

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 3

S. 727—1054

Reaktionen von Diazoalkanen mit α -Diketonen und Chinonen, XXI⁴⁾

Umsetzungen von Diazoalkanen mit 2,6-Dichlor-*p*-benzochinon

Bernd Eistert*, Jürgen Riedinger¹⁾, Günter Küffner²⁾ und Wolfgang Lazik³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 6. November 1972

Bei der Einwirkung von Diazomethan und -äthan auf 2,6-Dichlor-*p*-benzochinon (**9**) erfolgt Addition je einer Diazoalkan-Molekel an die beiden C=C-Doppelbindungen, Epoxidierung einer C=O-Gruppe und *N*-Alkylierung zu **7** bzw. **11**, wobei die Chlor enthaltenden Zwischenprodukte **5**, **6** bzw. **10** isoliert werden können. Mit Diazoessigester reagiert **9** unter Bildung des Epoxids **15**, wobei **13** und **14** als Zwischenprodukte angenommen werden. Oxidierende Hydrolyse (mit Salpetersäure) baut das Epoxid **15** zur Dicarbonsäure **12** ab, die durch Diazomethan zum Diester **8** methyliert wird. Letzterer ist erwartungsgemäß nicht identisch mit dem aus 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon (**1**) und Diazoessigester über die Zwischenprodukte **2c** → **3d** erhältlichen Diester **4e**.

Reactions of Quinones and α -Dicarbonyl Compounds with Diazoalkanes, XXI⁴⁾

Reaction of Diazoalkanes with 2,6-Dichloro-*p*-benzoquinone

In the reaction of diazomethane and -ethane with 2,6-dichloro-*p*-benzoquinone (**9**) two diazoalkane molecules are added to the two C=C groups, one of the CO groups is epoxidized, and both NH groups are alkylated to form **7** (or **11**). The intermediate products **5** and **6** (or **10**) can be isolated. Diazoacetate reacts with **9** to yield the epoxide **15**; **13** and **14** are assumed to be intermediates. Oxidative hydrolysis (with nitric acid) of **15** gives the dicarboxylic acid **12**, which can be methylated with diazomethane to form the tetramethyl derivative **8**. As expected, the latter is not identical with the isomer **4e**, which is obtained from 2,5-dichloro-*p*-benzoquinone (**1**) and diazoacetate *via* the intermediate products **2c** → **3d**.

Bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon (**1**) wird rasch und in hoher Ausbeute ein sehr stabiles, chlor-freies Benzodipyrzolphinon **3a** gebildet⁴⁾. Diese durch „kreuz-symmetrische“ Addition (Symme-

¹⁾ J. Riedinger, Teile der Dissertation, Univ. Saarbrücken 1968.

²⁾ S. Küffner, Teile der Dissertation, Univ. Saarbrücken 1969.

³⁾ W. Lazik, Teil der geplanten Dissertation.

⁴⁾ XX. Mitteil.: B. Eistert, Kl. Pflieger und P. Donath, Chem. Ber. **105**, 3915 (1972).

trie S_2) entstandene Verbindung erwies sich als identisch mit einem Produkt, welches erstmals v. Pechmann⁵⁾ unrein und in mäßigen Ausbeuten aus unsubstituiertem *p*-Benzochinon und Diazomethan erhalten hatte. Die Versuche wurden auch auf Diazoäthan und -essigester ausgedehnt.

Wir berichten im folgenden über Umsetzungen der genannten Diazoalkane mit 2,6-Dichlor-*p*-benzochinon (**9**), wobei zunächst nur mit der Bildung isomerer Produkte (Symmetrie C_{2v}) gerechnet wurde, aber auch Einflüsse der beiden flankierenden Cl-Atome auf die Reaktivität der chinoiden CO-Gruppen möglich erschienen.

