

Franz Alfred Neugebauer und Monika Jenne

Die Methylierung 1.5-ungleich substituierter Formazane

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Eingegangen am 31. März 1969)

■

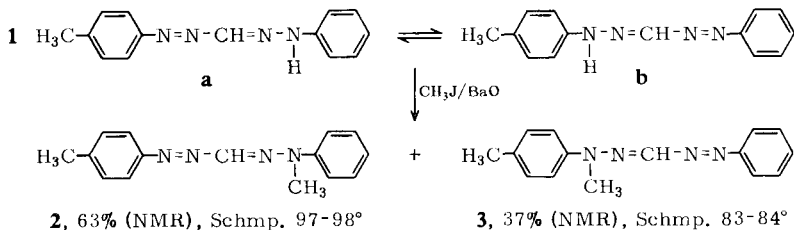
Die Methylierung des 1-Phenyl-5-*p*-tolyl-formazans (**1**) führt zu zwei isomeren *N*-Methyl-derivaten (**2** und **3**). 3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-formazan (**4**) bzw. 1.3-Diphenyl-5-diphenylcarbamoyl-formazan (**7**) ergeben unter gleichen Bedingungen nur *ein* *N*-Methyl-derivat (**5** bzw. **8**).

■

Die Methylierung 1.5-ungleich substituierter Formazane kann zwei verschiedene *N*-Methyl-formazane ergeben. Bisher wurden nur in zwei Fällen isomere Derivate bei Umsetzungen 1.5-ungleich substituierter Formazane gefunden. *Pechmann*¹⁾ lieferte den Beweis für die Tautomerie der Formazane, als er bei der Acetylierung von 1-Phenyl-5-*p*-tolyl-formazan zwei verschiedene *N*-Acetyl-derivate isolierte. Die Methylierung von 3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-formazan soll ebenfalls zwei verschiedene *N*-Methyl-derivate ergeben²⁾. Wir erhalten aber in diesem Fall andere Ergebnisse. Wegen der leichten Cyclisierung der *N*-Methyl-formazane zu den Verdazylen muß man sich auf Formazane beschränken, die stabile *N*-Methyl-derivate liefern. Das sind Formazane, die entweder nur an den Stickstoffatomen substituiert sind (Formazylwasserstoffe) oder einen starken Elektronenakzeptor am Stickstoff besitzen. Wir untersuchten drei Formazane.

1-Phenyl-5-*p*-tolyl-formazan (**1**)

Dieses gelbe *trans-anti*-Formazan, das auch *Pechmann*¹⁾ verwendete, wird mit Methyljodid und Bariumoxid in Dimethylformamid glatt methyliert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren und Chromatographieren lassen sich zwei verschiedene orangegelbe *N*-Methyl-derivate, 5-Methyl-5-phenyl-1-*p*-tolyl- (**2**) und 5-Methyl-1-phenyl-5-*p*-tolyl-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (**3**), isolieren.



Die Konstitution von **2** und **3** ist durch reduktiven Abbau (Hydrierung) und anschließende Acetylierung der Reaktionsprodukte gesichert: **2** führt zu *N*-Methyl-

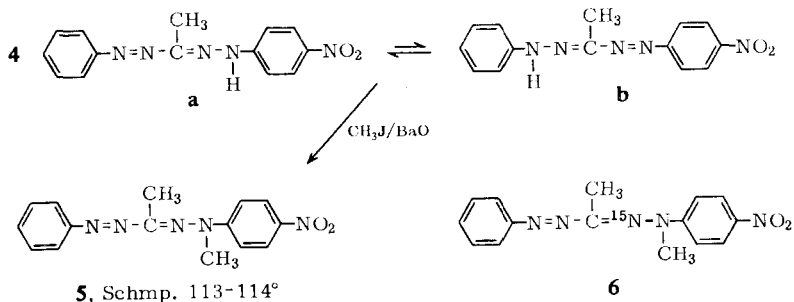
¹⁾ H. v. *Pechmann* und P. *Runge*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1693 (1894).

