolium-Einheiten unter Abspaltung nur zweier Moll. HJ entstanden war. Es lag deshalb nahe, auch hier (wie bei den Thiazoliumsalzen) zunächst die Bildung eines „Dimeren“ **5** anzunehmen, an das sich dann sofort das noch unumgesetzte, stark elektrophile (s. o.) Salz **1** addiert. In der Thiazolreihe bleibt diese Folgereaktion — wohl aus den anfangs genannten Gründen — aus. Das als **6** zu formulierende Primäraddukt ist nicht isolierbar, es isomerisiert sich zu dem resonanzstabilisierten Cyanin **2**.



Um diesen Mechanismus zu belegen, haben wir versucht, die HJ-Abspaltung zu **2** in die beiden Teilschritte zu zerlegen. Dazu wurde — diesmal umgekehrt — eine

Lösung von **1** in Dimethylformamid langsam zu überschüssigem Triäthylamin gegeben, um die **1**-Konzentration möglichst niedrig zu halten. Es entstand eine nur schwach gelb gefärbte Lösung⁹⁾, aus der das überschüssige Triäthylamin im Vakuum vollständig entfernt wurde (s. Versuchsteil). Auf die Isolierung des sicherlich recht reaktionsfreudigen „Dimeren“ **5** haben wir vorerst verzichtet. Nach Zugabe von **1** nahm die Lösung sofort die gelb-orange Farbe des (dann in Substanz isolierten) Cyanins **2** an.

Das UV-Maximum von **2** ($\lambda_{\text{max}} = 403 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 27300$) ist gegenüber dem des unsubstituierten Oxacyanins¹⁰⁾ um $36 \text{ m}\mu$ bathochrom verschoben. In Übereinstimmung mit der Mesomerie des Cyaninsystems zeigt **2** im NMR-Spektrum (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid) zwei identische, zu niederen Feldern verschobene *N*-Methylgruppen-Signale. Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) des Jodids **2** erscheint eine breite Bande, wie man sie bei chelierten OH-Gruppen findet, allerdings bei $3185/\text{cm}$. Es ist aber bekannt, daß die Bindungsverhältnisse im festen Zustand durch Wasserstoff-Brücken zum Anion beeinträchtigt werden können. *Chenon* und *Sandorfy*¹¹⁾ diskutieren diese Situation in den IR-Spektren von Amin-hydrohalogeniden. Dagegen sollen in den Perchloraten¹²⁾ praktisch keine Wasserstoff-Brücken vorhanden sein. Wir haben daraufhin über das Äthylen **3** mit Essigsäure/Natriumperchlorat das Perchlorat des Cyanins hergestellt und vermessen. Jetzt erscheint die gleiche breite Bande wesentlich kürzerwellig bei $3360/\text{cm}$. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von *Musso* und *Sandrock*¹³⁾ am *o*-Dimethylamino-phenol gemessenen von $3353/\text{cm}$.

Das Perchlorat kristallisiert wie das Jodid mit einem Mol. Kristallaceton. Aus einer alkoholischen Lösung dieser Salze läßt sich das Aceton leicht herausdestillieren und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifizieren.

Die phenolische OH-Gruppe des Jodids **2** wurde mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Das Acetat (IR: $1768/\text{cm}$) enthält nach Analyse und NMR-Spektrum ein Mol. Kristallwasser und zeigt im Gegensatz zu **2** auffallend gute Löslichkeiten.

Triäthylamin, in großem Überschuß angewandt, spaltet aus **2** unter intramolekularer Cyclisierung ein weiteres Mol. HJ ab. Diese Reaktion profitiert ebenfalls von der Elektrophilie des Oxazolium-Systems, — hier gegenüber der phenolischen OH-Gruppe: Protonenablösung durch die Base und Addition dürften synchron (im Sinne der Pfeile) erfolgen. Daß es sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, erkennt man daran, daß sich die Reaktionslösung mit zunehmender Triäthylamin-Konzentration mehr und mehr aufhellt. Dementsprechend reagiert das Äthylen **3** mit Säuren augenblicklich zum Cyanin zurück, eine Reaktion, die uns bei der Darstellung des Cyanin-perchlorats (s. o.) zugute kam.