Eine Suspension des Chinons **9** in Äther entwickelte mit Diazomethanlösung bei -16° sofort lebhaft N_2 . Wegen der Abwesenheit saurer Gruppen kommt hierfür nur eine Reaktion des Diazomethans mit einer CO-Gruppe zum Epoxid **5** in Betracht⁶⁾. Die in ca. 50proz. Ausbeute isolierten Kristalle zersetzen sich beim Erhitzen (Koffler-Bank) bei ca. 106° heftig. Eine sofort vorgenommene Elementaranalyse gab auf die Formel **5** (oder ein Isomeres) stimmende Werte. Mit **5**, das auch aus sterischen Gründen den Vorzug verdient, stehen die spektroskopischen Daten in Einklang: Im IR-Spektrum fand man bei 1735 cm^{-1} eine scharfe, nicht konjugierte CO-Bande, bei 1515 cm^{-1} eine N=N-Bande und bei $870, 890$ und 1030 cm^{-1} Epoxidbanden, dagegen keine NH-Bande. Das in Hexadeuterioaceton bei -40° aufgenommene NMR-Spektrum zeigt bei $\tau 4.7$ das Multiplett der Pyrazolin-Protonen (4H), bei $\tau 7.61$ das Singulett der Epoxid-Methylenprotonen (2H) und bei $\tau 6.62$ das Quartett der Methinprotonen (2H).

Führte man die Umsetzung von **9** mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung unter Zusatz von Methanol bei 0° aus, so erhielt man unter lebhafter N_2 -Entwicklung ein ebenfalls zunächst farbloses Produkt vom Zers.-P. $230-235^\circ$, vermutlich wieder **5**. Beim „Umkristallisieren“ aus Äthanol verwandelte es sich in ein stabileres, aber noch Cl-haltiges Produkt vom Zers.-Bereich $106-138^\circ$, dessen Analyse auf die Formel **6** paßte⁷⁾. Es hatte sich also aus dem Primäraddukt 1 HCl abgespalten und aus einer Pyrazolingroupe unter Methylierung eine *N*-methylierte Pyrazolgruppe gebildet. Das IR-Spektrum von **6** zeigt keine NH-Bande, jedoch bei 1666 cm^{-1} eine konjugierte CO-Bande. Das NMR-Spektrum ($CDCl_3$) enthält bei $\tau 5.95$ das Singulett der Epoxidgruppe (2H) und bei $\tau 6.06$ das NCH_3 -Signal; die Gruppe $\text{>CH}\cdot\text{CH}_2\text{-N=}$ gibt Signale bei $\tau 6.65$ ($J_{AX} 7.6$; $J_{BX} 1.8$ Hz), 5.15 ($J_{AB} 17.5$; $J_{BX} 1.8$ Hz) und 4.66 ($J_{AB} 17.5$; $J_{AX} 7.6$ Hz).

