

2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidinol als Vorstufe eines stabilen Heteroaroxyl-Radikals

Hans-J. Teuber*, Günther Schütz und Werner Kern

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.,
D-6000 Frankfurt/M. 50, Niederurseler Hang, Chemie-Gebäude

Eingegangen am 16. Juli 1974

Das stabile Radikal 2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidinyloxy (3) ist über die entsprechende Hydroxy- und Methoxy-Verbindung (6 bzw. 5) zugänglich. Umsetzung von α -Methoxydibenzoylmethan mit ω -Methoxyacetophenon führt zum Dihydropyrimidin 4, das unter Abspaltung von Dimethyläther in 5 bzw. 6 übergeht. Umsetzung mit Benzaldehyd ergibt hingegen 2,4,6-Triphenylpyrimidin (9) (Methanol-Abspaltung). Dibenzoylmethan reagiert mit ω -Methoxyacetophenon analog zu 7 und 9 sowie einem roten Pyrrolopyridin C₃₁H₂₂N₂ (10?) als Nebenprodukt.

2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidinol as Precursor of a Stable Heteroaroxyl Radical

The stable radical 2,4,6-triphenyl-5-pyrimidinyloxy (3) is prepared *via* the corresponding hydroxy and methoxy compound (6 and 5). Reaction of α -methoxydibenzoylmethane with ω -methoxyacetophenone yields the dihydropyrimidine 4 which can be transformed to 5 and 6 (elimination of dimethyl ether). Reaction with benzaldehyde, however, yields 2,4,6-triphenylpyrimidine (9) (elimination of methanol). Dibenzoylmethane analogously forms 7 and 9 with ω -methoxyacetophenone. A red by-product C₃₁H₂₂N₂ is formulated as a non-aromatic pyrrolopyridine (10?).

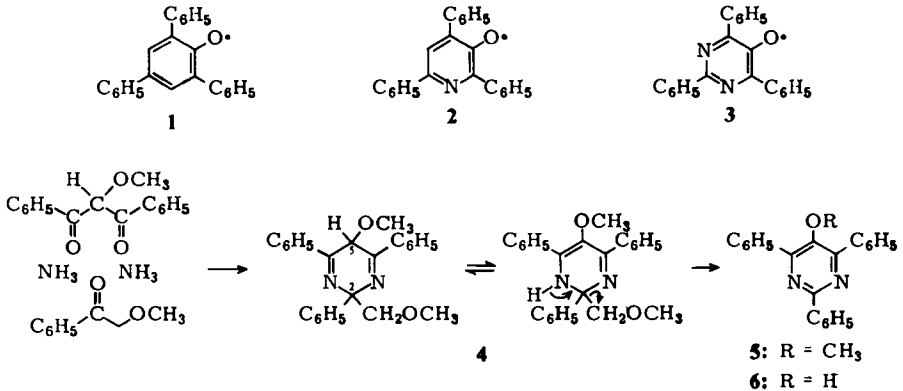
Wir berichteten bereits über das erste stabile Aroxy-Radikal der heterocyclischen Reihe, das 2,4,6-Triphenyl-3-pyridyloxy (2)¹⁾. In der ausgehend vom 2,4,6-Triphenylphenoxy (1)²⁾ durch systematischen Austausch einer CH-Gruppe des zentralen Kerns gegen ein Stickstoffatom gebildeten Reihe der Aroxy-Radikale 1, 2 und 3 fehlte dabei noch das 2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidinyloxy (3).

Dieses Radikal, das zugleich den Phenol-Charakter der zugehörigen Hydroxy-Verbindung bestätigt, haben wir wie folgt erhalten³⁾: α -Methoxydibenzoylmethan wird mit ω -Methoxyacetophenon in Ammoniumacetat/Eisessig zum grünlich gelben Dihydropyrimidin 4 umgesetzt, das, als Hydrochlorid gefaßt, beim Versuch der Überführung in die freie Base in das vollaromatische Methoxypyrimidin 5 übergeht. Dabei

¹⁾ H.-J. Teuber, G. Schütz und H.-J. Gross, *Angew. Chem.* **82**, 522 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 519 (1970).

²⁾ K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, *Chem. Ber.* **90**, 2058 (1957); K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer, *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 51 (1959); K. Dimroth und A. Berndt, *Angew. Chem.* **76**, 434 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 385 (1964).

³⁾ G. Schütz, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1970.



wird die 2-ständige Methoxymethyl-Gruppe (als Dimethyläther), nicht aber die 5-ständige Methoxygruppe eliminiert. Die Aromatisierung wird durch die Verschiebung der UV-Absorption nach deutlich kürzeren Wellenlängen bestätigt (vgl. Abb. 1 und 2).

