

Über vinyl-, hydroxy- und methoxy-substituierte 2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren

Benno Krieg*, Rainer Schlegel und Georg Manecke**

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Thielallee 63–67

Eingegangen am 14. September 1973

Die Darstellung einiger neuer 2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren (**1b–e, g–i**) aus Weinsäure-dinitrat (**2**), Ammoniak und Aldehyden wird beschrieben. Die Reaktion von **2** mit Ammoniak und Salicylaldehyd führt überraschend zur *N*-Salicyloxamidsäure (**5**). Durch Decarboxylierung von **1b, e, g–i** werden die 2-Arylimidazole **6b, e, g–i** in hohen Ausbeuten erhalten. Die Vinylverbindungen **7c** und **d** sind polymerisationsfähig.

Vinyl-, Hydroxy-, and Methoxy-substituted 2-Aryl-4,5-imidazolidicarboxylic Acids

The synthesis of some new 2-aryl-4,5-imidazolidicarboxylic acids (**1b–e, g–i**) from tartaric acid dinitrate (**2**), ammonia, and aldehydes is described. The reaction of **2** with ammonia and salicyl aldehyde surprisingly leads to the formation of *N*-salicyloxamic acid (**5**). **1b, e, g–i** are decarboxylated to the 2-arylimidazoles **6b, e, g–i** in high yields. The vinyl compounds **7c** and **d** are polymerizable.

Im Rahmen von Arbeiten über Ionenaustauscher mit selektivem Ionenbindungsvermögen^{1,2)} sollten Polymere, die den 4,5-Imidazoldicarbonsäurerest als chelatbildende Ankergruppe enthalten, untersucht werden. Für die Darstellung von Kondensationspolymeren dieses Typs kamen die Phenolderivate **1e–i** in Frage, Additionspolymere sollten aus den Vinylverbindungen **1c** und **d** dargestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Eigenschaften der bisher nicht beschriebenen 2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren **1b–i**.

Wir setzten Weinsäure-dinitrat (**2**) mit Aldehyden in wäßrigem Ammoniak bei –10 bis –15°C um. Auf diesem Wege hatten *Fargher* und *Pyman* die 2-Phenyl-4,5-imidazoldicarbonsäure (**1a**) erhalten^{3–5)}. Als Zwischenstufe ist das Dianion der Dihydroxyweinsäure (**3**) anzunehmen^{6,7)}.

1) G. Manecke und H. P. Aurich, Makromol. Chem. **148**, 19 (1971).

2) H. U. Schenck und G. Manecke, Makromol. Chem. **150**, 25 (1971).

3) K. Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, part 1, S. 178, Interscience Publishers, Inc., New York 1953.

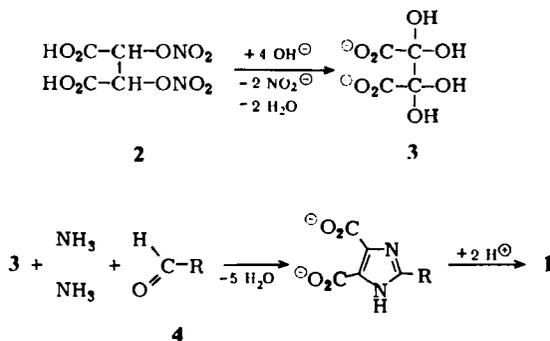
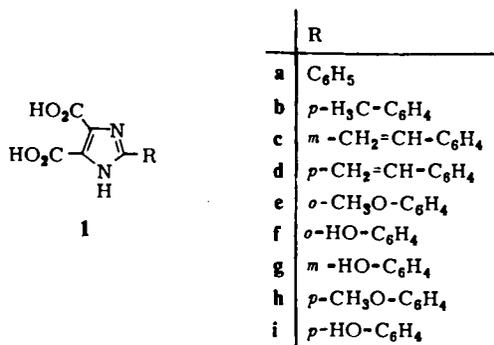
4) R. G. Fargher und F. L. Pyman, J. Chem. Soc. **115**, 217 (1919).

