

Bernd Zeeh

Heterocyclen aus Isocyaniden, VII<sup>1)</sup>

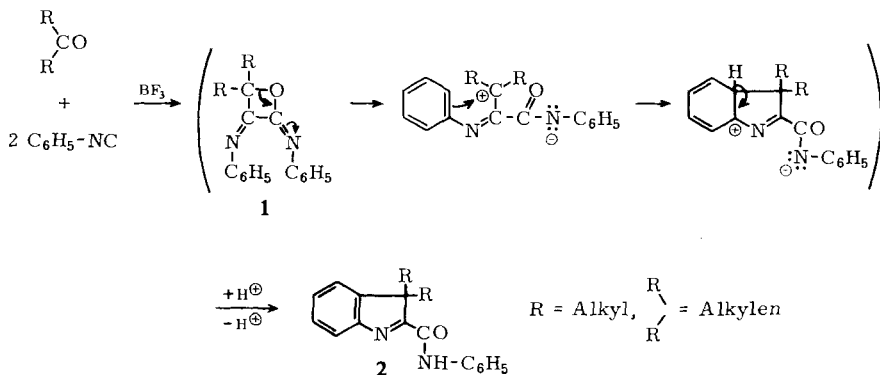
## Zur Reaktion von Ketonen mit aromatischen Isocyaniden unter Bortrifluorid-Katalyse

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 18. November 1968)

Bei der Umsetzung *o,o'*-disubstituierter Arylisocyanide mit Ketonen in Gegenwart eines Katalysators entstehen in einer Dreikomponentenreaktion 2-Arylimino-alken-(3)-säureamide (5–7). In *ortho*-Stellung unsubstituierte Arylisocyanide bilden dagegen als Hauptprodukte 3*H*-Indol-Derivate und nur als Nebenprodukte entsprechende 2-Arylimino-alkensäureamide. Auch bei Verwendung von zwei Isocyanid-Komponenten gelangen Dreikomponentenreaktionen, wobei zwei verschiedene Isocyanid-Moleküle mit einer Carbonylgruppe umgesetzt werden können. Als Katalysator hat sich von allen untersuchten Lewisäuren BF<sub>3</sub>-Ätherat am besten bewährt.

Arylisocyanide, die noch mindestens eine freie *ortho*-Stellung besitzen, reagieren mit aliphatischen Ketonen in Gegenwart von Bortrifluorid zu 3*H*-Indol-carbonsäure-(2)-amiden 2<sup>2-4)</sup>. Das Bortrifluorid aktiviert dabei die Carbonylgruppe und ermöglicht einen nucleophilen Angriff des Isocyanids auf den Carbonyl-Kohlenstoff<sup>3)</sup>. Als Zwischenprodukt ist sehr wahrscheinlich ein 2,3-Diimino-oxetan **1** anzunehmen, aus dem durch Umlagerung das 3*H*-Indol **2** gebildet wird<sup>5)</sup>:



1) VI. Mitteil.: B. Zeeh, Chem. Ber. 102, 678 (1969).

2) B. Zeeh, Angew. Chem. 79, 415 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 453 (1967).

3) B. Zeeh, Chem. Ber. 101, 1753 (1968).

4) B. Zeeh, Tetrahedron [London] 24, 6663 (1968).

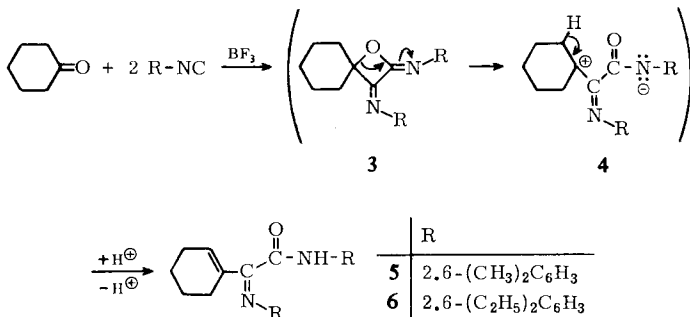
5) Die Bildung des Vierringes läßt sich zwanglos in den bereits früher formulierten Mechanismus (I. c.<sup>3)</sup>) einfügen.