Besonders charakteristisch für **3** ist eine intensive und auffallend kurzwellige IR-Bande für die Doppelbindung bei $1697/\text{cm}$. Ein analog konstruiertes „Trimeres“ **7**,

⁹⁾ Eventuell entstandenes **2** würde unter diesen Bedingungen sofort in **3** übergehen, das jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

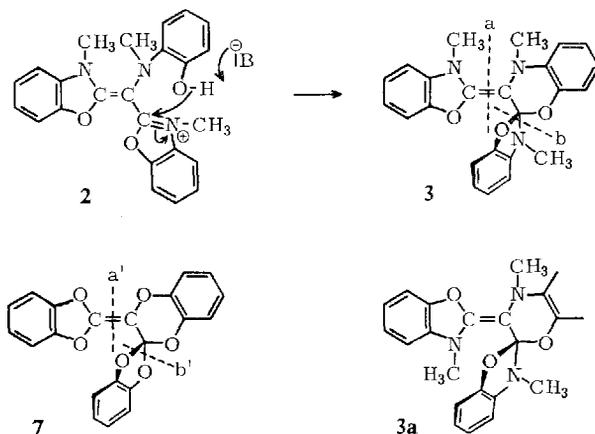
¹⁰⁾ *N. I. Fischer* und *F. M. Hamer*, *J. chem. Soc. [London]* **1934**, 962.

¹¹⁾ *B. Chenon* und *C. Sandorfy*, *Canad. J. Chem.* **36**, 1181 (1958).

¹²⁾ *G. Werner* und *K. Keller*, *Chem. Ber.* **93**, 1982 (1960).

¹³⁾ *H. Musso* und *G. Sandrock*, *Chem. Ber.* **97**, 2076 (1964).

von zwei Arbeitsgruppen^{14,15)} bei der Entschwefelung von *o*-Phenylen-thiocarbonat erhalten, ist (auch im mechanistischen Sinne) als Vergleichsobjekt wertvoll. **7** hat im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 1756/cm, die übereinstimmend^{14,15)} der stark elektronegativ substituierten Doppelbindung zugeschrieben wird.



In den Massenspektren kommt die Analogie dieser beiden Verbindungen noch deutlicher zum Ausdruck. So zeigt das Spektrum von **3** neben dem Molpeak $M^{+} = 399$ intensive Peaks bei m/e 266, 133 bzw. 278, entsprechend einer Fragmentierung bei a bzw. b. Hinzu kommen lediglich Fragmente, die durch den Verlust von Methylgruppen entstanden sind. An **7** wurden die gleichen Fragmentierungen (a' bzw. b') beobachtet¹⁴⁾.

Zwei der drei *N*-Methylgruppen in **3** sind sich so weit ähnlich, daß sie im NMR-Spektrum zu einem Signal zusammenfallen; in Tetrachlorkohlenstoff erscheint dieses Signal nur etwas verbreitert. **3** sollte demnach in der von uns gezeichneten *cis*-Konfiguration vorliegen. Modellbetrachtungen ergaben, daß im anderen Fall *eine* der beiden Methylgruppen unter den Ringstromeinfluß des senkrecht zur Molekülebene angeordneten Aromaten geraten würde (Teilformel **3a**). Dann aber wären aufgrund des Shielding-Effekts ganz andere Verhältnisse, auch bezüglich der Lösungsmittelabhängigkeit, zu erwarten. Man sieht leicht, daß mit der konfigurativen Festlegung von **3** die Konfiguration von **2** ebenfalls festgelegt ist.

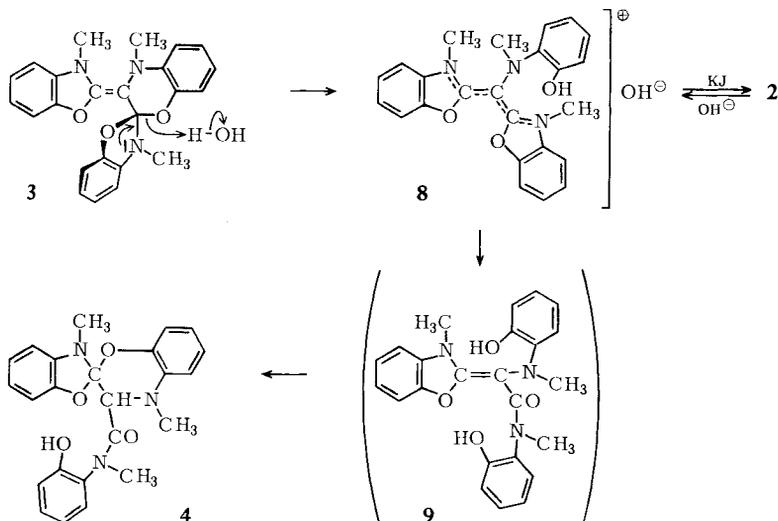
Das Äthylen **3** ist so labil, daß es auch schon durch Wasser in Pyridin spontan zur Cyaninbase **8** geöffnet wird. **8**, dessen UV-Maximum mit dem des Jodids **2** übereinstimmt, lagert sich nur langsam in die farblose Carbinolbase um. Dadurch war es möglich, aus der anfangs noch tiefgelben Lösung das schwerlösliche Jodid **2** auszufällen.