²⁾ M. *Ragno* und A. *Bellomo*, Gazz. chim. ital. **78**, 45 (1948).

acetanilid und Essigsäure-*p*-toluidid, **3** liefert Acetanilid und *N*-Methyl-essigsäure-*p*-toluidid. Der Misch-Schmelzpunkt von **2** und **3** ergibt eine deutliche Depression. Die Isomeren **2** und **3** zeigen in den UV- und IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede. Deutlich unterscheidbar sind sie im NMR-Spektrum. Die C—CH₃-Protonenresonanz (CDCl₃) von **2** liegt bei δ 2.37 ppm, die von **3** bei 2.30 ppm. Mit Hilfe dieser Resonanz wurde das Isomerenverhältnis in der Reaktionsmischung bestimmt.

3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-formazan (**4**)

Dieses Formazan liegt, wie die IR- und UV-Spektren zeigen, im Festzustand und in Lösung als gelbes *trans-anti*-Formazan vor: $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3330/cm³, λ_{max} = 408 m μ in Benzol bzw. 415 m μ in Äthanol (für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ist eine inverse Abhängigkeit von der Solvenspolarität zu erwarten). Die Methylierung von **4** mit Methyljodid und Bariumoxid in Dimethylformamid ergibt nur *ein* orange-farbenes *N*-Methylderivat, das 3,5-Dimethyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (**5**) vom Schmp. 113—114°.



Die Spaltung von **5** mit Zink und 2 *n* H₂SO₄ und anschließende Acetylierung der Reaktionsprodukte liefert *N*-Phenyl-*N'*-acetyl-hydrazin, *N*-Methyl-*N'*-[4-nitro-phenyl]-*N'*-acetyl-hydrazin und *N*-Methyl-*N,N,N'*-triacetyl-1.4-phenylendiamin. Die beiden letzteren Verbindungen wurden auf unabhängigen Wegen synthetisiert und identifiziert. Einen zusätzlichen unabhängigen Strukturbeweis für **5** liefert die Methylierung von ¹⁵N-markiertem **4**, das durch Umsetzung von Na¹⁵NO₂ + 4-Nitranilin und Acetaldehydphenylhydrazon erhalten wurde. Das IR-Spektrum der ¹⁵N-Methylverbindung **6** zeigt eine deutliche $\nu(\text{C}=\text{}^{15}\text{N})$ -Bande bei 1570/cm, die gegenüber der $\nu(\text{C}=\text{}^{14}\text{N})$ -Bande von **5** um 13/cm langwellig verschoben ist. Die $\nu(\text{N}=\text{}^{15}\text{N})$ - bzw. $\nu(\text{N}=\text{}^{14}\text{N})$ -Valenzschwingung im *trans-anti*-1.2.4.5-Tetraaza-pentadien-(1.3)-System wird um 1400/cm gefunden⁴). In diesem Bereich stimmen die IR-Spektren von **5** und **6** überein.

1.3-Diphenyl-5-diphenylcarbamoyl-formazan (**7**)

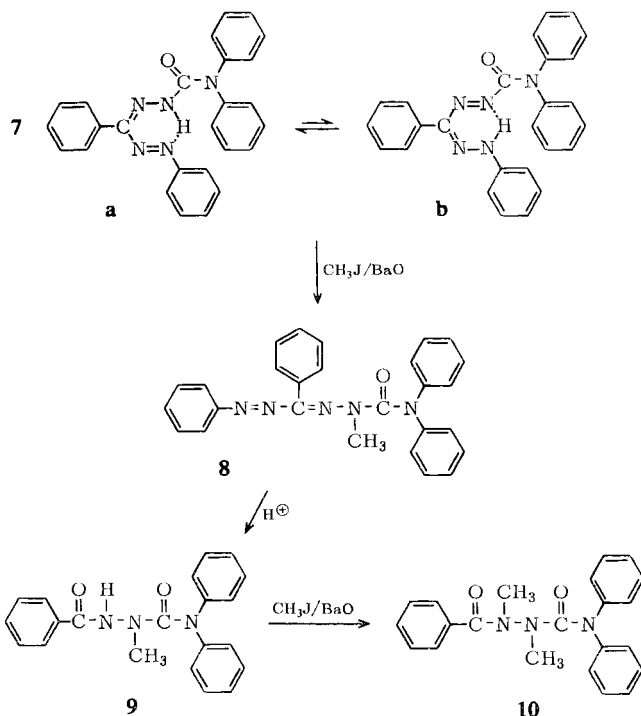
Da im IR-Spektrum von **7** keine $\nu(\text{NH})$ -Bande gefunden wird³), und die UV-Spektren eine inverse Abhängigkeit von der Solvenspolarität (λ_{max} 423 m μ in Benzol,

³) Vgl. W. Otting und F. A. Neugebauer, Z. Naturforsch. **23b**, 1064 (1968).