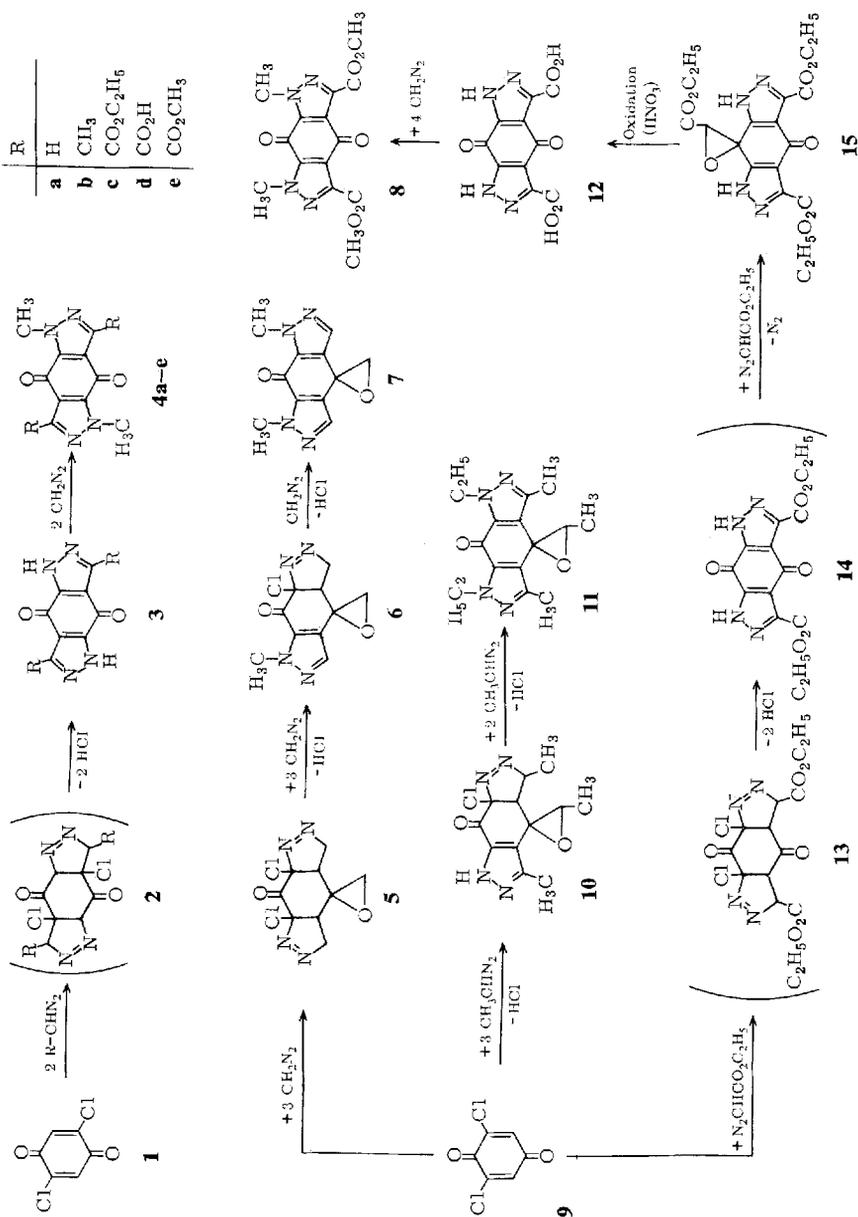
Mit weiterem Diazomethan wird aus **6** erneut HCl abgespalten und der neue Pyrazolring am N zu **7** methyliert. Letzteres erhielten wir auch unmittelbar, als wir die methanolische Lösung von **9** mit einem großen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung einige Tage stehenließen. Das permethylierte Benzodipyrazol **7** zeigt im IR-Spektrum bei 1650 cm^{-1} eine konjugierte CO-Bande, aber keine NH- und keine N=N-Banden.

5) H. von Pechmann und E. Seel, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 2292 (1899).

6) Erste Mitteilungen über Epoxidbildung bei der Umsetzung von Diazoalkanen mit Benzo- und Naphtho-1,4-chinonen s. B. Eistert und G. Bock, Chem. Ber. **92**, 1247 (1959); B. Eistert, H. Fink und A. Müller, ebenda **95**, 2403 (1962).

7) Mitunter enthalten die Präparate Beimengungen der CH_3 -freien Produkte; mit überschüssigem Diazomethan erfolgt bei längerem Stehenlassen Weitermethylierung zu **7**.

Umsetzungen von **9** mit Diazoäthan verliefen ähnlich wie die mit Diazomethan: In absolutem, methanolfreiem Äther reagierte **9** unter lebhafter N_2 -Entwicklung zu einer farblosen, N und Cl enthaltenden Verbindung, deren Analyse die Addition von 2 mol Diazoäthan, die Aufnahme einer CH_3CH -Gruppe und die Abspaltung von 1 HCl erweist. Das IR-Spektrum des neuen Produkts **10** zeigt bei 1630 cm^{-1} eine



konjugierte CO-Bande und bei ca. 2000–3500 cm^{-1} eine breite, chelatisierte NH-Gruppe. Mit einem großen Überschuß ätherischer Diazoäthanlösung unter Zusatz von Methanol oder Äthanol entstand rasch ein Produkt, dessen Analyse die Formel **11** bestätigt. Es zeigt erwartungsgemäß im IR-Spektrum keine NH-Absorption.