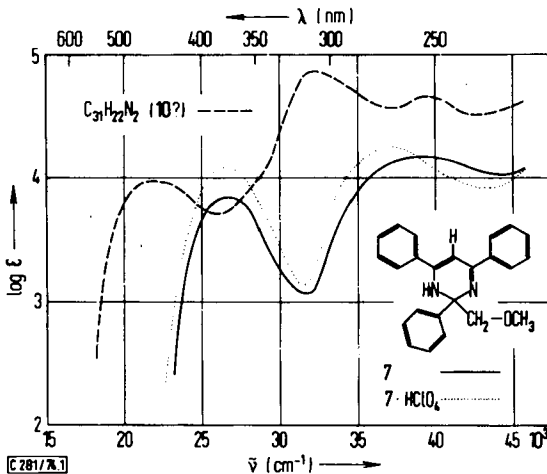


Abb. 1. Absorptionsspektrum von 2-Methoxymethyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydropyrimidin (7) (—), von 7-Perchlorat (·····) sowie von Verbindung $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (10?) (---). Lösungen von 7 und 7-Perchlorat in Methanol, von 10 in Athanol

Mit Bromwasserstoff/Eisessig wird **5** zum farblosen Pyrimidinol **6** gespalten. Aus seiner hellgelben Lösung in verd. Natronlauge (Abb. 2), die im UV-Licht intensiv grünblau fluoresziert, scheidet sich auf Zugabe von Kalium-hexacyanoferrat(III) das Radikal **3** als flockiger, beigefarbener Niederschlag aus, der sich in Toluol oder Kohlenstofftetrachlorid violettbraun löst. Das UV-Spektrum (Abb. 2) ähnelt stark demjenigen des Pyridyloxy-Radikals **2**³). Die Färbung vertieft sich beim Erwärmen und hellt sich beim Abkühlen wieder auf. Das Vorliegen eines temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen einer diamagnetischen, vermutlich dimeren oder oligomeren Spezies und einer paramagnetischen Spezies folgt aus der Farbvertiefung und Inten-

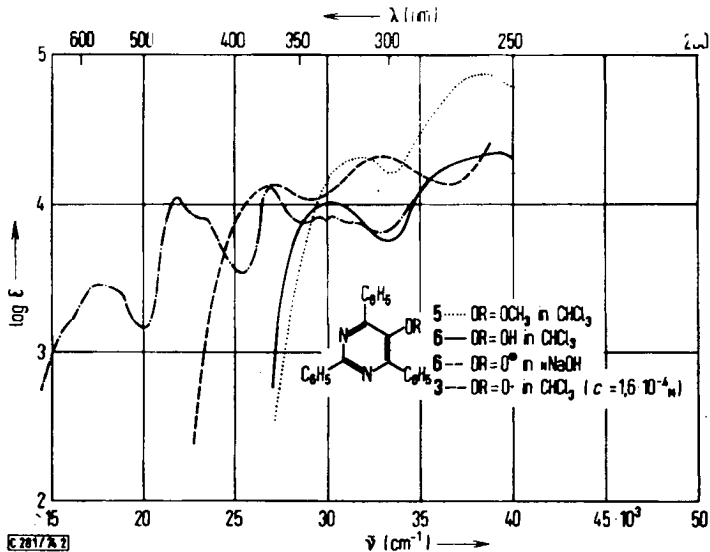


Abb. 2. Absorptionsspektrum von 5-Methoxy-2,4,6-triphenylpyrimidin (5) (· · · · ·), von der entsprechenden Hydroxy-Verbindung 6 (—) und dem zugehörigen Radikal 3 (— · — · —) in Chloroform sowie von 6 in *N* NaOH (— · — · —). Konzentration von 3: $1,6 \times 10^{-4}$ M

sitätszunahme des ESR-Signals beim Erwärmen. Gegenüber Sauerstoff erweist sich die Pyrimidinyloxy-Lösung in Kohlenstofftetrachlorid als ebenso stabil wie die Lösungen der Radikale 1 und 2.

Die Konstitution der Vorstufen 4 (als Hydrochlorid), 5 und 6 wird durch die Analysen, Massen- und NMR-Spektren, diejenige des Radikals 3 durch ESR-Spektrum (vgl. Abb. 3) bewiesen.

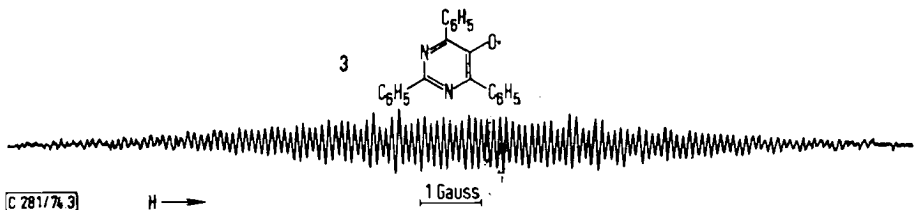


Abb. 3. Hochaufgelöstes ESR-Spektrum des Radikals 2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidinyloxy (3) in Kohlenstofftetrachlorid bei 25°C (aufgenommen von Dr. H.-J. Gross)

Versuche zum Reaktionsverlauf: 2,4,6-Triphenylpyrimidin (9) und Nebenprodukte

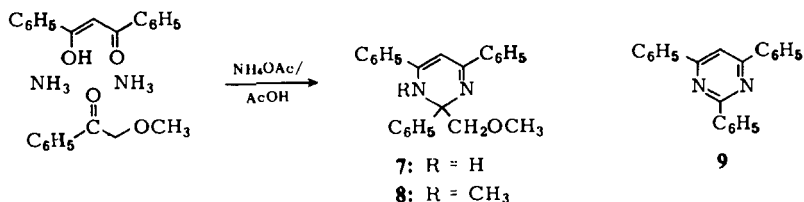
Bei der von Kröhnke⁴⁾ ausgearbeiteten Pyrimidin-Synthese mit Ammoniumacetat/ Eisessig wird das C-Atom 2 des Pyrimidinringes von einem aromatischen Aldehyd geliefert. Versucht man nach diesem Verfahren 5-Methoxy-2,4,6-triphenylpyrimidin (5) aus α -Methoxydibenzoylmethan und Benzaldehyd zu synthetisieren, so stabilisiert

⁴⁾ F. Kröhnke, E. Schmidt und W. Zecher, Chem. Ber. 97, 1163 (1964).

sich die hypothetische Dihydropyrimidin-Zwischenstufe regelmäßig unter Eliminierung von Methanol zum sauerstofffreien 2,4,6-Triphenylpyrimidin (**9**) (Ausb. 61%)⁵.