⁴) W. Otting und F. A. Neugebauer, Chem. Ber. **102**, 2529 (1969).

410 m μ in Äthanol) zeigen, besitzt **7** eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke und gehört zu den *trans-syn*-Formazanen. Die Methylierung von **7** ergibt wie bei **4** nur *ein* orangebraunes *N*-Methylderivat, das 5-Methyl-1.3-diphenyl-5-diphenyl-carbamoyl-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (**8**), Schmp. 126–127°.

Beim Erhitzen in saurer äthanolischer Lösung zerfällt **8** zum Semicarbazid **9** als Hauptprodukt. Dessen Konstitution ergibt sich aus dem NMR-Spektrum in Dimethylsulfoxid- d_6 und aus dem IR-Spektrum: 15 aromatische Protonen bei δ 6.9 bis 7.5 ppm, 3 CH $_3$ -Protonen bei 3.05 ppm und 1 austauschbares NH-Proton bei 10.08 ppm; ν (NH)-Bande bei 3265/cm und eine verbreiterte, überlagerte Säureamidbande bei 1660/cm. **9** läßt sich leicht zu **10** methylieren, das ebenfalls durch Methylierung von 4.4-Diphenyl-1-benzoyl-semicarbazid erhalten wurde. Die Konstitution von **9** sichert die Lage der Methylgruppe in **8**.



Diese drei Beispiele zeigen deutlich, daß das Isomerenverhältnis der *N*-Methylformazane bei der Methylierung 1.5-ungleich substituierter Formazane erwartungsgemäß stark von der Elektronenakzeptoreigenschaft der Stickstoffsubstituenten im Formazan abhängt. Wenn sich die Stickstoffsubstituenten in dieser Eigenschaft nur geringfügig unterscheiden, sind, wie das Beispiel **1** \rightarrow **2** + **3** zeigt, zwei verschiedene *N*-Methylderivate zu erwarten. Aus den Methylierungsergebnissen kann man mit Vorbehalt auf die Lage der Tautomeriegleichgewichte von **1**, **4** und **7** schließen. Unsere Ergebnisse machen wahrscheinlich, daß das Gleichgewicht bei **4** und **7** praktisch ganz auf der Seite von **4a** und **7a** liegt. Diese Aussage entspricht den Ergebnissen einer

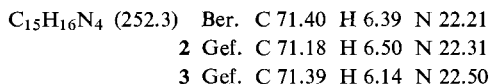
NMR-Untersuchung an ^{15}N -markierten *trans-syn*-Formazanen⁵⁾, nach der das mit **4** vergleichbare 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-formazan nahezu vollständig als *trans-syn*-1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) vorliegt.

Herrn Professor Dr. *Th. Wieland* danken wir für die Förderung unserer Arbeit. Herrn Dr. *W. Otting* sind wir für IR-spektroskopische Messungen, Fräulein *G. Taigel* für die Aufnahme der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den Geräten Cary 14, Perkin-Elmer 621 und Varian HA-100 aufgenommen.