Die Umsetzung des 2,6-Dichlor-*p*-benzochinons (**9**) mit *Diazoessigester* verläuft anscheinend anders als die mit Diazomethan und -äthan. Da man bisher keine chlorhaltigen Zwischenprodukte fassen konnte, nehmen wir an, daß sich zunächst rasch das Addukt **13** bildet, das unter Abspaltung von 2 HCl in das Benzodipyrazol **14** übergeht; dann erst erfolgt mit weiterem Diazoessigester unter N_2 -Bildung die Angliederung des Epoxid-Ringes, und zwar an derjenigen Chinon-CO-Gruppe, die *nicht* durch Beteiligung an einer vinylogenen Harnstoff-Mesomerie gegen Addition geschützt ist, also zu **15**. Dieser Weg erscheint auch aus sterischen Gründen wahrscheinlich.

Das IR-Spektrum von **15** zeigt eine (in zwei Spitzen bei 3000 und 3140 cm^{-1} auslaufende) NH-Bande, eine breite CO-Bande mit einer Spitze bei 1720 und einer Schulter bei 1750 cm^{-1} , eine C=N-Bande bei 1560 cm^{-1} und Epoxidbanden bei 870 und 1030 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum (DMSO-d_6) enthält vier Signalgruppen: a) ein Quartett für Äthyl- CH_2 bei τ 5.59 (J_{AB} 7 Hz), b) ein Triplett für Äthyl- CH_3 bei τ 5.58 (J_{AB} 7 Hz), c) ein Singulett des Epoxidprotons bei τ 6.42 und d) schwache Signale der beiden NH-Protonen bei τ 2.96.

Eine chemische Stütze für die Formel **15** wurde durch die Behandlung mit Salpetersäure erbracht, wobei der Epoxidring zur CO-Gruppe oxidiert und die Estergruppen hydrolysiert wurden. Die entstandene Dicarbonsäure **12** zeigt im IR-Spektrum eine OH-Bande bei 3000 cm^{-1} , zwei Carbonylgruppen (Chinon bei 1750 und Carboxyl-CO bei 1690 cm^{-1}), eine C=C-Bande bei 1615 und eine C=N-Bande bei 1560 cm^{-1} .

Versuche zur Decarboxylierung von **12**, wobei das C_{2v} -Isomere der „von Pechmann-Verbindung“ **3a** entstehen sollte, ergaben bisher keine reinen Produkte. Dagegen ließen sich die sauren Gruppen mit Diazomethan zum Tetramethylderivat **8** methylieren. Dieses zeigt im IR-Spektrum drei CO-Gruppen bei 1730, 1710 und 1680 cm^{-1} sowie eine C=N-Bande bei 1540 cm^{-1} .

Zum Vergleich mit dieser „ C_{2v} -symmetrischen“ Verbindung **8** wurde noch das S_2 -symmetrische Isomere **4e** aus 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon (**1**) und Diazoessigester mit nachfolgender Verseifung und Methylierung mit Diazomethan hergestellt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen sowie Herrn Dr. P. Donath für die Kontrolle einiger Versuche.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch* ausgeführt⁸⁾, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-4-Gerät und die NMR-Spektren mit dem Spektrometer Varian 60 A aufgenommen. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

