

Eckhard Allenstein und Rainer Fuchs¹⁾

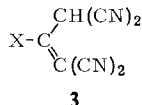
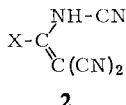
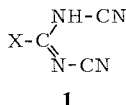
5-Cyan-pyrimidin-Derivate durch Cyclisierung von 1-Cyanamino-2.2-dicyan-äthylenen

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
(Technische Hochschule)

(Eingegangen am 17. November 1967)

Bei Umsetzung mit Chlorwasserstoff cyclisieren die 1-Äthoxy-, 1-Methylamino- und 1-Dimethylamino-Derivate von Natrium-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthenid (**4**) bzw. die in Freiheit gesetzten Säuren **2** unter Bildung der 6-Äthoxy-, 6-Methylamino- bzw. 6-Dimethylamino-Derivate von 4-Chlor-2-amino-5-cyan-pyrimidin (**8**, **14** oder **15**). Die analoge Umsetzung des Natrium-1-amino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthenids (**4**, X = NH₂) führt dagegen zum 2-Chlor-4.6-diamino-5-cyan-pyrimidin (**10**). Durch Substitution der Chloratome von **8**, **10**, **14** und **15** durch Äthoxy- oder Aminogruppen wurden die weiteren 5-Cyan-pyrimidin-Derivate **9**, **11**, **12** und **13** erhalten.

Durch Umsetzung des Natrium-*N,N'*-dicyan-guanidids^{2,3)} mit überschüssigem Chlorwasserstoff konnten Roemer und Kaiser⁴⁾ das 2-Chlor-4.6-diamino-1.3.5-triazin darstellen, das durch Cyclisierung der freigesetzten Säure **1** (X = NH₂) unter Aufnahme eines Mols Chlorwasserstoff entsteht. Unter gleichen Bedingungen erhielten wir aus dem kürzlich von uns dargestellten Natriumsalz des *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoffs (**1**, X = OC₂H₅) bzw. aus der freien Säure³⁾ das bisher unbekannte 2-Chlor-4-amino-6-äthoxy-1.3.5-triazin, das wir zur chemischen Identifizierung durch Umsetzung mit Methylamin in das bereits bekannte 2-Amino-4-methylamino-6-äthoxy-1.3.5-triazin⁵⁾ überführten, und aus dem Natrium-*N*-methyl-*N',N''*-dicyan-guanidid³⁾ das 2-Chlor-4-amino-6-methylamino-1.3.5-triazin⁶⁾.



1) Teil der Dissertat. R. Fuchs, Univ. Stuttgart 1967.

2) American Cyanamid Co. (Erf. D. W. Kaiser und J. T. Thurston), Amer. Pat. 2371100 (1945), C. A. 39, 3553 (1945).

3) E. Allenstein und R. Fuchs, Chem. Ber. 101, 1232 (1968), vorstehend.

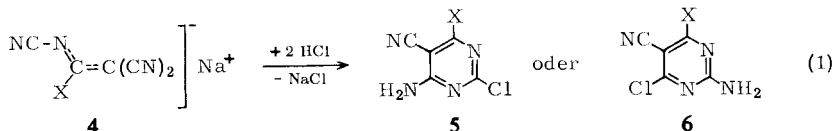
4) American Cyanamid Co. (Erf. J. J. Roemer und D. W. Kaiser), Amer. Pat. 2658893 (1953), C. A. 48, 12813 (1954).

5) W. M. Pearlman, J. D. Mitulski und C. K. Banks, J. Amer. chem. Soc. 71, 3248 (1949).

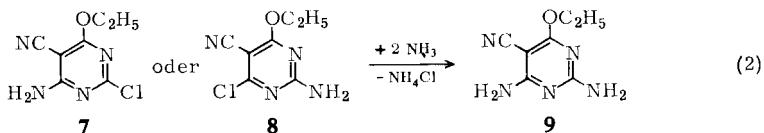
6) W. M. Pearlman und C. K. Banks, J. Amer. chem. Soc. 70, 3726 (1948).