Die Isolierung der Oxetan-Zwischenstufe gelang kürzlich bei der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit aliphatischen Isocyaniden<sup>6)</sup> unter milden Bedingungen sowie von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Steroidketonen mit Isocyaniden<sup>7)</sup>.

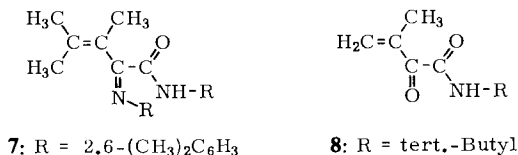
In der vorliegenden Arbeit werden neue Synthesen mit Arylisocyaniden unter Bortrifluorid-Katalyse beschrieben.

### 1. Verwendung *o.o'*-disubstituierter Arylisocyanide

Wenn beide *ortho*-Stellungen des Arylisocyanids durch Substituenten besetzt sind, ist der Ringschluß zum Indolsystem blockiert. Als Ausweichreaktion beobachtet man die Bildung von 2-Arylimino-alken-(3)-carbonsäureamiden. Aus Cyclohexanon und 2,6-Dialkyl-phenylisocyaniden erhält man z. B. in ca. 25proz. Ausbeute<sup>8)</sup> die Verbindungen **5** bzw. **6**. Das intermediär anzunehmende Oxetan **3** erleidet vermutlich Ringöffnung zu **4**, das durch Abspaltung eines Protons aus dem Cyclohexanring die Endprodukte **5** bzw. **6** liefert:



Die Reaktion zwischen dem unsymmetrischen Methylisopropylketon und 2,6-Dimethyl-phenylisocyanid führt in 50proz. Ausbeute<sup>8)</sup> zu **7**. Die C=C-Bindung wird also erwartungsgemäß zum C-Atom mit der höchsten Substitution ausgebildet.



Eine analoge Reaktion ist die Umsetzung von aliphatischen Ketonen mit tert.-Butylisocyanid<sup>9,10)</sup>. Dabei isoliert man jedoch nicht **5** bzw. **7** mit R = tert.-Butyl,

6) H.-J. Kabbe, Angew. Chem. **80**, 406 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 389 (1968); T. Saegusa, N. Taka-ishi und H. Fuji, Tetrahedron [London] **24**, 3795 (1968).

7) B. Zeeh, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 113.

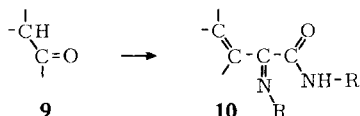
8) Die Ausbeuten sind stets auf eingesetztes Isocyanid bezogen. Es wurden keine Versuche zur Optimierung der Ausbeuten unternommen.

9) E. Müller und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. **696**, 72 (1966).

10) B. Zeeh und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **715**, 47 (1968).

sondern die an der Azomethinbindung hydrolysierten Alkenyl-glyoxylsäure-tert.-butylamide (z. B. **8**)<sup>10</sup>. Ursache ist die leichte Hydrolysierbarkeit von aliphatischen Schiff-Basen.