2,6-Dichlor-*p*-benzochinon (9) (Verbessertes Verfahren)⁹⁾: In einem 5-l-Becherglas wurden 1.6 Liter Salpetersäure (d_4 1.36) mit Wasser auf 3 Liter verdünnt. Im Verlauf 1 h trug man unter ständigem Rühren in kleinen Portionen insgesamt 100 g (ca. 0.6 mol) 2,6-Dichlorphenol ein, wobei man dafür sorgte (Eisbad), daß die Temperatur nicht 20° überstieg. Die gelbe Lösung begann Flocken auszuscheiden. Man rührte 12 h bei Raumtemp., saugte dann ab und wusch mit wenig Wasser. Umkristallisieren aus möglichst wenig Eisessig lieferte gelbliche Nadeln eines Additionsprodukts von Essigsäure an das 2,6-Dichlor-4-nitrophenol. Über Nacht auf Filtrierpapier verlor es die Essigsäure, wobei es zu einem gelblichen Pulver zerfiel. Ausb. 80 g (57%), Schmp. 125°.

Das Phenol wurde nach *Adams* und *Looker*¹⁰⁾ mit Natriumdithionit zum 4-Amino-2,6-dichlorphenol reduziert, Ausb. 88%.

88 g (0.5 mol) des Aminophenols wurden in 2.8 Liter Wasser suspendiert. Man fügte unter gutem Rühren 180 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erhitze zum Sieden, bis sich alles gelöst hatte. Nach Abkühlen auf ca. 40° wurde rasch in eine 40° warme Lösung von 140 g Kaliumdichromat in 1600 ml Wasser eingerührt, wobei sofort das gewünschte Chinon **9** auszufallen begann. Man kühlte nach einigen min auf ca. 10°, saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete über Calciumchlorid. Ausb. 60 g (68%) gelbe Kriställchen vom Schmp. 120° (aus Äthanol). Das so hergestellte **9** war für die meisten Zwecke genügend rein. Sehr reine Proben erhielt man durch Sublimieren des trockenen Chinons i. Vak.

Umsetzungen von 2,6-Dichlor-*p*-benzochinon (9) mit Diazoalkanen

7a,8a-Dichlor-8-oxo-3,3a,4,4a,5,7a,8,8a-octahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-4-spiro-2'-oxiran (5): 2.5 g (14 mmol) **9** wurden in 20 ml trockenem Äther suspendiert und unter Rühren bei -16° (Eis-Kochsalz-Kühlung) in 10 min mit 100 ml frisch bereiteter äther. Diazomethanlösung (ca. 60 mmol) versetzt. Es entwickelte sich sofort lebhaft N₂. Man stellte über Nacht in eine Tiefkühltruhe (-30°). Das ausgefallene Dichlorepoxid **5** wurde abfiltriert und mit gekühltem, trockenem Äther gewaschen. Es war sofort analysenrein. Ausb. 2.0 g (51%) farblose Kriställchen, die sich bei 106° (Kofler-Bank) sofort, beim Stehenlassen bei Raumtemp. allmählich zersetzten.

C₉H₈Cl₂N₄O₂ (275.2) Ber. C 39.2 H 2.91 N 20.3 Gef. C 39.1 H 2.99 N 20.2

7a-Chlor-1-methyl-8-oxo-1,4,4a,5,7a,8-hexahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-4-spiro-2'-oxiran (6): Zur Suspension von 1.0 g Chinon **9** in 20 ml Methanol ließ man unter Rühren allmählich 50 ml äther. Diazomethanlösung tropfen, wobei sich lebhaft N₂ entwickelte und allmählich farblose Kriställchen ausfielen. Nach Aufbewahren über Nacht im Kühlschrank filtrierte man den Niederschlag ab. Dieses Zwischenprodukt (Zers.-P. 230–235°) lieferte beim „Umkristallisieren“ aus Äthanol ca. 0.5 g (ca. 35%) farblose verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 138°.

C₁₀H₉ClN₄O₂ (252.7) Ber. C 47.5 H 3.59 Cl 14.1 N 22.2
Gef. C 47.6 H 3.55 Cl 14.0 N 21.5

⁸⁾ Ausgeführt durch Dr. *W. Marks*.