Außerdem gelang es *Sausen et al.*⁷⁾ 1.1.3.3-Tetracyan-propen-Derivate (**3**) durch Umsetzung ihrer Salze mit Halogenwasserstoffen in analoger Weise unter Bildung von 2-Halogen-6-amino-3.5-dicyan-pyridinen zu cyclisieren. Nachdem wir kürzlich die Natriumsalze einer Reihe von 1-Cyanamino-2.2-dicyan-äthylen-Derivaten (**2**, X = OC₂H₅, NH₂, NHCH₃ bzw. N(CH₃)₂) dargestellt haben³⁾, lag es nahe zu untersuchen, ob sich auch diese Verbindungen durch Umsetzung mit überschüssigem Chlorwasserstoff in wasserfreiem Medium cyclisieren lassen, wobei als Reaktionsprodukte 5-Cyan-pyrimidin-Derivate zu erwarten waren.

Während sich der Ringschluß zu einem sechsatomigen Heterocyclus bei jeder Verbindung der Form **1** oder **3** nur unter Bildung von Reaktionsprodukten konkret voraussagbarer Struktur vollziehen kann, bestehen bei 1-Cyanamino-2.2-dicyan-äthylenen (**2**) wegen ihrer an verschiedenartige Atome gebundenen Cyangruppen jeweils zwei Möglichkeiten der Cyclisierung zum Pyrimidin-Ring. Die Umsetzung von Natriumsalzen der allgemeinen Form **4** kann daher grundsätzlich zu zwei verschiedenen 5-Cyan-pyrimidinen **5** oder **6** führen.



Zunächst war zu beweisen, daß die Umsetzung von Natrium-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthyleniden (**4**) mit Chlorwasserstoff tatsächlich zu 5-Cyan-pyrimidin Derivaten führt. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsprodukt von Natrium-1-cyanamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylenid (**4**, X = OC₂H₅) mit Chlorwasserstoff in absol. Äther der vermutlichen Struktur **7** oder **8** mit absol. äthanol. Ammoniak bei 120° im Einschlußrohr umgesetzt, wobei es nach Gl. (2) zur Substitution des Chlors durch eine Aminogruppe kam. Das Reaktionsprodukt war mit dem nach *Middleton* und *Engelhardt*⁸⁾ durch Umsetzung von Dicyanketen-diäthylacetal mit Guanidin dargestellten 2.4-Diamino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**9**) identisch. Dadurch war bewiesen, daß aus **4** (X = OC₂H₅) mit Chlorwasserstoff die 5-Cyan-pyrimidin-Derivate **7** oder **8** entstanden waren.

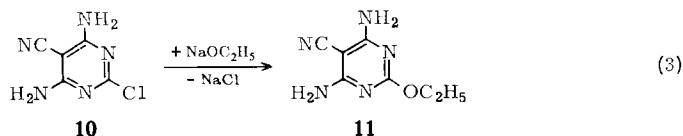


Da sich für **9** die Stellung der Substituenten aus der Reaktionsmöglichkeit von Dicyanketen-diäthylacetal mit Guanidin unter Bildung eines Pyrimidin-Ringes eindeutig ergibt, versuchten wir mit Hilfe dieser Verbindung nachzuweisen, welches der beiden isomeren 5-Cyan-pyrimidine bei der Umsetzung des Natrium-1-amino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthylenids (**4**, X = NH₂) mit Chlorwasserstoff entstanden war. Durch Umsetzung des Cyclisierungsprodukts mit Natriumäthylat in siedendem absol. Äthanol konnte das Chloratom durch eine Äthoxygruppe ersetzt werden. Da das

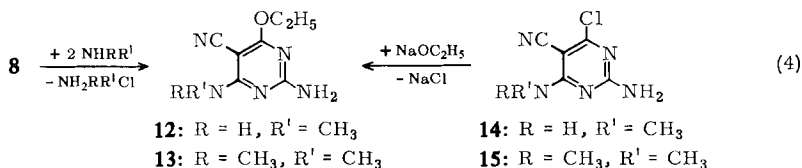
⁷⁾ E. L. Little, W. J. Middleton, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt und G. N. Sausen, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2832 (1958).

⁸⁾ W. J. Middleton und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2829 (1958).

Reaktionsprodukt weder IR-spektroskopisch noch im Schmp., wohl aber analyt. mit **9** identisch war, konnte es sich nur um das nach Gl. (3) gebildete 4,6-Diamino-2-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**11**) handeln. Die Cyclisierung von **4** ($X = \text{NH}_2$) war demnach offenbar unter Bildung des 2-Chlor-4,6-diamino-5-cyan-pyrimidins (**10**) verlaufen.