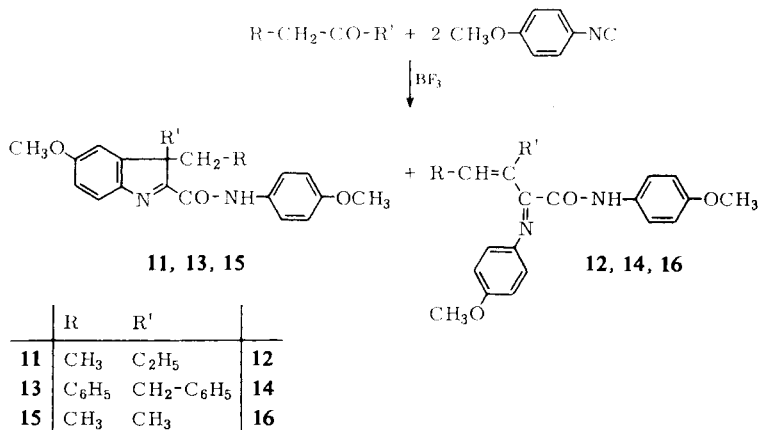
Die Reaktion zwischen *o,o'*-disubstituierten Arylisocyaniden und Ketonen kann in präparativ günstigen Fällen zur Kettenverlängerung um zwei C-Atome verwendet werden. Formal handelt es sich um die Einführung des Glyoxylsäureamid-Restes unter gleichzeitiger Ausbildung einer C=C-Bindung zum  $\alpha$ -C-Atom der Carbonylgruppe (**9**  $\rightarrow$  **10**):



R = 2,6-disubstituiertes Phenyl

## 2. Verwendung unsubstituierter Arylisocyanide

Die bei der Reaktion zwischen Ketonen und Arylisocyaniden mit freier *ortho*-Stellung beobachtete Cyclisierung zu *3H*-Indolen<sup>2,3</sup> tritt bei sterisch gehinderter Carbonylgruppe zugunsten der Bildung offenkettiger Verbindungen vom Typ **7** in den Hintergrund<sup>4</sup>. Es zeigt sich jedoch bei größeren Ansätzen, daß auch mit einfachen Ketonen wie Diäthyl- bzw. Dibenzyl-keton in geringer Menge die 2-Aryliminoalken-(3)-säureamide **12** bzw. **14** neben den Hauptprodukten **11** bzw. **13** entstehen:

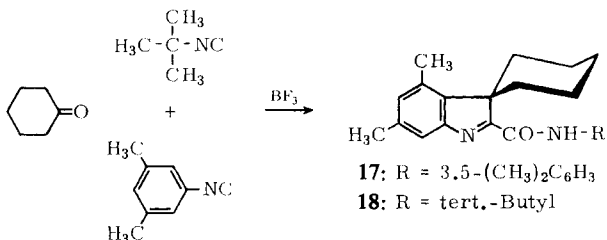


Das unsymmetrische Methyläthylketon reagiert mit 4-Methoxy-phenylisocyanid zu **15** und **16**. Die Strukturen der Verbindungen **11**–**16** lassen sich aus deren NMR-<sup>11)</sup> und Massenspektren ableiten (vgl. Versuchsteil). Die 5-Methoxy-*3H*-indole **11**, **13** und **15** sind gelb; ihre NMR-Spektren<sup>1)</sup> sowie das massenspektroskopische Verhalten entsprechen denen der bereits beschriebenen<sup>3)</sup> *3H*-Indol-carbonsäure-(2)-amide.

<sup>10)</sup> Die NMR-Spektren (vgl. Versuchsteil) der Olefine **12**, **14** und **16** lassen allerdings keine sichere Aussage über Anordnung (*cis/trans*) der Substituenten an der C=C-Bindung zu.

### 3. Verwendung von Isocyanid-Gemischen

Da bei den katalysierten Isocyanid-Reaktionen stets zwei Isocyanid-Moleküle mit einer Carbonylgruppe reagieren, ist es möglich, ein Gemisch von zwei verschiedenen Isocyaniden einzusetzen. Bei der Reaktion zwischen Cyclohexanon, 3,5-Dimethyl-phenylisocyanid und tert.-Butylisocyanid erhält man z. B. in einer „echten“

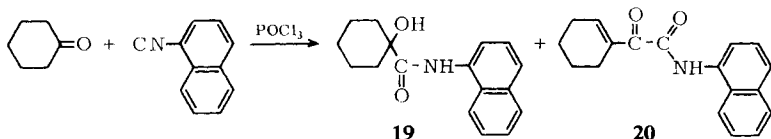


Dreikomponentenreaktion<sup>12)</sup> die Verbindung **18**. Hauptprodukt ist jedoch **17**, da die beiden Isocyanide offenbar eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Im tert.-Butylisocyanid ist die Isocyanidgruppe vermutlich wegen sterischer Hinderung benachteiligt und reagiert deshalb langsamer als im 3,5-Dimethyl-phenylisocyanid.