⁹⁾ Kombination und Verbesserung der Verfahren von *A. Kollrepp*, Liebigs Ann. Chem. **234**, 8 (1886); *F. Kehrman* und *W. Tiesler*, J. Prakt. Chem. **40**, 481 (1890); *H. van Erp*, Ber. Deut. Chem. Ges. **58**, 663 (1925).

¹⁰⁾ *R. Adams* und *J. H. Looker*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1147 (1951).

1,7-Dimethyl-8-oxo-1,4,7,8-tetrahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-4-spiro-2'-oxiran (7)

a) Zum Gemisch aus 0.5 g Chinon **9** und 20 ml Methanol gab man in kleinen Portionen bei 0° unter Rühren insgesamt 100 ml eiskalte äther. Diazomethanolösung und stellte in den Kühlschrank. Nach ca. 3 Tagen wurde der farblose Niederschlag abfiltriert. Ausb. ca. 0.3 g (ca. 46%).

b) Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn man 0.1 g **6** in 30 ml Methanol suspendierte und 50 ml äther. Diazomethanolösung hinzufügte. Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Zers.-P. 167–169°. Die IR-Spektren der auf den beiden Wegen hergestellten Produkte stimmten überein.

$C_{11}H_{10}N_4O_2$ (230.2) Ber. C 57.4 H 4.38 N 24.4 Gef. C 57.6 H 4.45 N 23.8

7a-Chlor-3,3',5-trimethyl-8-oxo-1,4,4a,5,7a,8-hexahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-4-spiro-2'-oxiran (10): Zur Lösung von 1.8 g Chinon **9** (ca. 10 mmol) in 20 ml absol. Äther gab man bei Raumtemp. tropfenweise unter Rühren 80 mmol einer über KOH getrockneten äther. Diazoäthanlösung, wobei sich die Lösung unter starker N_2 -Entwicklung grün färbte. Man rührte weitere 48 h, wobei die grüne Farbe verschwand und ein bräunlicher Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und mit etwas Methanol gewaschen wurde. Man kochte ihn mit Aktivkohle in Äthanol, filtrierte und fällte im Filtrat mit Äther. Ausb. 2.1 g (75%) fast farblose Kriställchen vom Zers.-P. 320–330°.

$C_{12}H_{13}ClN_4O_2$ (280.4) Ber. C 51.3 H 4.66 N 19.3 Gef. C 50.7 H 4.97 N 19.7

1,7-Diäthyl-3,3',5-trimethyl-8-oxo-1,4,7,8-tetrahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-4-spiro-2'-oxiran (11): Zur Suspension von 0.9 g Chinon **9** in 20 ml Methanol gab man unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise 50 ml einer über KOH getrockneten äther. Diazoäthanlösung, wobei sich N_2 entwickelte, und rührte über Nacht bei Raumtemp. weiter. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrte nach längerer Zeit auf Zugabe einiger Tropfen Methanol zu gelblichen Kristallen. Aus Methanol/Aktivkohle 1.1 g (70%) fast farbloses Produkt vom Schmp. 128–130°.

$C_{16}H_{20}N_4O_2$ (300.2) Ber. C 64.1 H 6.72 N 18.6 Gef. C 64.2 H 6.92 N 18.5

4-Oxo-1,4,7,8-tetrahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-8-spiro-2'-oxiran-3,3',5-tricarbonsäuretriäthylester (15): Die im Eisbad gekühlte Lösung von 2.5 g (15 mmol) des Chinons **9** in 15 ml reinem, trockenem Tetrahydrofuran wurde unter Rühren tropfenweise im Verlauf von 10 min mit 10 ml Diazoessigeste versetzt. Man entfernte dann das Eisbad und rührte die gelbe Lösung 12 h bei Raumtemp., worauf man an der Wasserstrahlpumpe bei höchstens 60° weitgehend einengte. Der ölige Rückstand wurde in 200 ml Petroläther (Siedebereich 40–80°) gegossen und gekühlt, wobei Schichttrennung erfolgte. Nach Abtrennung der oberen Schicht wurde das verbliebene Öl nach Zugabe einiger Tropfen Dioxan und Anreiben kristallin; Zugabe von 30 ml Benzol steigerte die Ausbeute. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit Petroläther gewaschen; aus Dioxan erhielt man 2.8 g (47%) reinen Triester **15** vom Schmp. 155°. Gut löslich in Aceton, Dimethylsulfoxid sowie heißem Dioxan und Benzol.