5) M. Malm und R. N. Castle, J. Heterocycl. Chem. **1**, 182 (1964).

6) H. Schubert und H. Ladisch, J. Prakt. Chem. **18**, 199 (1962).

7) A. Lachmann, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 577 (1921).

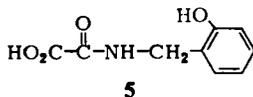
Die Umsetzung von *m*- und *p*-Formylstyrol mit Ammoniak und 2 ergab in 29 und 30proz. Ausbeute die vinylsubstituierten Imidazoldicarbonsäuren 1c und d. Der glatte Verlauf der Reaktion überraschte, da mit der Bildung polymerer Produkte



gerechnet werden mußte. Die Strukturen wurden NMR- und MS-spektroskopisch gesichert. In den 1H -NMR-Spektren trat das charakteristische ABX-System der Vinylprotonen auf. Die MS-Spektren enthielten neben dem Molekülpeak $m/e = 258$ Signale hoher Intensität bei $m/e = 240$ ($M - H_2O$), 214 ($M - CO_2$), 196 ($M - CO_2 - H_2O$) und 170 ($M - 2CO_2$)⁸⁾.

Auch die hydroxy- und methoxy-substituierten 2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren 1e, g–i konnten in Ausbeuten zwischen 13 und 36% aus Weinsäure-dinitrat dargestellt werden.

Ungewöhnlich reagierte der Salicylaldehyd. Anstelle von 1f erhielten wir in 31proz. Ausbeute ein offenkettiges Produkt, dem aufgrund spektroskopischer Daten die Struktur 5 zugeordnet wurde, die sich auch im Einklang mit den Analysenwerten befand.



⁸⁾ J. H. Bowie, R. G. Cooks, S. O. Lawesson und G. Schroll, Aust. J. Chem. **20**, 1613 (1967).

In der Tab. sind charakteristische MS- und IR-Daten wiedergegeben.

MS- und IR-Daten (KBr) von **5**

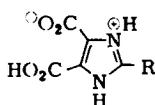
MS (70 eV) <i>m/e</i> (relative Intensitäten)	IR (cm ⁻¹) C=O (Säureamid)
195 (100, M ⁺), 150 (29), 149 (45), 122 (38), 121 (71), 107 (70), 106 (39), 79 (19), 78 (49), 77 (45)	1625

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Aromaten-, Methylen- und mit D₂O austauschbare Protonen im Verhältnis 4:2:3. Die Methylenprotonen erschienen bei τ 5.45 (Aceton-D₆) als Dublett mit *J* = 6 Hz, nach H/D-Austausch als Singulett. Die hydrolytische Spaltung der Säureamidbindung ergab Oxalsäure. Die zu **5** führende Reaktion ist ungeklärt.

1f wurde durch Entmethylierung von **1e** mit 67proz. Jodwasserstoffsäure erhalten. Im Massenspektrometer erfolgte der für Imidazolcarbonsäuren typische Abbau⁸⁾.

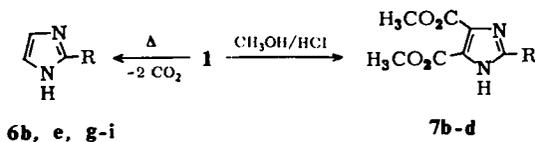
Die dargestellten Imidazoldicarbonsäuren zersetzen sich oberhalb 250°C unter Decarboxylierung. In organischen Lösungsmitteln — ausgenommen DMSO und DMF —, in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren sind sie unlöslich. **1b, c, d, f** und **h** konnten aus DMSO umkristallisiert werden.