Das aus der Carbinolbase hervorgehende Ringöffnungsprodukt **9** ist nicht isolierbar; es kommt sogleich zur Addition der phenolischen OH-Gruppe an die von beiden Seiten her in eine Richtung polarisierte Doppelbindung. Das resultierende Spiroamid

¹⁴⁾ E. J. Corey und R. A. E. Winter, Chem. Commun. **1965**, 208.

¹⁵⁾ R. Hull und R. Farrand, Chem. Commun. **1965**, 164.

4 kann, wie zu erwarten, auch aus 2 mit methanol. Kalilauge erhalten werden. Die Konstitution ist mit den IR- und NMR-Daten (drei verschiedene *N*-Methylgruppen und ein nichtkoppelndes tert. H-Atom) im Einklang. 4 wurde auch als Acetat (IR: 1770/cm) charakterisiert.



Mit den hier erzielten Ergebnissen wird einerseits die „nicht-klassische“ Protonenbeweglichkeit am Oxazolium-System präparativ belegt; zum anderen sorgt die gegenüber den Thiazoliumsalzen gesteigerte Elektrophilie des Salzes 1 für ein interessantes Nachspiel.

Wir danken Herrn Doz. Dr. R. W. Hoffmann für wertvolle Diskussion, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Schering AG* für erfahrene Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die *Analysen* wurden in der Mikroanalytischen Abteilung unseres Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass durchgeführt. — Die *UV-Spektren* wurden in Äthanol im Beckman DK-1A gemessen, die *IR-Spektren*, wenn nicht anders vermerkt, in KBr im Beckman IR 9. — Die *Massenspektren (MS)*, die wir Herrn Dr. D. Schumann verdanken, wurden im AEI MS 9 aufgenommen. — Zur Aufnahme der *NMR-Spektren* mit TMS als innerem Standard diente die Geräte Varian HA 100 bzw. HA 60. Hinter den τ -Werten stehen in Klammern die zugehörigen Protonenzahlen.

N-Methyl-benzoxazolium-jodid (1): Ein Gemisch von 59.5 g Benzoxazol¹⁶⁾, 144 g Methyljodid und 10 ccm Dimethylformamid (DMF) wurde 12–15 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Das in farblosen Kristallen anfallende Salz wurde abgesaugt und erst mit Äther, dann mit viel Chloroform gewaschen, nur kurz i. Vak. getrocknet und in einer braunen Flasche aufbewahrt. Ausb. 80–85 g (61–65%) vom Schmp. 200°, Lit.⁶⁾: 202°.

¹⁶⁾ A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1124 (1877).

Oxacyanin 2

a) Eine Suspension von 5.22 g **1** in 30 ccm trockenem Aceton wurde zum Rückfluß erhitzt und unter Rühren mit 5.5 ccm *Triäthylamin* (TÄA) versetzt. Es entstand für kurze Zeit eine gelb-orange gefärbte Lösung. Dann fiel bereits aus der noch heißen Lösung das *Cyanin 2* feinkristallin aus. Nach Erkalten wurde abgesaugt und gründlich mit Aceton gewaschen. Ausb. 2.5–3.0 g (64–77%). Zur Umkristallisation wurden 200 mg des schon sehr sauberen Rohprodukts unter Rückfluß in 100 ccm Aceton gelöst, filtriert und mit 100 ccm Äther versetzt. Schmp. 174° (unter Aufschäumen). Gut löslich in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid; wenig in Chloroform und Alkohol; unlöslich in Äther und Wasser.

UV: 403 m μ ($\epsilon = 27300$).

IR: $-\text{OH}\cdots[\text{N}] < 3185$, Kristallaceton 1705/cm.

NMR (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid): s 0.65 (1), m 2.2–2.7 (8), m 2.9–3.3 (4), s 6.19 (6), s 6.68 (3), s 7.92 (6) (Kristallaceton).

MS (alle Werte ohne Kristallaceton): 399 (– HJ), 385 (– CH₃J), 370, 277, 264, 251, 142 (CH₃J), 134 (*N*-Methyl-benzoxazolium-Kation), 127 (J).