Um zunächst jener Dihydropyrimidin-Zwischenstufe (vgl. **4**) eine größere Beständigkeit zu verleihen und sie isolierbar zu machen, haben wir statt eines Aldehyds ein Keton eingesetzt und hierfür ω -Methoxyacetophenon gewählt, weil dieses Keton im Falle einer β -Dicarbonyl-Spaltung zusätzlich noch im Gleichgewicht mit α -Methoxydibenzoylmethan steht. Aus der Position des am Dihydropyrimidinring (**4**) noch vorhandenen einen Wasserstoffatoms folgt dann, daß der aliphatische Rest an C-2 statt der Methoxygruppe an C-5 eliminiert werden sollte.

Hiermit in Zusammenhang haben wir auch unsubstituiertes Dibenzoylmethan mit ω -Methoxyacetophenon in Ammoniumacetat/Eisessig umgesetzt und dabei regelmäßig, und zwar ausschließlich, als basisches Produkt das Dihydropyrimidin **7** (vgl. Abb. 1) erhalten (nur NH-Form; NMR-Spektrum)⁶:



Beim Erhitzen in Lösungsmitteln (z. B. in Ligroin auf 140–180°C) wandelt sich **7** unter Entfärbung der Lösung vollständig in das vollaromatische 2,4,6-Triphenylpyrimidin (**9**) um⁷.

Die wie **4** ebenfalls grünlich-gelbe, als fester Stoff im UV-Licht intensiv hellgrün fluoreszierende Verbindung **7** bildet im Gegensatz zu **9** ein gut kristallisiertes Perchlorat sowie aus Äther mit Chlorwasserstoff ein Hydrochlorid. Methyljodid führt **7** in ein wenig stabiles Methyl-Derivat über (**8**-Hydrojodid), Benzoylchlorid liefert nur das Hydrochlorid (Hinderung der Amidbildung durch die Phenylkerne).

Da die Ausbeute an Dihydropyrimidin **7** nicht über 22% hinausgeht, wurde auch die Nicht-Basen-Fraktion untersucht. Sie enthält keine Carbonsäuren, jedoch noch ω -Methoxyacetophenon und Dibenzoylmethan, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazon bzw. als Kupfer-Chelat abgeschieden werden konnten. Das Gleichgewicht der anscheinend thermodynamisch kontrollierten Ringschlußreaktion liegt bei der Verwendung eines Ketons statt eines Aldehyds somit mehr auf der Seite der Ausgangsverbindungen⁸.

Aus der Fraktion der Neutralstoffe konnte in geringer Menge eine tiefrote, mit Dithionit nicht verköpbare, sauerstofffreie Verbindung C₃₁H₂₂N₂ vom Schmp. 270–271°C isoliert

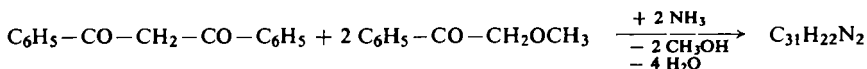
⁵ Vgl. die analoge Bildung von 2,4,6-Triphenylpyrimidin (40%) ausgehend von α -Bromdibenzoylmethan: Kröhnke, Schmidt und Zecher⁴.

⁶ Diese Reaktion beweist zugleich, daß im Falle des methoxyfreien Dibenzoylmethans eine β -Dicarbonyl-Spaltung unter den gegebenen Bedingungen ausbleibt, da kein Kondensationsprodukt mit Acetophenon (**7** ohne Methoxymethyl-Gruppe) gefunden wird.

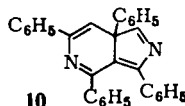
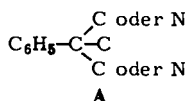
⁷ Die Reaktion erinnert z. B. an die bekannte Riehmsche Chinolin-Synthese, bei der die Aromatisierung unter Methanabspaltung erfolgt.

⁸ Im Falle des α -Methoxydibenzoylmethans wird die Diketon-Komponente allerdings nicht mehr gefaßt (β -Dicarbonyl-Spaltung?), wohl aber noch das ω -Methoxyacetophenon (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon).

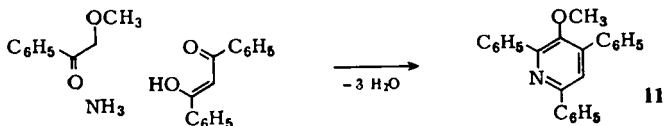
werden, die nach dem NMR-Spektrum nur aromatisch oder olefinisch gebundene Wasserstoffatome und keine NH-Funktion enthält. Das Vorhandensein von monosubstituierten Phenylkernen wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Nach dem Massenspektrum werden, ausgehend vom Molekül-Ion, Blausäure sowie Phenylacetylen abgespalten, was mit der Anwesenheit der Gruppierungen $\text{Ph}-\text{C}=\text{CH}$ und $-\text{CH}=\text{N}-$ in Übereinstimmung ist. Bei Anwesenheit von vier monosubstituierten Phenylkernen und der Annahme eines bicyclischen Systems, an das diese Kerne angeheftet sind (ein Tricyclus ist nahezu ausgeschlossen), sind mit Bezug auf die Struktur vier Doppelbindungen sowie ein gesättigtes anguläres Zentrum zu postulieren, das die Konjugation der Doppelbindungen unterbricht. Ein markantes Fünfprotonen-NMR-Singulett bei $\delta = 6.98$ ppm (alle übrigen Protonen signalisieren bei tieferem Feld) ordnen wir einem am angulären Zentrum befindlichen Phenylkern zu und nehmen für dieses Zentrum die Teilstruktur A an. Diese Gruppierung kann daher in keiner vollaromatischen Azaisoindol-⁹⁾ sowie Azaindol- oder Diazabenzol-Struktur^{10,11)} enthalten sein (IR-, NMR- und UV-Spektrum). Da das Produkt nach dem Schema