5-Methyl-5-phenyl-1-p-tolyl-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (**2**) und *5-Methyl-1-phenyl-5-p-tolyl-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3)* (**3**): 3.0 g *1-Phenyl-5-p-tolyl-formazan* (**1**) in 50 ccm DMF⁶⁾ + 10 g *BaO* + 1.0 g *Ba(OH)₂·8H₂O* + 5 ccm *Methyljodid* rührte man 3 Stdn., bis das rote Anion von **1** in DMF + Natronlauge nicht mehr nachweisbar war. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Benzol verteilt, die Benzolphase 4 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. (Badtemp. <35°) abgedampft und der ölige Rückstand mit Benzol nachgedampft. Das Öl (NMR: 63% **2** und 37% **3**) nahmen wir in 30 ccm warmem Äthanol auf, ließen die Lösung einen Tag bei Raumtemp. stehen, saugten das gelbe Kristallisat ab (1.9 g, Schmp. 68–82°) und dampften das Filtrat i. Vak. ein (R). Das gelbe Kristallisat ergab nach 4maligem Umkristallisieren aus Äthanol 700 mg isomerenfreies **2** vom Schmp. 97–98°. Der Filtratrückstand R wurde mit Cyclohexan/Benzol (1:1) über Al_2O_3 (Brockmann, durch Stehenlassen an der Luft inaktiviert) chromatographiert (Säulenlänge ca. 1 m, Durchmesser 2.5 cm). Das Isomere **3** reichert sich an der Front der gelben Zone an. Der Abdampfrückstand der gelben 10-ccm-Fractionen 5, 6, 7, 8, 9 kristallisierte und lieferte aus Äthanol 350 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 78–81°. Zweimal aus Äthanol umkristallisiert: 160 mg isomerenfreies **3**, Schmp. 83–84°. Der Misch-Schmp. von **2** und **3** liegt deutlich tiefer bei 60–68°.



UV (Dioxan): **2**: λ_{max} 408 m μ (log ϵ 4.52), 295 (3.85), 259 (4.20); **3**: 412 (4.48), 295s (3.90), 259 (4.21).

Abbau von 2 durch Hydrierung: 400 mg **2** in 100 ccm Äthanol + 200 mg 5proz. *Pd/BaSO₄*⁷⁾ wurden bis zur Entfärbung hydriert, 50 ccm 2*n* H_2SO_4 zugesetzt und die Mischung 3 Stdn. bei 20° stehengelassen. Die abfiltrierte Lösung wurde 3 mal mit Äther extrahiert, dann die Wasserphase mit 60 ccm 2*n* NaOH alkalisch gemacht und wiederum 3 mal mit Äther extrahiert. Diese vereinigten Ätherauszüge dampften wir i. Vak. ab, lösten den Rückstand in 2 ccm *Acetanhydrid* und ließen 10 Stdn. stehen. Dann wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand bei 10^{-3} Torr im Kugelrohr destilliert. Die 1. Fraktion, Siedebereich 50–60°, lieferte aus Ligroin 60 mg farblose Kristalle vom Schmp. 98–100°, identisch mit *N-Methyl-acetanilid*. Die 2. Fraktion, Bereich 90–110°, ergab aus Methanol 40 mg farblose Kristalle vom Schmp. 147–149°, identisch mit *Essigsäure-p-toluidid*.

⁵⁾ *P. B. Fischer, B. L. Kaul und H. Zollinger, Helv. chim. Acta* **51**, 1449 (1968).

⁶⁾ DMF = Dimethylformamid.

⁷⁾ *R. Kuhn und I. Butula, Liebigs Ann. Chem.* **780**, 65 (1968).

Abbau von 3 durch Hydrierung: 100 mg **3** in 20 ccm Äthanol + 100 mg 5proz. Pd/BaSO₄⁷⁾, 10 ccm 2*n* H₂SO₄, 15 ccm 2*n* NaOH, 0,5 ccm Acetanhydrid wurden wie vorstehend umgesetzt. Die Destillation im Kugelrohr bei 10⁻³ Torr ergab 2 Fraktionen. Die 1. Fraktion, Siedebereich 50–60°, lieferte aus Hexan 10 mg farblose Kristalle, Schmp. 76–78° (*N*-Methyl-essigsäure-*p*-toluidid: Schmp. 80–81°, Misch-Schmp. 78–80°). Die 2. Fraktion bestand aus ca. 5 mg farblosen Kristallen, Schmp. 106–108° (*Acetanilid*: Schmp. 113–114°, Misch-Schmp. 108 bis 111°).