Zum experimentellen Nachweis der Konstitution der bei den Reaktionen des Natrium-1-cyanamino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthenids (**4**, $X = \text{OC}_2\text{H}_5$) und des Natrium-1-methylamino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthenids (**4**, $X = \text{NHCH}_3$) mit Chlorwasserstoff gebildeten Pyrimidin-Derivate führte folgende Überlegung: Falls bei der Cyclisierung beider Verbindungen nach Gl. (1) die 5-Cyan-pyrimidin-Derivate **8** oder **14** (allgemeine Form **6**) entstanden, sollte sowohl die Umsetzung von **8** mit Methylamin als auch die von **14** mit Natriumäthylat nach Gl. (4) zum 2-Amino-4-methylamino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**12**) führen. Dagegen müßten Cyclisierungsprodukte der allgemeinen Form **5** ($X = \text{OC}_2\text{H}_5$ bzw. NHCH_3) nach Reaktion mit Methylamin oder Natriumäthylat zwei weitere, miteinander nicht identische Isomere von **12** ergeben. Isomere Reaktionsprodukte müßten auch entstehen, wenn eine der Cyclisierungsreaktionen der beiden Salze zu **5** und die andere zu **6** führt.



Tatsächlich erwiesen sich die durch Umsetzung des Cyclisierungsprodukts von **4** ($X = \text{OC}_2\text{H}_5$) mit absol. äthanol. Methylamin-Lösung bei 105° und durch Umsetzung des Cyclisierungsprodukts von **4** ($X = \text{NHCH}_3$) mit Natriumäthylat in siedendem absol. Äthanol erhaltenen Verbindungen als identisch. Das beweist, daß bei der Cyclisierung **8** und **14** entstanden waren.

Außerdem entstanden bei Umsetzung des Cyclisierungsprodukts von **4** ($X = \text{OC}_2\text{H}_5$) mit absol. äthanol. Dimethylamin-Lösung bei 105° und des Cyclisierungsprodukts von **4** ($X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) mit Natriumäthylat in siedendem Äthanol ebenfalls identische Reaktionsprodukte, bei denen es sich der obigen Überlegung entsprechend nur um das 2-Amino-4-dimethylamino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**13**) gehandelt haben kann. Auch hierdurch wurde bewiesen, daß sich bei der Cyclisierung von **4** ($X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) das 5-Cyan-pyrimidin-Derivat **15** gebildet hatte.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich bei der Umsetzung nach Gl. (1) aus dem Natrium-1-amino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthenid (**4**, $X = \text{NH}_2$) ein Cyan-pyrimidin-Derivat der Struktur **5** gebildet hat, während in allen anderen untersuchten Fällen Pyrimidin-Derivate der Form **6** entstanden waren. Eine Erklärung für das von allen anderen abweichende Verhalten des Amino-Derivats von **4** bei der Cyclisierung können wir nicht geben.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (TH), Herrn Professor Dr. *J. Goubeau*, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit. Außerdem sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. 2-Chlor-4-amino-6-äthoxy-1.3.5-triazin

a) Die Suspension von 1.60 g (10.0 mMol) *Natrium-O-äthyl-N,N'-dicyan-isoharnstoff*³⁾ in 20 ccm absol. Äther wurde unter Eiskühlung und Rühren mit trockenem *Chlorwasserstoff* gesättigt und anschließend auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 12 Stdn. wurde der Äther i. Vak. abgezogen, der feste Rückstand mit ca. 20 ccm 5-proz. NaHCO₃-Lösung digeriert, abfiltriert, mit 50 ccm Wasser gewaschen und über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Rohausb. 1.33 g (76.2%), Reinausb. 1.15 g (65.9%) farbloser Nadeln vom Schmp. 192–192.5° (aus absol. Äthanol).

C₅H₇ClN₄O (174.6) Ber. C 34.40 H 4.04 Cl 20.31 N 32.09

Gef. C 34.67 H 4.20 Cl 20.19 N 32.11

IR⁹⁾: 3320 st, 3200 m, 3020 ss, 2990 ss, 1670 st—sst, 1579 st, 1533 sst, 1475 m, 1428 st—sst, 1387 m, 1345 st—sst, 1322 m—st, 1293 s—m, 1257 m, 1167 Sch, 1154 m, 1094 ss—s, 1070 s, 1012 s, 990 s, 933 m, 875 ss—s, 811 m, 635 m, 603 s, 555 ss, 368 ss, 312/cm ss.

b) Die Umsetzung einer Lösung von 1.38 g (10 mMol) *O-Äthyl-N,N'-dicyan-isoharnstoff*³⁾ in 20 ccm absol. Äther mit *Chlorwasserstoff* führte unter sonst gleichen Bedingungen und bei gleicher Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wie in Versuch 1.a) zu identischen Ergebnissen.