#### Verwendung anderer Katalysatoren

Bei allen bisher bekannt gewordenen Isocyanidreaktionen, die eines Lewisäure-Katalysators bedürfen, wurden Bortrifluorid oder Aluminiumchlorid verwendet. Mit anderen Lewisäuren, wie z. B. Titan(IV)-chlorid, Zirkon(IV)-chlorid und Gallium-(III)-chlorid läßt sich zwar auch noch eine Katalyse erreichen, die Ausbeuten sind jedoch wesentlich geringer.

Auch Phosphoroxychlorid ist noch katalytisch wirksam. Bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit 1-Isocyan-naphthalin wurde neben dem *Passerini*-Produkt<sup>13)</sup> **19** die Verbindung **20** in geringer Ausbeute isoliert. Mit BF<sub>3</sub>-Ätherat wird dagegen in 45proz. Ausbeute ein 3*H*-Indol isoliert<sup>4)</sup>.



Ich danke Prof. E. Müller für großzügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe sowie Fräulein U. Sautter für geschickte Mitarbeit.

<sup>12)</sup> Unter Einbeziehung des Katalysators könnte man von einer Vierkomponentenreaktion sprechen.

<sup>13)</sup> I. Hagedorn und U. Eholzer, Chem. Ber. **98**, 936 (1965).

## Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte sind unkorrigiert, Massenspektren wurden mit dem Instrument MS-9 (AEI, Manchester) am direkten Einlaßsystem bei einer Elektronenenergie von 70 eV und einer Ionenquellen-Temperatur von ca. 180–220° aufgenommen, NMR-Spektren bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard. Arylisocyanide wurden aus entsprechenden Formaniliden durch Wasserabspaltung hergestellt<sup>14)</sup>.

*Cyclohexen-(1)-yl-glyoxylsäure-1-[2.6-dimethyl-anilid]-2-[2.6-dimethyl-anil]* (5): Zu einer Lösung aus 2.6 g *Cyclohexanon* und 4.0 g *2.6-Dimethyl-phenylisocyanid* in 20 ccm absol. Äther werden bei 0° unter Rühren innerhalb von 30 Min. 4 ccm *BF<sub>3</sub>-Ätherat* in 20 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird so lange gerührt, bis der Isocyanidgeruch verschwunden ist (ca. 2 Stdn.). Man versetzt mit je 50 ccm Benzol und gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt am Rotationsverdampfer ein. Das zurückbleibende Öl<sup>15)</sup> wird an 200 g Kieselgel (Woelm, Akt.-Stufe II) mit Petroläther/Benzol-Gemischen steigender Polarität chromatographiert; Ausb. 1.2 g (22%); Schmp. 164–165° (aus Aceton/Petroläther).

UV (in 95proz. Äthanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 238 (4.4), 334 nm (2.7).

IR (in KBr): 3350 (NH), 1655 (Amid I), 1615, 1590, 1490/cm.

Massenspektrum: *m/e* (% rel. Int.) = 360 (46, M<sup>+</sup>), 240 (100), 212 (23).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (360.5) Ber. C 79.96 H 7.83 N 7.77 Gef. C 79.80 H 7.64 N 7.89

Analog wurden hergestellt:

*Cyclohexen-(1)-yl-glyoxylsäure-1-[2.6-diäthyl-anilid]-2-[2.6-diäthyl-anil]* (6): Aus 3.0 g *Cyclohexanon* und 4 g *2.6-Diäthyl-phenylisocyanid*; Ausb. 1.1 g (21%<sup>8)</sup>); Schmp. 65–66° (aus Petroläther).