gebildet wird, dürften die vier Phenylkerne alternierend am Bicyclus angeordnet sein. Von den so resultierenden vier Strukturen, die sich nur durch Vertauschung der CH- und N-Funktionen innerhalb der beiden Heteroringe voneinander unterscheiden, geben wir nachstehend eine Struktur wieder (10) (zum UV-Spektrum vgl. Abb. 1).



In geringer Menge entsteht auch das von uns schon früher synthetisierte 3-Methoxy-2,4,6-triphenylpyridin (11)^{1,3)}:



Hier sind die Rollen von Mono- und Diketon vertauscht: Jenes reagiert als CH-acide Komponente, dieses nur als Carbonyl-Komponente.

Nicht zum Erfolg bei der Darstellung des Triphenylpyrimidinols (6 bzw. 5) führten die sonst in der Pyrimidin-Reihe gängigen Synthesen mit N-C-N-Bausteinen¹²⁾ wie Amidinen, in unserem Fall also die Umsetzung von phenylsubstituierten 1,3-Diketonen mit Benzami-

⁹⁾ H. Fletcher, *Tetrahedron* **22**, 2481 (1966); R. E. Willette, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Herausg.: A. R. Katritzky und A. J. Boulton), Bd. 9, S. 88, Academic Press, New York und London 1968.

¹⁰⁾ A. R. Katritzky und A. P. Ambler, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry* (Herausg.: A. R. Katritzky), Bd. II, S. 275, Academic Press, New York und London 1963; S. F. Mason, ebenda S. 65.

¹¹⁾ A. D. Cross und R. A. Jones, *An Introduction to Practical Infrared-Spectroscopy* 3. Aufl., S. 79, Butterworths, London 1969.

¹²⁾ Vgl. G. W. Kenner und A. Todd, *Heterocyclic Compounds* (Herausg.: R. C. Elderfield), Bd. 6, S. 234, John Wiley & Sons, New York 1957.

din¹³⁾. Ein Curtius-Abbau am 2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidincarbonsäure-äthylester¹⁴⁾ scheiterte daran, daß sich der Ester mit Hydrazinhydrat nicht in das Hydrazid überführen ließ. Desgleichen mißlang der Versuch, **5** über die Zwischenstufe des hypothetischen β -Amino- α -methoxybenzylidenacetophenons zu synthetisieren, da dieses analog der Synthese des Dibenzoylmethan-monoimins mit Formamid¹⁵⁾ nicht erhältlich war. Mit wäßrigem Ammoniak¹⁶⁾ haben wir nur Benzamid gefaßt. Einleiten von Ammoniak in eine Benzol-Lösung von α -Methoxydibenzoylmethan führte zu keiner Umsetzung.

In der Literatur sind bisher nur die Darstellung des unsubstituierten¹⁷⁾ und eines mehrfach methylsubstituierten¹⁸⁾, nicht aber die eines mehrfach arylierten¹⁹⁾ 5-Pyrimidinols beschrieben.

Bemerkung zu den Spektren

Die *IR-Spektren* der vollaromatischen 2,4,6-Triphenylpyrimidine (in 5-Stellung die Substituenten H, CO₂C₂H₅, OCH₃ oder OH) zeigen im Bereich 1600–1440 cm⁻¹ mehrere starke Banden, die den C=C- bzw. C=N-Valenzschwingungen der aromatischen Ringe entsprechen. Die starken Absorptionen bei 745–730 und 695–675 cm⁻¹ bestätigen die Anwesenheit der monosubstituierten Phenylkerne. Ein „Quartett“ schwacher bis mittelstarker Banden bei 2897–2820 cm⁻¹ (C–H-Valenzschwingungen) ist besonders deutlich bei der Anwesenheit einer CH₃OCH₂-Gruppe als Substituent der Dihydropyrimidine (speziell der freien Base **7**), es ist aber auch bei den übrigen Methoxy-Verbindungen vorhanden. Die Methoxymethylen-Gruppe unserer Dihydropyrimidine verursacht außerdem regelmäßig eine scharfe und intensive Absorption bei 1100 cm⁻¹ (C–O-Valenzschwingung).

In den *NMR-Spektren* unserer 2,4,6-Triphenylpyrimidine (in 5-Stellung H, CO₂C₂H₅ oder OH) findet man im Aromatenbereich drei deutlich abgegrenzte Multipletts. Bei höherem Feld ($\delta = 7.20$ – 7.67 ppm) signalisieren die sechs *m*- und drei *p*-Protonen der Phenylkerne in 2-, 4- und 6-Stellung; es folgt dann die Gruppe der vier *o*-Protonen der Phenylkerne in Position 4 und 6 und schließlich als dritte Gruppe bei tiefem Feld ($\delta = 8.42$ – 9.08 ppm) die Absorption der beiden *o*-Protonen des 2-ständigen Benzolringes. Das H-Atom des Pyrimidin-Ringes von **9** liefert ein scharfes Singulett bei $\delta = 7.87$ ppm zwischen dem ersten und zweiten Multiplett.