2. 2-Amino-4-methylamino-6-äthoxy-1.3.5-triazin: 1.00 g (5.73 mMol) 2-Chlor-4-amino-6-äthoxy-1.3.5-triazin wurden in 10 ccm 35-proz. absol. äthanol. *Methylamin*-Lösung 6 Stdn. lang im Einschlußrohr auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich 0.52 g farbloser Kristalle ab. Nach Umkristallisation aus Wasser wurden in einer Ausb. von 0.42 g (43.3%) farblose Nadeln mit einem Schmp. 171° (Lit.⁵⁾: 170–171° erhalten.

C₆H₁₁N₅O (169.2) Ber. C 42.60 H 6.55 N 41.39 Gef. C 42.63 H 6.67 N 40.98

IR⁹⁾: 3350 m, 3265 m, 3195 m—st, 3155 Sch, 3105 m, 3005 m, 2990 m, 1672 st, 1620 st, 1560 sst, 1490 st, 1474 Sch, 1433 st—sst, 1395 st—sst, 1385 Sch, 1338 st—sst, 1195 s, 1172 s—m, 1079 s, 1040 s, 819 s, 810 Sch, 655 ss, 607 ss, 570 ss, 460/cm ss.

3. 2-Chlor-4-amino-6-methylamino-1.3.5-triazin: Die Darstellung erfolgte von 1.45 g (10 mMol) *Natrium-N-methyl-N',N''-dicyan-guanidid*³⁾ ausgehend analog Versuch 1. a). Aus einer Rohausb. von 1.02 g wurden nach Umkristallisation aus Wasser 0.79 g farbloser Nadeln (Reinausb. 49.4%) mit einem Schmp. 239° (Lit.⁶⁾: 244–246° erhalten.

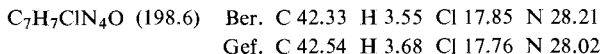
C₄H₆ClN₅ (159.6) Ber. C 30.11 H 3.79 Cl 22.22 N 43.89

Gef. C 30.02 H 3.86 Cl 22.06 N 43.79

IR⁹⁾: 3505 s—m, 3270 m—st, 3180 st, 3125 st, 1660 Sch, 1614 st—sst, 1573 sst, 1495 s—m, 1425 s—m, 1390 s, 1308 s—m, 1249 s, 1196 ss, 1137 s, 1090 ss, 1018 s, 988 ss, 893 s, 798 s—m, 715 s, 612 ss, 560 ss, 434 ss—s, 387/cm ss.

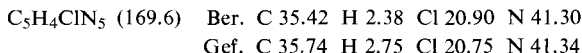
⁹⁾ Die Aufnahmen erfolgten mit einem Beckman-Spektrophotometer IR 10 im Bereich 3800–1325/cm zwischen NaCl-Scheiben mit Hostafion- und im Bereich 1325–250/cm zwischen CsBr-Scheiben mit Nujol-Verreibungen.

4. 4-Chlor-2-amino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**8**): Unter Verwendung einer Suspension von 9.20 g (50 mMol) *Natrium-1-cyanamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthenid* (**4**, X = OC₂H₅)³⁾ in 100 ccm absol. Äther erfolgte die Darstellung analog Versuch 1. a). Nach Umkristallisation von 7.25 g (73.1%) Rohausb. aus absol. Äthanol wurden 3.65 g (36.7%) farbloser Nadeln erhalten, Schmp. 191°.



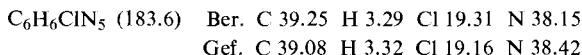
IR⁹⁾: 3430 m, 3305 m, 3200 m—st, 3150 Sch, 2995 ss, 2970 Sch, 2230 m—st, 1644 st—sst, 1588 sst, 1520 st, 1470 m, 1447 Sch, 1433 m—st, 1376 m, 1360 Sch, 1345 st, 1280 ss, 1214 s—m, 1090 ss, 1040 m, 935 s, 783 s, 723 ss, 632 ss, 580/cm ss—s.