*3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-[4-¹⁵N]formazan*⁸⁾: 440 mg 4-Nitranilin in 1,5 ccm Wasser + 1,2 ccm konz. Salzsäure wurden bei 0° unter Rühren mit 200 mg Na¹⁵NO₂ (99,5proz., Isomet Co.) diazotiert. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde bei 0° unter Rühren zu der Lösung von 500 mg Acetaldehydphenylhydrizon in 5 ccm DMF + 1,5 ccm Pyridin gegeben. Nach 2 Stdn. trennten wir zwischen Benzol und Wasser auf, extrahierten die Benzolphase 3 mal mit Wasser, dampften i. Vak. ab und chromatographierten den Rückstand mit Benzol über Al₂O₃ (Brockmann). Der Abdampfrückstand der roten Zone lieferte aus Aceton/Methanol 320 mg orangefarbenes [¹⁵-N]Formazan vom Zers.-P. 155–156° (unmarkiertes Formazan⁸⁾ Zers.-P. 154°). — UV (Dioxan): λ_{max} 415 mμ (log ε 4,66), 295 (3,83), 240 (4,07).

3,5-Dimethyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (5): 10,0 g 3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-formazan (**4**)⁸⁾ in 150 ccm DMF + 12 g pulv. BaO + 1,2 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O + 15 ccm Methyljodid wurden 2 Stdn. gerührt, bis das leuchtend blaue Anion des Ausgangsmaterials in DMF + Natronlauge nicht mehr nachweisbar war. Die Mischung wurde in Benzol aufgenommen, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Aceton/Methanol 7,6 g orangerote Stäbchen vom Schmp. 113–114°.

C₁₅H₁₅N₅O₂ (297,3) Ber. C 60,59 H 5,09 N 23,56 Gef. C 60,34 H 4,87 N 23,65

UV (Dioxan): λ_{max} 435 mμ (log ε 4,36), 358 (4,03), 298 (4,08), 230 (4,18).

3,5-Dimethyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-[4-¹⁵N]-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (6): 220 mg 3-Methyl-1-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-[4-¹⁵N]formazan in 10 ccm DMF + 500 mg BaO + 50 mg Ba(OH)₂ · 8 H₂O + 0,5 ccm Methyljodid wurden wie bei **5** umgesetzt: 185 mg **6** vom Schmp. 112–113°.

Spaltung von 5 durch saure Reduktion: Zu 2,0 g feinpulverisiertem **5** + 15 g Zinkstaub in 250 ccm Äthanol wurden unter Rühren bei 20° 400 ccm 10proz. Schwefelsäure getropft. Danach wurde 3 Stdn. weitergerührt und dann 5 Min. auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierten wir ab und extrahierten das Filtrat 10 mal mit Äther (Ätherphasen *a*, Wasserphase *b*).

Die vereinigten Ätherauszüge *a* wurden mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl + 5 ccm Acetanhydrid wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, die Reaktionsmischung i. Vak. abgedampft und der Rückstand bei 10⁻³ Torr im Kugelrohr destilliert. Die erste Fraktion bei 100–120° lieferte aus Methanol/Äther 20 mg farblose Stäbchen, Schmp. 127–129°, identisch mit *N*-Phenyl-*N'*-acetyl-hydrazin. Die 2. Fraktion bei 120–140° ergab aus Methanol/Äther 30 mg hellgelbe Nadeln, Schmp. 170–171°, identisch mit auf anderem Weg synthetisiertem *N*-Methyl-*N*-[4-nitro-phenyl]-*N'*-acetyl-hydrazin.

Die Wasserphase *b* wurde zuerst mit konz. Ammoniak, dann mit 2*n* NaOH stark alkalisch gemacht und wiederum 10 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde mit 5 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, die Reaktionsmischung i. Vak. abgedampft, der Rück-

⁸⁾ Vgl. E. Bamberger und O. Billeter, Helv. chim. Acta **14**, 219 (1931).

stand mit Äthanol/Äther behandelt, die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und bei $120^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert: 39 mg farblose Substanz, Schmp. $163-165^{\circ}$, identisch mit auf anderem Weg erhaltenem *N-Methyl-N,N',N'-triacetyl-1.4-phenylendiamin*.

N-Methyl-N-[4-nitro-phenyl]-N'-acetyl-hydrazin: 334 mg *N-Methyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin* + 5 ccm *Eisessig* + 204 mg *Acetanhydrid* wurden 10 Min. unter Rückfluß erhitzt und i. Vak. abgedampft. Aus Äthanol/Benzin 300 mg hellgelbe Nadeln, Schmp. $171-173^{\circ}$.