Die Methoxymethylen-Gruppe unserer Dihydropyrimidine bedingt im Aliphatenbereich zwei Singuletts bei etwa $\delta = 3.4$ (3H) bzw. 4.0 ppm (2H), deren Lage vom Lösungsmittel (CD₃OD bzw. CDCl₃) nur geringfügig beeinflußt wird. Der nicht-aromatische Charakter der Dihydropyrimidine kommt in der Lage des 5-H-Singuletts im olefinischen Bereich bei $\delta = 6.1$ ppm deutlich zum Ausdruck (alle Angaben für CDCl₃, beim Phenol **6** für [D₈]Dioxan als Lösungsmittel).

Im *Massenspektrum* weisen die in Form ihrer Hydrochloride eingesetzten Dihydropyrimidine einen nur schwachen Mol.-Peak auf (vgl. Abb. 4). Während die Fragmentierung durch Austritt von CH₂OCH₃ in hoher Ionenstrom-Ausbeute zum entsprechenden, protonierten

¹³⁾ R. M. Anker und A. H. Cook, J. Chem. Soc. **1941**, 323. Vgl. auch die Darstellung von **9** aus Benzylidenacetophenon und Benzamidin: R. M. Dodson und J. K. Seyler, J. Org. Chem. **16**, 461 (1951).

¹⁴⁾ Y. Asahina und E. Kuroda, Ber. Deut. Chem. Ges. **47**, 1815 (1914).

¹⁵⁾ H. Bredereck, R. Gompper und G. Morlock, Chem. Ber. **90**, 942, 952 (1957).

¹⁶⁾ Vgl. H. F. Holtzclaw jr., J. P. Collman und R. M. Alire, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1100 (1958).

¹⁷⁾ Vgl. E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. IV, S. 1273, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1959; J. F. McOmie und J. H. Chesterfield, Chem. Ind. (London) **1956**, 1453; H. Bredereck, F. Effenberger und E. H. Schweizer, Chem. Ber. **95**, 803 (1962).

¹⁸⁾ A. Dornow und H. Hell, Chem. Ber. **93**, 1998 (1960).

¹⁹⁾ J. B. Ekeley und A. R. Ronzio, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1353 (1935); J. B. Ekeley und J. L. Elliott, ebenda **58**, 163 (1936).

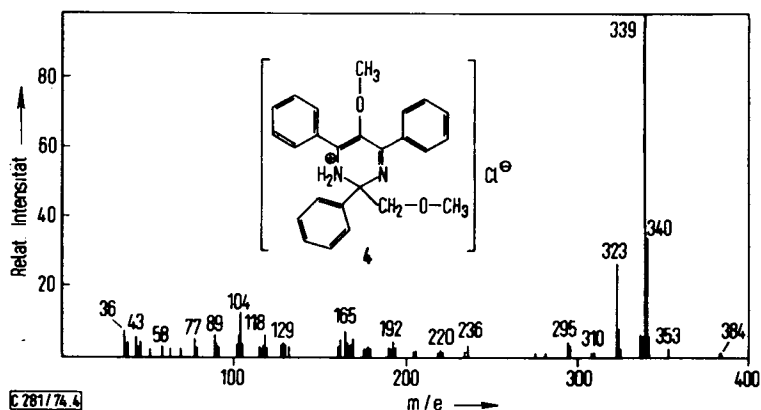


Abb. 4. Massenspektrum von Dihydropyrimidin 4 (als Hydrochlorid)

vollaromatischen 2,4,6-Triphenylpyrimidin führt (Basis-Peak von 4 $m/e = 339$), ist die Abspaltung von Phenyl aus dem intakten Molekül nur schwach ausgeprägt²⁰. Aus dem gebildeten vollaromatischen Triphenylpyrimidin wird erwartungsgemäß Benzonitril (kein Phenyl) eliminiert. Beim vollaromatischen Pyrimidin 5 liegt der Basis-Peak um zwei Masseneinheiten tiefer als bei 4, nämlich bei $m/e = 337$ oder, nur wenig schwächer, bei 338 (Hochauflösung). Die weiteren Bruchstücke mit $m/e = 323$ ($C_{22}H_{15}N_2O$), 295 ($C_{21}H_{15}N_2$) und 192 ($C_{14}H_{10}N$) sowie mit 220 ($C_{15}H_{10}NO$) und 206 ($C_{15}H_{12}N$) sind bei 4 und 5 die gleichen. Da eine Abspaltung von Methoxyl ($M - 31$) sowohl beim Dihydropyrimidin 4 als auch 7 beobachtet wird, wird die Methoxymethyl-Gruppe nicht nur als ganzes, sondern auch bruchstückweise eliminiert (Abb. 4).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die gewährten Beihilfen, besonders aber Herrn Dr. R. A. Spragg der Firma Perkin-Elmer, Beaconsfield, sowie den Herren Dr. M. Schorr und Dr. H.-W. Fehlhaber, Farbwerke Hoechst, für die Aufnahme von NMR-Spektren. Herr Dr. W. Meise, Farbenfabriken Bayer, hat uns mit Massenspektren wesentlich geholfen.