Das Lösungsverhalten sowie die hohen Schmelz- und Zersetzungspunkte sprechen dafür, daß die hier untersuchten 2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren als Zwitterionen vorliegen⁹⁾. Die zwitterionische Struktur wurde auch für die unsubstituierte 4,5-Imidazoldicarbonsäure (R = H) beschrieben³⁾.



1 (zwitterionische Form)

Durch Decarboxylierung von **1b, e, g–i** erhielten wir die 2-Arylimidazole **6b, e, g–i** in Ausbeuten zwischen 80 und 95%. Die ¹H-NMR-Spektren zeigten Imidazol- und Aromatenprotonen im Verhältnis 1:2. Die Imidazolprotonen traten im Bereich τ 2.8–3.0 (CD₃OD) als Singulett auf.



Versuche, die Vinylverbindungen **1c** und **d** in DMSO und DMF zu polymerisieren, lieferten aufgrund der geringen Löslichkeit unbefriedigende Ergebnisse. Daher wurden **1c** und **d** in die leicht löslichen Dimethylester **7c** und **d** übergeführt. Dies gelang mit

⁹⁾ R. W. Cowgill und M. M. Clark, J. Biol. Chem. **198**, 33 (1952).

methanolischer Salzsäure bei Raumtemperatur. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ester zeigten Methyl-, Aromaten- und Vinylprotonen im Verhältnis 6:4:3. Die Vinylprotonen erschienen als doppelte Dubletts, entsprechend einem ABX-System.

7c und d konnten mit ABN als Initiator radikalisch polymerisiert werden. Durch Copolymerisation mit *p*-Divinylbenzol wurden vernetzte Copolymerisate erhalten. Über die Darstellung der Polymeren soll jedoch an anderer Stelle berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian-A-60 (TMS als innerer Standard), die MS-Spektren mit einem Varian 66 und die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 257 aufgenommen. Für DC-Untersuchungen wurden DC-Karten SIF (Fa. Riedel, Hannover) verwendet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Kofler (langsames Aufheizen).

2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren

A: *Allgemeine Arbeitsvorschrift für 1b–e, h*: 24.0 g (0.10 mol) Weinsäure-dinitrat (2)⁷⁾ und 125 g Eis werden unter starkem Rühren tropfenweise mit 125 ml konz. Ammoniak versetzt. Die Temperatur darf hierbei nicht über 0°C steigen. Anschließend werden bei –10 bis –15°C 0.10 mol Aldehyd in 50 ml Äthanol zugetropft. Nach 12stdg. Rühren bei –10 bis –15°C wird auf Eis gegossen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wird nach kurzem Stehenlassen abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen.

1b, c, d, h lassen sich aus DMSO umkristallisieren. 1e, darin leicht löslich, wird zur Reinigung in verd. Natriumcarbonatlösung aufgenommen und in der Hitze mit Salzsäure ausgefällt.

2-(*p*-Tolyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (1b): Aus 12.0 g (0.10 mol) *p*-Tolylaldehyd (4b). Ausb. 9.61 g (39%), farblose Nadeln (aus DMSO), Schmp. 256°C (Zers.). – MS (70 eV): *m/e* = 246 (40%, M⁺), 228 (70%), 202 (100%), 184 (89%), 158 (63%), 157 (42%), 156 (52%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (246.2) Ber. C 58.52 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.58 H 4.20 N 11.27

2-(*m*-Vinylphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (1c): Aus 13.2 g (0.10 mol) *m*-Formylstyrol (4c)¹⁰⁾. Ausb. 7.40 g (29%), farblose Kristalle (aus DMSO), Schmp. 256–258°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6): Aromat. H τ 1.44–2.38 (m, 4H); Vinyl 3.09 (dd, 1H, J = 10.5, J' = 17.5 Hz), 3.97 (dd, 1H, J' = 17.5, J'' = 1.5 Hz), 4.53 (dd, 1H, J = 10.5, J'' = 1.5 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (62%), 240 (81%), 214 (100%), 196 (74%), 170 (42%), 169 (27%), 168 (34%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (258.2) Ber. C 60.46 H 3.90 N 10.85 Gef. C 59.79 H 3.89 N 10.86