UV (in 95proz. Äthanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 242 (4.3), 337 nm (2.7).

IR (in KBr): 3350 (NH), 1650 (Amid I), 1615, 1590, 1480/cm.

Massenspektrum: *m/e* (% rel. Int.) = 416 (25, M<sup>+</sup>), 268 (25), 240 (100), 144 (43), 77 (30).

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O (416.6) Ber. C 80.72 H 8.71 N 6.73 Gef. C 80.50 H 8.99 N 6.52

*2-[2.6-Dimethyl-phenylimino]-3.4-dimethyl-penten-(3)-säure-[2.6-dimethyl-anilid]* (7): Aus 6.0 g *Methylisopropylketon* und 4.0 g *2.6-Dimethyl-phenylisocyanid*; nach dem Eindampfen kristallisiert 1 g von 7; der Rest wurde chromatographiert, wobei weitere 1.65 g resultierten; Ausb. 2.65 g (50%<sup>8)</sup>); Schmp. 128–129° (aus wenig Petroläther).

UV (in 95proz. Äthanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 264 nm (4.2).

IR (in KBr): 3380 (NH), 1690 (Amid I), 1595, 1485, 1470/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  7.67 (2 CH<sub>3</sub>, s), 7.80 (2 CH<sub>3</sub>, s), 8.68 (2 CH<sub>3</sub>, s), 8.80 (1 CH<sub>3</sub>, s).

Massenspektrum: *m/e* (% rel. Int.) = 348 (16, M<sup>+</sup>), 333 (11), 200 (100), 105 (21), 77 (20).

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (348.5) Ber. C 79.27 H 8.10 N 8.04 Gef. C 79.19 H 8.13 N 8.18

*5-Methoxy-3.3-diäthyl-3H-indol-carbonsäure-(2)-[4-methoxy-anilid]* (11) und *2-[4-Methoxy-phenylimino]-3-äthyl-penten-(3)-säure-[4-methoxy-anilid]* (12): Aus 10.0 g frisch dest. *Diäthylketon* und 4.0 g *4-Methoxy-phenylisocyanid*; die Chromatographie liefert zuerst gelbe Kristalle von 11; Ausb. 1.2 g (23%<sup>8)</sup>); Schmp. 118–119° (aus Benzol/Petroläther).

IR (in KBr): 3300 (NH), 1660 (Amid I), 1515–1530/cm (Amid II).

NMR: vgl. I. c.<sup>1)</sup>.

<sup>14)</sup> I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Angew. Chem.* **77**, 492 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 472 (1965).

<sup>15)</sup> Häufig kristallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes bereits beim Stehenlassen aus.

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 352 (25,  $M^+$ ), 247 (12), 203 (100), 189 (44), 188 (78), 186 (44), 97 (19).

Anschließend wird **12** von der Säule eluiert; farblose Kristalle; Ausb. 0.2 g (4%); Schmp. 157–158° (aus Benzol).

IR (in KBr): 3340 (NH), 1665 (Amid I), 1590, 1510/cm.

NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  4.26 (NH, s), 5.46 (olefin. CH, q,  $J = 7$  Hz), 6.18 und 6.20 (2  $CH_3O$ , 2 s), 8.76 ( $CH_3$ , d,  $J = 7$  Hz); Äthylgruppe:  $\tau$  9.05 ( $CH_3$ , t,  $J = 7$  Hz), 7.80 ( $CH_2$ , 8 Linien im Abstand von 4 Hz).

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 352 (66,  $M^+$ ), 337 (11), 323 (100), 230 (29), 202 (36), 191 (18), 176 (17), 148 (17).