Experimenteller Teil²¹

α-Methoxydibenzoylmethan: Zu 250 ml absol. Äther fügt man das aus 8.6 g (0.22 mol) Kalium bereitete Kalium-*tert*-butylat (mit 1 mol BuOH)²² und kühlt die Suspension auf -15 bis -10°C Innentemp. ab. Man tropft dann während 1 h unter schnellem Rühren 15.0 g frisch dest. farbloses ω -Methoxyacetophenon in 100 ml absol. Äther zu, läßt die blaß-orangefarbene bis hellrote Lösung sich auf Raumtemp. erwärmen und tropft dann relativ schnell eine Lösung von 39.6 g farblosem, über Phosphorpentoxid getrocknetem Benzoesäure-phenylester in 50 ml absol. Äther zu (allmähliche Aufhellung nach hellgelb) und läßt

²⁰ Vgl. die Stabilität auch anderer, hoch phenylierter N-Heterocyclen: M. M. Bursery und Th. A. Elwood, J. Org. Chem. 35, 793 (1970).

²¹ Die Schmelzpunkte, im Metallblock bestimmt, sind unkorrigiert. UV-Spektren: Beckman Spektralphotometer DK 1; IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer, Modell 521 oder 541; NMR-Spektren: Spektrometer MAT SM 1B; Analysen: Ultramikro-Verfahren von Walisch.

²² Vgl. A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc. 84, 854 (1962). Das käufliche n-Heptan wurde noch über Natrium destilliert.

2 h sieden. Die heiße Lösung wird in einem Scheidetrichter auf etwa 100 g zerstoßenes Eis gegossen, einige min geschüttelt, die untere Schicht zweimal ausgeäthert, die so erhaltene rote alkalische Lösung mit kalter 2 N H₂SO₄ auf pH 3–4 gebracht, mit Chloroform extrahiert, dieses je einmal mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der i. Vak. eingedampfte Auszug hinterläßt ein dunkelgelbes, nach Phenol riechendes Öl, das man in 100 ml Methanol aufnimmt. Man fällt dann mit einer heiß filtrierten Lösung aus 14 g Kupfer(II)-acetat in 100 ml Wasser, von der man zunächst einen kleinen Teil, auf das 10–20fache mit Wasser verdünnt, unter Rühren zugibt, dann die Hauptmenge in Form der konzentrierten Lösung. Das gelbe Kupfer-Chelat des α -Methoxydibenzoylmethans wird nach 1 h abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, trocken gesaugt, mit Petroläther digeriert und im Exsiccator über Calciumchlorid, dann Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet: 19.0 g (33%) olivgelbes Chelat, aus Benzol/Petroläther dunkelgrüne Lanzetten mit violetter Oberflächenglanz, die ab 170°C dunkel werden und oberhalb von 230°C sich in ein rötliches festes Zersetzungsprodukt umwandeln.

C₃₂H₂₆O₆Cu (569.8) Ber. C 67.39 H 4.61 Gef. C 67.45 H 4.55

In einem von außen eisgekühlten Scheidetrichter wird nun das Cu-Salz mit 170 ml kalter 10proz. Schwefelsäure und 50–70 ml Chloroform so lange durchgerührt, bis die Chloroformschicht gelb oder farblos geworden ist. Man trennt sie ab, wiederholt die Chloroform-Extraktion, wäscht die vereinigten Auszüge mit verd. Schwefelsäure, dann mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Das so erhaltene hellgelbe Öl wird in 10–20 ml Methanol oder Äther kurz aufgeköcht und die filtrierte Lösung in Eis gestellt. Die mit wenig bräunlichem Öl verunreinigten Kristalle preßt man zwischen Filterpapier ab und erhält durch Umkristallisieren farbloses α -Methoxydibenzoylmethan vom Schmp. 82°C (Lit.²³) 77–78°C; aus Alkoholen und Äther Prismen, aus Kohlenstofftetrachlorid glänzende Blättchen, aus Petroläther (40–80°C) derbe Tafeln. Reine Ketoform (IR: kein enolisches OH, CO-Doppelbande. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion in absol. Methanol. Keine Brom-Entfärbung in Äthanol). Ausb. 33% gegenüber 26% bei Kondensation mit Natriumamid²³ statt *tert*-Butylat.

5-Methoxy-2-methoxymethyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydropyrimidin-hydrochlorid (4-Hydrochlorid): Nach der weiter unten für 7 gegebenen Vorschrift läßt man miteinander reagieren: 9.0 g (150 mmol) Eisessig (wasserfrei), 5.8 g (75 mmol) Ammoniumacetat (über Natronkalk getrocknet), 3.8 g (15 mmol) α -Methoxydibenzoylmethan (hellgelbe Kristalle vom Schmp. 73–74°C) und 2.25 g (15 mmol) farbloses ω -Methoxyacetophenon. Die durch Säure-Basentrennung gewonnene gelbgrüne Ätherlösung der basischen Produkte wird nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft, der Rückstand in knapp 10 ml eines Gemisches aus absol. Äthanol und wenig absol. äthanol. Salzsäure aufgenommen, die tiefgrüne Lösung filtriert und mit absol. Äther bis zur Trübung versetzt: Nach Abkühlen in Eis durchschnittlich 630 mg (10%) gelbgrüne Prismen des 4-Hydrochlorids vom Schmp. 261–262°C (rote Schmelze, Zers.), im langwelligen UV intensiv, im kurzwelligen schwächer gelbgrün fluoreszierend.