C₂₄H₂₂N₃O₃J · CH₃COCH₃ (585.4) Ber. C 55.35 H 4.83 J 21.67 N 7.17

Gef. C 55.49 H 4.77 J 21.62 N 7.12

Acetat: 800 mg **2** wurden in 3 ccm *Pyridin* gelöst, mit 0.5 ccm *Acetanhydrid* versetzt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde mit Wasser auf 30 ccm verdünnt und langsam in 100 ccm einer 10proz. eiskalten Kaliumjodidlösung eingetropt. Das ausfallende Acetat wurde abgesaugt, in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung des eingeschlossenen Kaliumjodids wiederholt mit Wasser gewaschen. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Chloroformlösung wurde durch Fällern mit Äther analysenreines Acetat mit einem Mol. Kristallwasser erhalten. Schmp. nicht erkennbar; ab 125° Sintern. Gut löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform; wenig in Wasser und unlöslich in Äther.

UV: 397 m μ ($\epsilon = 39700$).

IR: Phenolacetat 1768/cm.

NMR (in Deutero-chloroform): m 2.3–3.2 (12), s 6.1 (6), s 6.55 (3), s 8.0 (3), und Wasser (8.1 τ).

C₂₆H₂₄N₃O₄J · H₂O (587.4) Ber. C 53.18 H 4.45 J 21.61 N 7.16

Gef. C 53.38 H 4.32 J 21.64 N 7.25

b) 5.22 g **1** wurden in 15 ccm absol. DMF suspendiert und bei Raumtemperatur mit 2.75 ccm TÄA versetzt. Es entstand sofort eine orange-rote Lösung, die sich innerhalb weniger Min. nach Gelb-orange aufhellte. Dann wurde das *Cyanin 2* durch Zugabe von 100 g Eis/Wasser gefällt. Ausb. 3.1 g (87%). 300 mg des amorphen Rohprodukts wurden in 5 ccm kaltem Äthanol gelöst, schnell filtriert und der Kristallisation überlassen. Schmp. 230° (Zers.).

IR: $-\text{OH}\cdots[\text{N}] < 3160$ /cm.

NMR (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid): abgesehen vom Signal des Kristallacetons identisch mit dem Spektrum der unter a) hergestellten Verbindung.

C₂₄H₂₂N₃O₃J (527.4) Ber. C 54.67 H 4.21 J 24.08 N 7.97

Gef. C 54.85 H 4.24 J 24.73 N 7.81

c) (*Zweistufige Bildung*): 1.05 g **1** in 30 ccm absol. DMF wurden unter Stickstoff langsam in 15 ccm intensiv gerührtes TÄA getropft. Aus der nur schwach gelb gefärbten Lösung wurde das überschüss. TÄA bei 1 Torr/35° abgezogen (Kühlfalle). Sicherheitshalber wurden noch 5 ccm DMF abdestilliert, bevor die Apparatur mit Stickstoff belüftet wurde. Das Destillat

war bereits frei von TÄA. Auf Zusatz von 520 mg **1** färbte sich die Lösung gelb-orange. Nach dem Einengen auf ca. 5 ccm wurde auf 25 g Eis/Wasser gegossen, wobei ein schmutzig gelber Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und noch feucht in 30 ccm Aceton gelöst. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bis auf 5 ccm abgezogen. Beim Stehenlassen kristallisierten 140 mg **2** vom Schmp. 174° aus.

Zum *Nachweis des Kristallacetons* wurde eine Lösung von 2.34 g **2** vom Schmp. 174° in Äthanol destilliert. In der Vorlage befanden sich 6 ccm 1.5proz. 2.4-Dinitro-phenylhydrazinium-perchlorat-Lösung. Bereits mit den ersten Tropfen Destillat fiel das Hydrazone des Acetons aus. Schmp. 126°, den Literaturangaben entsprechend.

Äthylen 3: 1.0 g des *Jodids 2* vom Schmp. 174° wurde in 25 ccm absol. DMF gelöst und mit 4.5 ccm TÄA versetzt. Die nun hellgelbe Lösung wurde auf einmal auf 100 g Eis/Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag wurde gut mit Wasser gewaschen und mehrere Tage i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 600 mg (88%) fast farbloses **3** vom Schmp. 92–95°. Es gelang bisher nicht, das bereits analysenreine **3** umzukristallisieren.

IR: >C=C< 1697/cm.

NMR (in Deutero-chloroform): δ 2.8–3.5 (12), δ 6.77 (3), δ 6.84 (6); (in Hexadeutero-benzol) δ 2.95–3.7 (12), δ 7.0 (3), δ 7.13 (6); (in Tetrachlorkohlenstoff) δ 3.0–3.7 (12), δ 6.79 (3), δ 7.13 (6) (breit).

MS: M^+ = 399, 384 (– CH₃), 278, 266, base-peak 251 (– CH₃), 133.