$C_{18}H_{18}N_4O_8$ (418.2) Ber. C 51.6 H 4.31 N 13.4 Gef. C 51.0 H 4.33 N 13.4

4,8-Dioxo-1,4,7,8-tetrahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-3,5-dicarbonsäure (12): 2.1 g (5 mmol) Tricarbonsäureester **15** wurden in einem Rundkolben unter Rückflußkühlung mit 30 ml konz. Salpetersäure übergossen. Man erwärmte 2 h im Wasserbad, wobei große Mengen von Stickoxiden entstanden, ließ dann erkalten und goß in 100 ml Eiswasser. Die dabei als gelbliches Pulver ausfallende Dicarbonsäure **12** wurde aus Aceton/Wasser umkristallisiert, wobei sie farblos wurde. Ausb. 1.2 g (80%), Zers.-P. > 300°. Das Produkt war in verd. Alkallilauge löslich. Decarboxylieren gelang bisher nicht.

$C_{10}H_4N_4O_6$ (276.2) Ber. C 43.5 H 1.45 N 20.3 Gef. C 43.4 H 1.32 N 19.5

1,7-Dimethyl-4,8-dioxo-1,4,7,8-tetrahydrobenzo[1,2-c:5,4-c']dipyrazol-3,5-dicarbonsäure-dimethylester (8): Zur Suspension von 1.4 g (4 mmol) Dicarbonsäure **12** in 10 ml trockenem Äther gab man unter Rühren und Eiskühlung 100 ml äther. Diazomethanlösung, wobei sofort lebhaftes N_2 -Entwickeln begann. Man rührte ohne weitere Kühlung ca. 24 h. Das ausgefallene gelbe Produkt wurde mit Äther gewaschen, mit kleinen Mengen Methanol kurz erwärmt, erneut abfiltriert und dann aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (70%) farbloses Pulver vom Schmp. 230°.

$C_{14}H_{12}N_4O_6$ (332.3) Ber. C 50.6 H 3.61 N 16.9 Gef. C 50.0 H 3.58 N 16.9

Anhang:

Methylierung der Dicarbonsäure 3d zu 1,5-Dimethyl-4,8-dioxo-1,4,5,8-tetrahydrobenzo[1,2-c:4,5-c']dipyrazol-3,7-dicarbonsäure-dimethylester (4e): Zur Suspension von 1.7 g (5 mmol) **3d** in 20 ml trockenem Äther gab man unter Eiskühlung und Rühren portionsweise binnen 10 min frisch bereitete äther. Diazomethanlösung (ca. 60 mmol), wobei sich lebhaftes N_2 entwickelte. Nach 1 h entfernte man die Kühlung, rührte 12 h weiter und filtrierte dann den hellgelben Niederschlag ab. Er wurde mit Äther und Petroläther gewaschen und aus konz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (86%), Zers.-P. 260° (Braunfärbung). — IR (KBr): Keine NH-Bande, zwei scharfe CO-Banden bei 1680 und 1740 cm^{-1} (Ester- und Keton-Carbonyl). Im Fingerprint-Gebiet zeigten sich deutliche Unterschiede der isomeren Ester **8** und **4e**.

$C_{14}H_{12}N_4O_6$ (332.3) Ber. C 50.6 H 3.61 N 16.8 Gef. C 50.3 H 3.59 N 16.5

[410/72]