$C_9H_{11}N_3O_3$ (209.2) Ber. C 51.67 H 5.30 N 20.09 Gef. C 51.46 H 5.27 N 20.29

N-Methyl-N,N',N'-triacetyl-1.4-phenylendiamin: 10 g *N-Nitroso-N-methyl-anilin* in 30 ccm Äther wurden mit 50 ccm bei 0° mit *Chlorwasserstoff* gesättigtem Äthanol versetzt, 2 Stdn. später der ausgefallene Kristallbrei abgesaugt und mit Äther gewaschen. Dieses Produkt, in 300 ccm Äthanol gelöst, versetzten wir unter Rühren mit 36 g *Zinn(II)-chlorid* in 40 ccm konz. Salzsäure, machten dann die Reaktionsmischung unter Eiskühlung mit 2n NaOH alkalisch und extrahierten 3 mal mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge wurden 2 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand in 30 ccm *Acetanhydrid* 1 Sde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand bei 10^{-3} Torr destilliert. Die Fraktion $120-140^{\circ}$, 2.1 g, lieferte aus Essigester farblose Prismen, Schmp. $166-168^{\circ}$.

$C_{13}H_{16}N_2O_3$ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.62 H 6.29 N 11.43

5-Methyl-1.3-diphenyl-5-diphenylcarbamoyl-1.2.4.5-tetraaza-pentadien-(1.3) (8): 5.0 g *1.3-Diphenyl-5-diphenylcarbamoyl-formazan* (7)⁹ in 150 ccm DMF + 10 g pulv. BaO + 1.0 g Ba(OH)₂·8H₂O + 10 ccm *Methyljodid* wurden ca. 3 Stdn. gerührt, bis das Anion des Ausgangsmaterials in DMF + Natronlauge nicht mehr nachweisbar war. Dann wurde zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 3.4 g orangebraune Kristalle, Zers.-P. $126-127^{\circ}$.

$C_{27}H_{23}N_5O$ (433.5) Ber. C 74.80 H 5.35 N 16.16 Gef. C 75.00 H 5.51 N 16.02

UV (Dioxan): λ_{max} 364 m μ (log ϵ 4.1), 250 (4.34).

Saure Spaltung von 8: 500 mg 8 wurden in 50 ccm heißem Äthanol und 15 ccm 2n H₂SO₄ ca. 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt lieferte aus Äthanol 340 mg farbloses *2-Methyl-4.4-diphenyl-1-benzoyl-semicarbazid* (9) vom Schmp. $202-203^{\circ}$.

$C_{21}H_{19}N_3O_2$ (345.4) Ber. C 73.02 H 5.55 N 12.17 Gef. C 72.87 H 5.61 N 12.39

1.2-Dimethyl-4.4-diphenyl-1-benzoyl-semicarbazid (10)

a) 200 mg 9 in 25 ccm DMF + 3.0 g pulv. BaO + 300 mg Ba(OH)₂·8H₂O + 2 ccm *Methyljodid* wurden 7 Stdn. gerührt, zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Äthanol/Benzin 170 mg farblose Nadeln (10) vom Schmp. $117-118^{\circ}$.

b) 300 mg *4.4-Diphenyl-1-benzoyl-semicarbazid* in 25 ccm DMF + 5.0 g pulv. BaO + 500 mg Ba(OH)₂·8H₂O + 5 ccm *Methyljodid* wurden 16 Stdn. gerührt und wie bei a) aufgearbeitet: 280 mg 10 vom Schmp. $117-118^{\circ}$.

$C_{22}H_{21}N_3O_2$ (359.4) Ber. C 73.51 H 5.89 N 11.69 Gef. C 73.33 H 5.88 N 11.89

4.4-Diphenyl-1-benzoyl-semicarbazid: 400 mg *4.4-Diphenyl-semicarbazid* in 25 ccm Äthanol + 1 ccm *Pyridin* + 300 mg *Benzoylchlorid* standen 1 Tag bei 20° . Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt lieferte aus Äthanol 380 mg farblose Kristalle vom Schmp. $140-141^{\circ}$.

$C_{20}H_{17}N_3O_2$ (331.4) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.68 Gef. C 72.36 H 5.17 N 12.90

⁹) W. Ried und H. Hillenbrand, Liebigs Ann. Chem. 581, 44 (1953).