5. 2-Chlor-4.6-diamino-5-cyan-pyrimidin (**10**): 1.55 g (10 mMol) *Natrium-1-amino-1-cyan-amino-2.2-dicyan-äthenid* (**4**, X = NH₂)³⁾ ergaben nach Umsetzung mit *Chlorwasserstoff* entsprechend Versuch 1. a) eine Rohausb. von 1.57 g (92.7%). Nach Umkristallisieren aus ca. 1 l Wasser wurden 1.22 g (71.9%) farblose Nadeln von **10** erhalten. Schmp. >360°.



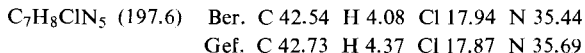
IR⁹⁾: 3480 s, 3435 m—st, 3405 m, 3320 m—st, 3120 st—sst, 2220 Sch, 2205 st, 1668 Sch, 1632 st—sst, 1547 sst, 1460 s, 1348 s, 1302 m—st, 1222 ss, 1180 ss, 1042 ss, 1006 ss, 970 m, 908 ss, 835 ss, 778 m, 720 s, 628 s, 570 s, 550 s, 522 s, 468 m, 417 s, 354/cm s.

6. 4-Chlor-2-amino-6-methylamino-5-cyan-pyrimidin (**14**): Nach Umsetzung von 1.69 g (10 mMol) *Natrium-1-methylamino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthenid* (**4**, X = NHCH₃)³⁾ mit *Chlorwasserstoff* analog Versuch 1. a) und nach Umkristallisation der Rohausb. von 1.24 g (67.6%) aus Wasser wurde **14** in Form farbloser Nadeln in einer Ausb. von 0.93 g (50.7%) erhalten. Schmp. 279° (Zers.).



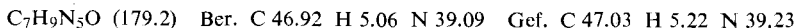
IR⁹⁾: 3505 m, 3490 Sch, 3365 st—sst, 3310 st, 3180 st—sst, 2225 st, 1648 st—sst, 1590 sst, 1518 st, 1485 st—sst, 1427 st—sst, 1392 m—st, 1289 m, 1225 s, 1170 ss, 1096 m, 1075 m, 877 s—m, 778 m—st, 680 ss, 628 s, 610 s, 492 ss, 440 s—m, 362/cm ss.

7. 4-Chlor-2-amino-6-dimethylamino-5-cyan-pyrimidin (**15**): Die Umsetzung von 1.83 g (10 mMol) *Natrium-1-dimethylamino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthenid* (**4**, X = N(CH₃)₂)³⁾ mit *Chlorwasserstoff* entsprechend Versuch 1. a) ergab über eine Rohausb. von 1.38 g (69.8%) nach Umkristallisation aus Wasser 0.77 g (39%) farbloser Nadeln von **15**, Schmp. 219—221°.



IR⁹⁾: 3380 m—st, 3300 m, 3170 m, 2210 s—m, 1638 st, 1576 sst, 1478 st, 1419 m, 1393 m, 1330 s, 1153 s, 1012 m, 933 s—m, 819 s, 772 s, 720 ss, 585 s, 509 ss, 488/cm ss.

8. 2.4-Diamino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**9**): 1.19 g (6 mMol) **8** wurden mit 20 ccm gesätt. absol. äthanol. *Ammoniak*-Lösung im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgesaugt und der feste Rückstand aus Wasser umkristallisiert, wobei 0.79 g Rohprodukt (Schmp. 197—213°) erhalten wurden. Aus Äthanol wurden farblose Nadeln von **9** in einer Ausb. von 0.50 g (46.5%) vom Schmp. 222° (Lit.⁸⁾: 220—221°) erhalten. Das Gemisch dieser und der nach *Middleton* und *Engelhardt*⁸⁾ dargestellten Verbindung schmolz bei 221°.



IR⁹⁾: 3510 m, 3440 st, 3380 st, 3220 Sch, 3105 m—st, 2980 ss, 2205 st, 1670 st, 1612 st—sst, 1580 sst, 1545 sst, 1502 m, 1465 m, 1433 st, 1381 m, 1339 m—st, 1307 Sch, 1233 s—m, 1167 st, 1144 Sch, 1111 m, 1058 m, 1016 m, 873 ss, 784 s—m, 735 s, 700 s, 570 ss, 532 ss, 505 ss, 382/cm s—m.