$C_{21}H_{24}N_2O_3$  (352.4) Ber. C 71.57 H 6.86 N 7.95

Gef. für **11**: C 71.60 H 7.15 N 7.76

Gef. für **12**: C 71.76 H 7.06 N 7.91

*5-Methoxy-3,3-dibenzyl-3H-indol-carbonsäure-(2)-[4-methoxy-anilid]* (**13**) und *2-[4-Methoxy-phenylimino]-4-phenyl-3-benzyl-buten-(3)-säure-[4-methoxy-anilid]* (**14**): Aus 2.0 g *Dibenzylketon* und 3.0 g *4-Methoxy-phenylisocyanid*; die Chromatographie liefert zunächst 0.75 g (14%) gelbe Kristalle von **13**; Schmp. 190–191° (aus Äthylacetat).

IR (in KBr): 3350 (NH), 1670 (Amid I), 1590, 1530/cm.

NMR: l. c.<sup>1)</sup>

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 476 (37,  $M^+$ ), 399 (5), 385 (6), 328 (27), 327 (100), 262 (13), 250 (8), 236 (15).

Anschließend werden 0.12 g (2%) **14** eluiert; Schmp. 188–189° (aus Äthylacetat).

IR (in KBr): 3300 (NH), 1680 und 1510/cm (Amid I und II).

NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  4.78 (olefin. CH, s), 6.25 und 6.3 ( $CH_2$ , Aufspaltung vermutlich durch magnetische Nichtäquivalenz der beiden Kerne; die Seitenbanden sind wegen zu geringer Löslichkeit der Substanz nicht sichtbar).

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 476 (45,  $M^+$ ), 400 (5), 386 (30), 385 (100), 326 (12), 210 (12), 178 (35), 108 (22), 105 (26), 91 (28).

$C_{31}H_{28}N_2O_3$  (476.6) Ber. C 78.13 H 5.92 N 5.88

Gef. für **13**: C 77.96 H 6.02 N 5.78

Gef. für **14**: C 77.86 H 6.08 N 5.62

*5-Methoxy-3-methyl-3-äthyl-3H-indol-carbonsäure-(2)-[4-methoxy-anilid]* (**15**) und *2-[4-Methoxy-phenylimino]-3-methyl-penten-(3)-säure-[4-methoxy-anilid]* (**16**): Aus 20 g frisch dest. *Methyläthylketon*<sup>16)</sup>, 15 g *4-Methoxy-phenylisocyanid* und 6 ccm *BF<sub>3</sub>-Ätherat*; die Chromatographie liefert zuerst 5 g (26%) gelbe Kristalle von **15**; Schmp. 104–105° (aus Benzol/Petroläther).

IR (in KBr): 3280 (NH), 1660, 1610, 1600, 1515–1560/cm.

NMR: l. c.<sup>1)</sup>

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 338 (11,  $M^+$ ), 207 (33), 190 (15), 189 (100), 174 (70), 149 (21), 123 (65), 122 (89), 108 (45), 95 (20).

Anschließend werden 0.65 g (3.5%) **16** eluiert; Schmp. 201–202° (aus Äthylacetat).

IR (in KBr): 3300 (NH), 1665 und 1510/cm (Amid I und II).

NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  5.55 (olefin. CH, q,  $J = 7$  Hz), 6.15 und 6.18 (2  $CH_3O$ , 2 s), 8.22 ( $CH_3$ , d,  $J = 1$  Hz, durch long range-Kopplung mit dem olefin. CH), 8.75 ( $CH_3$ , d,  $J_{gem} = 7$  Hz).

<sup>16)</sup> Das Keton muß frei von Wasser und Alkoholen sein.

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 338 (100,  $M^+$ ), 323 (57), 216 (75), 188 (96), 177 (76), 148 (51), 134 (42), 92 (35), 77 (40).