2-(*p*-Vinylphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (1d): Aus 13.2 g (0.10 mol) *p*-Formylstyrol (4d)¹⁰⁾. Ausb. 7.74 g (30%), farblose Nadeln (aus DMSO), Schmp. 256–257°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , bei 100°C aufgenommen): Aromat. H τ 1.76 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 2.32 (d, 2H, J = 8.5 Hz); Vinyl 3.06 (dd, 1H, J = 17.5, J' = 10.5 Hz), 4.00 (dd, 1H, J = 17.5, J'' = 1.5 Hz), 4.52 (dd, 1H, J' = 10.5, J'' = 1.5 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (77%), 240 (72%), 214 (100%), 196 (71%), 170 (38%), 169 (29%), 168 (26%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (258.2) Ber. C 60.46 H 3.90 N 10.85 Gef. C 60.17 H 3.74 N 10.77

¹⁰⁾ W. J. Dale, L. Starr und C. W. Strobel, J. Org. Chem. 26, 2225 (1961).

2-(*o*-Methoxyphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (**1e**): Aus 13.6 g (0.10 mol) *o*-Methoxybenzaldehyd (**4e**). Ausb. 3.52 g (13%), Schmp. 243–245°C (Zers.). — ¹H-NMR (DMSO-D₆): Aromat. H τ 2.02–2.94 (m, 4H); OCH₃ 6.09 (s, 3H).

C₁₂H₁₀N₂O₅ (262.2) Ber. C 54.96 H 3.84 N 10.68 Gef. C 55.11 H 3.96 N 10.92

2-(*p*-Methoxyphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (**1h**): Aus 13.6 g (0.10 mol) *p*-Methoxybenzaldehyd (**4h**). Ausb. 9.15 g (35%), farblose Nadeln (aus DMSO), Schmp. 263–264°C (Zers.).

C₁₂H₁₀N₂O₅ (262.2) Ber. C 54.96 H 3.84 N 10.68 Gef. C 54.71 H 3.85 N 10.63

B: *Arbeitsvorschrift für 1g und 1i*: 24.0 g (0.10 mol) Weinsäure-dinitrat (**2**) und 125 g Eis werden, wie unter A beschrieben, mit 75 ml konz. Ammoniak versetzt. Anschließend wird bei –10 bis –15°C eine Lösung von 0.10 mol Aldehyd in 50 ml konz. Ammoniak zugetropft. Nach 12stdg. Rühren bei –10 bis –15°C wird angesäuert. Die Reinigung von **1i** erfolgt über das gut kristallisierende Mononatriumsalz (siehe unten). **1g** wird wie **1e** umgefällt.

2-(*m*-Hydroxyphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (**1g**): Aus 12.2 g (0.10 mol) *m*-Hydroxybenzaldehyd (**4g**). Ausb. 8.93 g (36%), Schmp. 270–271°C (Zers.).

C₁₁H₈N₂O₅ (248.2) Ber. C 53.22 H 3.25 N 11.29 Gef. C 53.22 H 3.24 N 11.38

2-(*p*-Hydroxyphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (**1i**): Aus 12.2 g (0.10 mol) *p*-Hydroxybenzaldehyd (**4i**). Reinigung über das Natriumsalz: Eine Suspension des Rohproduktes in Wasser wird unter Rühren auf 90–100°C erhitzt und portionsweise mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen kristallisiert das Mononatriumsalz aus, das in heißem Wasser gelöst wird. Die freie Säure **1i** wird durch Zugabe von Salzsäure ausgefällt. Ausb. 4.95 g (20%), Schmp. 294–296°C (Zers.).