9. 4.6-Diamino-2-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**11**): 850 mg (5 mMol) **10** wurden mit einer Lösung von 5.4 mMol *Natriumäthylat* in 20 ccm absol. Äthanol 4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Bodenkörper aus Wasser umkristallisiert, wobei 504 mg (56.2%) farbloser Nadeln von **11** erhalten wurden. Schmp. 262°.

C₇H₉N₅O (179.2) Ber. C 46.92 H 5.06 N 39.09 Gef. C 46.69 H 5.47 N 39.20

IR⁹⁾: 3440 m—st, 3340 m, 3295 Sch, 3240 m, 3085 m—st, 2995 ss, 2180 st, 1645 Sch, 1625 st—sst, 1570 Sch, 1552 sst, 1478 ss, 1460 m, 1414 st, 1373 st, 1327 st, 1305 Sch, 1208 m, 1153 ss, 1123 ss, 1070 ss, 1035 s—m, 898 ss, 778 s, 740 ss, 676 ss, 563 ss, 510 ss, 430 ss, 375 ss, 340/cm ss.

10. 2-Amino-4-methylamino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**12**)

a) 1.19 g (6 mMol) **8** wurden mit 20 ccm 35proz. absol. äthanol. *Methylamin*-Lösung analog Versuch 8. bei 105° umgesetzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wurde nach Abtrennung einer in Wasser nahezu unlöslichen Verunreinigung zweimal aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (52%) farbloser Nadeln von **12**. Schmp. 176°.

C₈H₁₁N₅O (193.2) Ber. C 49.73 H 5.74 N 36.25 Gef. C 50.01 H 5.94 N 36.56

IR⁹⁾: 3535 m, 3425 st, 3370 st, 3215 ss, 2985 ss, 2940 ss, 2905 ss, 2200 m—st, 1593 ss, 1575 Sch, 1515 m, 1477 Sch, 1464 st, 1450 st, 1413 ss, 1383 m, 1338 m, 1298 ss, 1228 s, 1175 m—st, 1119 ss, 1044 Sch, 1028 s, 863 ss, 783 s—m, 740 ss, 705 ss, 672 ss, 578 ss—s, 514 ss, 440 ss, 415 ss, 335/cm ss—s.

b) 735 mg (4 mMol) **14** wurden mit einer Lösung von 4.3 mMol *Natriumäthylat* in 20 ccm absol. Äthanol entsprechend Versuch 9. umgesetzt und das Reaktionsprodukt analog aufgearbeitet. Ausb. 389 mg (50.3%) farbloser Nadeln, die im Schmp., analyt. und IR-spektroskopisch mit dem in Versuch 10. a) erhaltenen Produkt identisch waren. Misch-Schmp. 176°.

11. 2-Amino-4-dimethylamino-6-äthoxy-5-cyan-pyrimidin (**13**)

a) 795 mg (4 mMol) **8** wurden mit 15 ccm gesätt. absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung entsprechend Versuch 10. a) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 256 mg (30.9%) farbloser Nadeln von **13**. Schmp. 113°.

C₉H₁₃N₅O (207.2) Ber. C 52.16 H 6.32 N 33.79 Gef. C 52.30 H 6.62 N 34.04

IR⁹⁾: 3415 m—st, 3330 m—st, 3230 m—st, 2980 ss, 2930 ss, 2200 m, 1632 m—st, 1580 ss, 1563 sst, 1514 st, 1470 m, 1422 m, 1400 m—st, 1383 m—st, 1341 m—st, 1245 ss, 1204 s, 1108 s—m, 1072 s—m, 1033 ss, 845 ss, 782 s, 750 ss, 738 ss, 715 ss, 632 ss, 508 ss, 483 ss, 439 ss, 390/cm ss.

b) 593 mg (3 mMol) **15** wurden mit einer Lösung von 3.3 mMol *Natriumäthylat* in 15 ccm absol. Äthanol analog Versuch 9. umgesetzt und das Reaktionsprodukt entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 422 mg (68.1%) farbloser Nadeln vom Schmp. 116°, die analyt. und IR-spektroskopisch mit dem in Versuch 11. a) erhaltenen Produkt identisch waren. Misch-Schmp. 113°.