MS: C₂₃H₁₉N₂O⁺ Ber. 339.1497, Gef. 339.1512 (100%). · UV (CH₃OH): λ_{\max} (log ϵ) 390 (4.07), 270 (4.20), 240 nm (4.16, Schulter). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.42 ppm (3), s 4.02 (2) CH₂OCH₃; s 4.73 5-OCH₃ (3); m 7.09–7.88 (11); m 7.88–8.24 (4). · IR (KBr): Breiter Trog bei 3200–2500 (NH₂⁺); 1590, 1569, 1533, 1486; 1257 (C–O in 5-OCH₃); 1120, 1102 (C–O in CH₂OCH₃); 723, 702, 683 cm⁻¹.

[C₂₅H₂₅N₂O₂]Cl (420.7) Ber. C 71.30 H 6.00 N 6.66 Cl 8.43
Gef. C 71.24 H 5.86 N 6.73 Cl 8.66

²³ J. T. Adams und Ch. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1220 (1944); J. Munch-Petersen und Ch. R. Hauser, ebenda **71**, 770 (1949).

5-Methoxy-2,4,6-triphenylpyrimidin (5): Die Suspension von 0.2 g 4-Hydrochlorid in 25 ml wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird 3 mal mit 5–8 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Auszüge, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, liefern nach Eindampfen einen Rückstand, den man etwa 15 min mit Methanol im Sieden hält. Mehrtägiges Stehenlassen der heiß filtrierten Lösung im Kühlschrank ergibt 140 mg (70%) farblose Säulen vom Schmp. 126–127°C.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) 317 (4.32), 260 nm (4.86), vgl. Abb. 2. — IR (KBr): 2923 m und 2957, 2838 w (OCH₃); 1535, 1525, 1486, 1435; 1232 und 989 (C–O–CH₃); 746, 688 cm⁻¹.

C₂₃H₁₈N₂O (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 N 8.28 Gef. C 81.48 H 5.46 N 8.12

2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidinol (6): Zur Suspension von 0.6 g (1.8 mmol) **5** in 6 ml Eisessig tropft man 7.5 ml 63proz. Bromwasserstoffsäure, wobei **5** allmählich gelöst wird. Nach 1/2–1 stdg. Sieden wird die noch warme Lösung mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt, der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er wird durch etwa 1/2 stdg. Sieden in 2 N NaOH gelöst, die filtrierte Lösung mit Natriumhydrogencarbonat abgestumpft (gelbliche Trübung) und wiederholt mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft, ihr Rückstand wird aus Toluol (40 ml)/n-Hexan (120 ml) kristallisiert (Anreiben): 0.5 g (ca. 84%) Rosetten von farblosen Nadeln, Schmp. 203–204°C. Leicht löslich in Benzol und Dioxan, löslich in Aceton, schwer löslich in Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachloräthylen und Chloroform.

UV: λ_{\max} (log ϵ) 331 nm (4.03) (in CHCl₃); 370 (4.13) und 305 nm (4.33) (in N NaOH), vgl. Abb. 2. — ¹H-NMR ([D₈]Dioxan): m δ = 7.24–7.76 ppm (9); s 7.76 OH, breit, austauschbar mit D₂O (1); m 8.00–8.40 (4); m 8.40–8.72 (2). — IR (KBr): Spektrum nur mit wenigen starken Banden. Flacher Trog bei 3200–2400 w (OH); 1549, 1522; 1399 (R–OH); 1201 m (C–O in Phenol); 761, 734, 688 cm⁻¹.

C₂₂H₁₆N₂O (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 N 8.64 Gef. C 81.30 H 5.01 N 8.35

Die hellgelbe Lösung von **6** in 2 N NaOH zeigt im UV eine intensiv grünblaue Fluoreszenz; keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol oder Äthanol. Beim Durchschütteln der Lösung in Toluol oder Kohlenstofftetrachlorid mit wäßrig-alkalischer Kalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung Violettbraun-Färbung der organischen Lösung (Farbvertiefung beim Erwärmen) unter Ausbildung des Radikals **3**. UV (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) 575 (3.45), 448 (4.05), 372 (4.11), 340 (3.90), 331 nm (3.90). Das letztgenannte Maximum rührt möglicherweise vom Phenol **6** her. Wegen der Zersetzlichkeit des Radikals in Chloroform wurde das Spektrum in Teilbereichen an jeweils frisch hergestellten Lösungen vermessen, vgl. Abb. 2.

2-Methoxymethyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydropyrimidin (7): Zu 9.6 g (160 mmol) Eisessig (wasserfrei) fügt man 12.4 g (80 mmol) Ammoniumacetat (über Natronkalk getrocknet), 3.6 g (16 mmol) Dibenzoylmethan (Rohprodukt vom Schmp. 70°C) und 2.4 g (16 mmol) ω -Methoxyacetophenon (farblos; frisch dest. oder bei –25°C aufbewahrtes festes Produkt). Durch Rühren (Magnetrührer) im verschlossenen Kolben während 15–30 min wird für möglichst gute Durchmischung gesorgt und dann bei aufgesetztem Rückflußkühler (Calciumchlorid-Rohr) im Ölbad unter ständigem, kräftigem Rühren in 30–45 min allmählich zum Sieden erhitzt. Während dieser heterogenen Periode der Reaktion ist darauf zu achten, daß das schwerlösliche Diketon (kristallin oder nach Erwärmen ölig) möglichst gleichmäßig im Reaktionsgemisch verteilt ist und sich nicht an der Kolbenwand oder an der Oberfläche ansammelt. Man läßt ca. 3 h schwach sieden (Innentemp. 120–135°C), verdünnt dann die noch warme, dunkelrote Lösung mit Äther oder Chloroform und befreit durch Eindampfen i. Vak. weitgehend vom Eisessig. Das erhaltene dunkle Öl überführt man durch abwechselndes Nachspülen mit viel Äther (Benzol oder Chloroform lösen nicht besser) sowie mit 20proz.