C₁₁H₈N₂O₅ (248.2) Ber. C 53.22 H 3.25 N 11.29 Gef. C 53.29 H 3.31 N 11.33

Natriumsalz:

Na[C₁₁H₇N₂O₅] (270.2) Ber. C 48.90 H 2.61 N 10.37 Gef. C 48.36 H 2.61 N 10.33

2-(*o*-Hydroxyphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure (**1f**) durch Ätherspaltung von **1e**: 5.24 g (20 mmol) **1e** werden in 50 ml 67proz. Jodwasserstoffsäure 6 h zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen in 500 ml Wasser bildet sich ein farbloser, flockiger Niederschlag von **1f**. Ausb. 4.79 g (97%), farblose Kristalle (aus DMSO), Schmp. 276–278°C (Zers.).

Das NMR-Spektrum zeigt das Verschwinden der Methoxygruppe an. — ¹H-NMR (DMSO-D₆): Aromat. H τ 1.98–3.09 (m). — MS (70 eV): *m/e* = 248 (20%, M⁺), 230 (56%), 204 (90%), 186 (100%), 160 (52%), 158 (65%).

C₁₁H₈N₂O₅ (248.2) Ber. C 53.23 H 3.25 N 11.29 Gef. C 52.55 H 3.30 N 11.57

N-Salicyloxamidsäure (**5**)

a) *Ammoniumsalz*: Aus 12.2 g Salicylaldehyd, wie unter A beschrieben. Das aus der ammoniakalischen Lösung abgeschiedene Reaktionsprodukt wird nach 12stdg. Rühren abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Beim Ansäuern des Filtrats tritt keine Fällung auf. Ausb. 7.20 g (34%), aus Eisessig farblose Blättchen, Schmp. 232–233°C. — IR (KBr): 3335 (NH), 1625 cm⁻¹ (CO, Säureamid).

H₄N[C₉H₈NO₄] (212.2) Ber. C 50.94 H 5.70 N 13.20 Gef. C 50.83 H 5.64 N 13.14

b) *Freie Säure*: Eine Suspension von 2.13 g (10 mmol) des vorstehend beschriebenen Ammoniumsalzes in 50 ml Wasser wird mit 50 ml Äther überschichtet und unter Schütteln tropfenweise mit 2 N H₂SO₄ versetzt. Beim Eindampfen der Äther-Phase verbleiben farblose Kristalle. Ausb. 1.78 g (91%), Schmp. 109–110°C. — ¹H-NMR (Aceton-D₆): Aromat.

Protonen τ 2.69–3.22 (m, 4H); CH_2 5.45 (d, $J = 6$ Hz, nach H/D-Austausch s, 2H); 3 mit D_2O austauschbare H.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ (195.2) Ber. C 55.38 H 4.65 N 7.18 Gef. C 55.67 H 4.84 N 6.95

c) *Hydrolytische Spaltung der Säureamidbindung*: Eine Spatelspitze **5** wird mit 10proz. Salzsäure 3 h erhitzt, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt (**5** gibt mit Calcium-Ionen keinen Niederschlag). Das IR-Spektrum ist mit dem einer authent. Vergleichsprobe identisch.

2-Arylimidazole 6 (allgemeine Arbeitsweise): In einer Sublimationsapparatur werden 1.0 g Imidazoldicarbonsäure **1** bei 0.1–1 Torr langsam auf den Zersetzungspunkt erhitzt. Das am Kühlfinger abgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Methanol gelöst. Beim Eindampfen der methanol. Lösung verbleiben farblose Kristalle.

2-(p-Tolyl)imidazol (6b): Aus **1b**, Ausb. 610 mg (95%), Schmp. 219–220°C (aus Benzol/Ligroin 1:1) (Lit.¹¹⁾ 219–220°C).