C₂₄H₂₁N₃O₃ (399.4) Ber. C 72.13 H 5.33 N 10.52 Gef. C 72.10 H 5.74 N 10.62

Oxacyanin-perchlorat 2 (ClO₄[–] statt J[–]): Wie oben hergestelltes **3** wurde, ohne zu trocknen, mit 5 ccm *Eisessig* versetzt. Die entstandene tiefgelbe Lösung wurde mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt. Durch Zugabe einer Lösung von 7 g *Natriumperchlorat* in 20 ccm Wasser fiel das *Perchlorat* amorph aus. Ausb. 860 mg (92%). Aus Aceton/Äther kristallisierte es wie das *Jodid* (s. o.) mit einem Mol. Kristallaceton; Schmp. 155°.

UV: 401 m μ (ϵ = 27400).

IR: (in Nujol und KBr) –OH \cdots |N \leftarrow 3360, Kristallaceton 1705/cm.

NMR (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid): identisch mit nach a) hergestelltem *Jodid*.

C₂₄H₂₂N₃O₃]ClO₄·CH₃COCH₃ (558.0) Ber. C 58.14 H 5.05 Cl 6.36 N 7.52
Gef. C 57.96 H 5.07 Cl 7.13 N 7.51

Analog wurden zur *Darstellung des Jodids 2* 290 mg **3** in 5 ccm *Eisessig* gelöst. Dann wurde mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und mit einer Lösung von 3 g *Kaliumjodid* in 15 ccm Wasser gefällt. Ausb. 370 mg (96.7%); Schmp. 174° (Aceton/Äther).

Spiroamid 4

a) 500 mg **3** in 5 ccm Pyridin wurden mit einigen Tropfen *Wasser* versetzt. Die Lösung wurde sofort orange-rot (Cyaninbase **8**), hellte sich jedoch nach wenigen Min. wieder auf. Der portionsweise Zusatz von *Wasser* wurde bis zum Verschwinden der Farberscheinung wiederholt. Dann wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und zur Kristallisation stehengelassen. Ausb. 480 mg (88%) farbloses, mit einem Mol. Wasser kristallisierendes **4**, das aus Pyridin/Wasser und Essigester bei 154° schmolz.

IR: tert. Amid 1655, –OH 3585 und 3390/cm.

NMR (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid): δ 2.85–3.55 (12), δ 5.92 (1), δ 6.89 (3), δ 7.04 (3), δ 7.18 (3).

MS: 268 (M – 149), 253 (– CH₃), 149 (*N*-Methyl-benzoxazolone), 147, 134 (*N*-Methyl-benzoxazolium-Kation).

C₂₄H₂₃N₃O₄·H₂O (435.5) Ber. C 66.20 H 5.79 N 9.65 Gef. C 66.27 H 5.79 N 9.70

b) Eine Suspension von 1.2 g **2** vom Schmp. 174° in 15 ccm *Methanol* wurde unter Stickstoff mit einer Lösung von 125 mg *Kaliumhydroxid* in 5 ccm *Methanol* versetzt. Nach 10 Min. Rühren bei Raumtemp. erhielt man eine fast farblose Lösung, aus der **4** mit Wasser langsam gefällt wurde. Ausb. 780 mg (90%); nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit nach a) hergestelltem Produkt.

Acetat: Durch 2stdg. Erhitzen von **4** mit *Acetanhydrid*/*Natriumacetat*. Schmp. 179° (*Essigester*).

IR: tert. Amid 1672, Phenolacetat 1770/cm.

NMR (in Deutero-chloroform): m 2.6--3.4 (12), s 5.84 (1), s 6.81 (3), s 6.96 (3), s 7.09 (3), s 7.71 (3).

C₂₆H₂₅N₃O₅ (459.5) Bcr. C 67.94 H 5.48 N 9.14 Gef. C 67.61 H 5.42 N 9.11

Umwandlung von 3 in 2 über die Cyaninbase 8: 500 mg **3** in 5 ccm *Pyridin* wurden unter Eiskühlung mit 1 ccm *Eiswasser* versetzt. In die dabei erhaltene orange-rote Lösung gab man rasch 2 g *Kaliumjodid*, das durch kräftiges Schütteln gelöst wurde. Beim langsamen Einrühren in eine Lösung von 3 g *Kaliumjodid* in 100 ccm *Wasser* fiel amorphes **2** aus. Der Niederschlag wurde mit *Wasser* sorgfältig alkalifrei gewaschen. Ausb. 500 mg (76%). Aus *Aceton*/*Äther* Schmp. 174°.

[340/67]