$C_{20}H_{22}N_2O_3$  (338.4) Ber. C 70.98 H 6.55 N 8.28

Gef. für **15**: C 70.87 H 6.75 N 8.19

Gef. für **16**: C 70.92 H 6.84 N 8.66

4.6-Dimethyl-3.3-pentamethylen-3H-indol-carbonsäure-(2)-[3.5-dimethyl-anilid] (**17**) und 4.6-Dimethyl-3.3-pentamethylen-3H-indol-carbonsäure-(2)-tert.-butylamid (**18**): Zu 3.5 g Cyclohexanon, 3.2 g (25 mMol) 3.5-Dimethyl-phenylisocyanid und 2.1 g (25 mMol) tert.-Butylisocyanid in 20 ccm absol. Äther werden bei 0° unter Rühren 4 ccm  $BF_3$ -Ätherat in 20 ccm absol. Äther getropft. Aufarbeitung wie oben und Säulenchromatographie liefern zuerst gelbe Kristalle von **17**; Ausb. 1.2 g (3.3 mMol); Schmp. 155–156° (aus Petroläther/Benzol).

UV (in 95proz. Äthanol):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 280 nm (4.1).

IR (in KBr): 3390 (NH), 1685 und 1535/cm (Amid I und II).

NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  7.66 (2  $CH_3$ , s), 7.61 ( $CH_3$ , s), 7.44 ( $CH_3$ , s).

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 360 (80,  $M^+$ ), 345 (10), 331 (15), 317 (35), 306 (20), 213 (95), 212 (100), 198 (37), 184 (35), 158 (62).

$C_{24}H_{28}N_2O$  (360.5) Ber. C 79.96 H 7.83 N 7.77 Gef. C 79.94 H 8.08 N 7.45

Danach werden 0.4 g (1 mMol) **18** eluiert; farblose Kristalle; Schmp. 158–159° (aus Benzol/Petroläther).

UV (in 96proz. Äthanol):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 277 nm (3.8).

IR (in KBr): 3250 (NH), 1665 und 1550/cm (Amid I und II).

NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.52 (9H, s), 7.68 ( $CH_3$ , s), 7.50 ( $CH_3$ , s), 2.72 (2 arom. H, s).

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 312 (67,  $M^+$ ), 297 (40), 283 (38), 241 (14), 227 (31), 213 (50), 212 (100), 184 (19), 158 (24).

$C_{20}H_{28}N_2O$  (312.4) Ber. C 76.88 H 9.03 N 8.97 Gef. C 77.13 H 8.86 N 8.87

1-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-[ $\alpha$ -naphthylamid] (**19**) und Cyclohexen-(1)-yl-glyoxylsäure-[ $\alpha$ -naphthylamid] (**20**): Zu 2.0 g Cyclohexanon und 2.5 g 1-Isocyan-naphthalin in 10 ccm absol. Äther werden bei 0° unter Rühren 3 ccm  $POCl_3$  in 10 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird wie bei **5** aufgearbeitet. Säulenchromatographie liefert zunächst 0.25 g **20**; Schmp. 115–116° (aus Petroläther/Benzol).

UV (in 95proz. Äthanol):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 285 (3.9), 222 (5.0), Schulter bei 245 nm.

IR (in KBr): 3270 (NH), 1666 (CO), 1640 und 1540/cm (Amid I und II).

NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\tau$  1.8–2.2 (7 arom. + 1 olefin. H, m), 7.6 (4 H, m), 8.3 (4 H, m).

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 279 (64,  $M^+$ ), 251 (5), 201 (5), 169 (11), 143 (20), 109 (100), 81 (40), 79 (11).

$C_{18}H_{17}NO_2$  (279.3) Ber. C 77.39 H 6.13 N 5.01 Gef. C 77.12 H 6.36 N 4.65

Anschließend werden 0.4 g **19** eluiert; Schmp. 198–199° (aus Äthylacetat/Petroläther).

IR (in KBr): 3380 und 3300 (OH, NH), 1645 und 1490/cm (Amid I und II).

Massenspektrum:  $m/e$  (% rel. Int.) = 269 (28,  $M^+$ ), 171 (13), 143 (100), 115 (12), 99 (20), 81 (13).

$C_{17}H_{19}NO_2$  (269.3) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20 Gef. C 75.58 H 7.21 N 5.10