2-(o-Methoxyphenyl)imidazol (6e): Aus **1e**, Ausb. 565 mg (85%), Schmp. 135–136°C (aus Benzol/Ligroin 1:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): Aromat. H τ 1.85–2.96 (m); Imidazolprotonen 2.81 (s); OCH_3 6.02 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 69.01 H 5.79 N 15.78

2-(m-Hydroxyphenyl)imidazol (6g): Aus **1g**, Ausb. 580 mg (90%), Schmp. 164–165°C (aus Wasser). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): Aromat. H τ 2.64–2.75 (m, 3H), 3.07–3.26 (m, 1H); Imidazolprotonen 2.86 (s, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (160.2) Ber. C 67.48 H 5.03 N 17.49 Gef. C 67.93 H 5.32 N 17.51

2-(p-Methoxyphenyl)imidazol (6h): Aus **1h**, Ausb. 620 mg (96%), Schmp. 160–161°C (aus Benzol/Ligroin 1:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): Aromat. H τ 2.23 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 3.03 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz); Imidazolprotonen 2.92 (s, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 68.74 H 5.75 N 15.83

2-(p-Hydroxyphenyl)imidazol (6i): Aus **1i**, Ausb. 535 mg (83%), Schmp. 267–270°C (aus Wasser) (Lit.¹²⁾ 267–270°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): Aromat. H τ 2.34 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 3.18 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz); Imidazolprotonen 3.00 (s, 2H).

Veresterung der 2-Aryl-4,5-imidazoldicarbonsäuren 1b–d (Allgemeine Arbeitsweise): 20 mmol Imidazoldicarbonsäure werden unter Rühren in 1.5 Liter gesättigter methanol. Salzsäure gelöst und 48 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei 20–30°C wird der Rückstand mit 100 ml konz. Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt und die wäbr. Lösung mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen.

2-(p-Tolyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure-dimethylester (7b): Aus 4.92 g (20 mmol) **1b**, Ausb. 4.10 g (75%), Schmp. 171°C (aus Wasser). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aromat. H τ 2.00 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 2.73 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz); OCH_3 6.09 (s, 6H); CH_3 7.62 (s, 3H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.55 H 5.18 N 9.96

2-(m-Vinylphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure-dimethylester (7c): Aus 5.16 g (20 mmol) **1c**, Ausb. 3.14 g (55%), Schmp. 152–153°C (aus Wasser). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aromat. H

¹¹ N. Sawa, Nippon Kagaku Zasshi **89**, 868 (1968) [C. A. **70**, 28867g (1969)].

¹² du Pont de Nemours, E. I., and Co. (Erf. E. F. Silversmith), US-Pat. 3297710 (Cl. 260 bis 309) [C. A. **66**, P 116701 (1967)].

τ 1.85–2.62 (m, 4H); Vinyl 3.33 (dd, 1H, $J = 17.5$, $J' = 10.5$ Hz), 4.30 (dd, 1H, $J = 17.5$, $J'' = 1.5$ Hz), 4.76 (dd, 1H, $J' = 10.5$, $J'' = 1.5$ Hz); OCH₃ 6.15 (s, 6H).

C₁₅H₁₄N₂O₄ (286.2) Ber. C 62.93 H 4.93 N 9.79 Gef. C 62.71 H 4.88 N 9.77

2-(*p*-Vinylphenyl)-4,5-imidazoldicarbonsäure-dimethylester (7d): Aus 5.16 g (20 mmol) **1d**, Ausb. 3.52 g (62%), Schmp. 151–152°C (aus Wasser). — ¹H-NMR (CDCl₃): Aromat. H τ 1.93 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 2.52 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz); Vinyl 3.19 (dd, 1H, $J = 17.5$, $J' = 10.5$ Hz), 4.18 (dd, 1H, $J = 17.5$, $J'' = 1.5$ Hz), 4.64 (dd, 1H, $J' = 10.5$, $J'' = 1.5$ Hz); OCH₃ 6.12 (s, 6H).

C₁₅H₁₄N₂O₄ (286.2) Ber. C 62.93 H 4.93 N 9.79 Gef. C 62.45 H 4.99 N 9.54

[348/73]