Schwefelsäure von 0°C und dann mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter, schüttelt durch und läßt die grüne, saure Schicht langsam unter Eiskühlung auf mit Äther überschichtetes Kaliumcarbonat fließen. Die Extraktion mit Schwefelsäure und anschließende Neutralisierung werden noch zweimal wiederholt. Die orangefarbene Ätherlösung im Scheidetrichter dient nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat zur Isolierung der Neutralprodukte (siehe unten).

Die die Basen enthaltende intensiv grüngelb fluoreszierende Ätherlösung wird vom Kaliumsulfat dekantiert und die zurückbleibende Suspension, noch alkalisch reagierend, mehrfach mit Äther extrahiert. Die vereinigten olivgrünen Auszüge werden nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. bei Raumtemp. (!) weitgehend eingengt, wobei gelbe Nadeln von **7** kristallisieren (Abkühlen auf 0°C). Gegebenenfalls kann auch aus Äther oder Chloroform unter Cyclohexan-Zusatz (0°C) kristallisiert werden. Dünnschichtchromatographisch reine Base **7** gewinnt man aus der gesättigten Lösung des Rohproduktes in *n*-Hexan (längeres Rühren bei Raumtemp.) durch Stehenlassen über Nacht bei -25°C: grünllichgelbe Nadeln (14–22%) vom Schmp. 142–143°C (klare gelbe Schmelze); intensiv hellgelb im langwelligen, schwächer im kurzwelligen UV fluoreszierend. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Kohlenstofftetrachlorid, Cyclohexan und *n*-Hexan, mäßig löslich in 2 *N* HCl, leicht löslich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Lösung von **7** in siedendem Eisessig/Ammoniumacetat ist stabil, labil hingegen die wäßrige Lösung ihres Hydrochlorids (Entfärbung).

UV (CH₃OH): λ_{max} (log ε) 376 (3.84), 257 nm (4.17), vgl. Abb. 1. — ¹H-NMR (CDCl₃): s δ = 3.37 ppm (3); s 4.02 (2); s 5.01 NH, breit, austauschbar mit D₂O (1); s 6.07 5-H (1); m 7.16–7.61 (9); m 7.61–8.22 (6). — IR (KBr): 3415 scharf (NH); 3050 m (C=C–H); 2897 m und 2942, 2853, 2820 w; 1615, 1607, 1595, 1570, 1535, 1485, 1462, 1443; 1104 (C–O); 768, 758, 740, 714, 695, 688 cm⁻¹ (monosubst. Phenyl und C=C–H).

C₂₄H₂₂N₂O (354.2) Ber. C 81.32 H 6.26 N 7.90 Gef. C 81.25 H 6.20 N 8.14

Hydrochlorid: Die im Exsiccator über Phosphorpentoxid getrocknete Base **7** löst man unter leichtem Erwärmen in wenig absol. methanol. Salzsäure, filtriert und versetzt mit 5–6 Vol. absol. Äther. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus absol. Äthanol/Äther erhält man nahezu quantitativ grüngelbe Quader des 7-Hydrochlorids vom Schmp. 295°C (dunkelrote Schmelze; Zers.), im langwelligen UV intensiv, im kurzwelligen schwächer gelb fluoreszierend. Die wäbr. Lösung des Salzes wird alsbald farblos (Aromatisierung).

[C₂₄H₂₃N₂O]Cl · 1/2 H₂O (399.8) Ber. C 72.10 H 6.06 N 7.01 Cl 8.87

Gef. C 72.22 H 5.65 N 6.70 Cl 9.68

Gef. C 72.46 H 5.92 N 7.24 Cl 9.61

[C₂₄H₂₃N₂O]Cl (390.7) Ber. C 73.72 H 5.94 N 7.17 Cl 9.08

Die spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch einheitliche Verbindung enthält anscheinend etwas mehr als die stöchiometrische Menge Chlor (homöopolar gebunden?). Nach zusätzlichem Umkristallisieren aus trockenem Pyridin/Äther gef. C 72.24, 72.38, H 6.14, 6.18, N 7.12, 7.05. Beim Versuch der Darstellung eines *N*-Benzoyl-Derivats mit Benzoylchlorid wird nur das 7-Hydrochlorid gefaßt (IR- und Massenspektrum). Schmp. 292 bis 293°C. Gef. C 74.20, 73.99, H 5.65, 5.75, N 6.59, 6.85.

UV (CH₃OH): λ_{max} (log ε) 377 (4.11), 270 nm (4.28). — ¹H-NMR (CD₃OD): s δ = 3.50 ppm (3), s 4.02 (2) CH₂OCH₃; s 6.30 5-H (1); m 7.36–7.87 (11); m 7.87–8.26 (4). — IR (KBr): Breiter Trog bei 3300–2400 (NH₂⁺); 1597, 1568, 1559, 1489, 1461; 1089 m (C–O); 794, 762 m sowie 696 und 684 cm⁻¹.

Perchlorat: Nach Lösen der Base **7** in wenig heißem Äthanol, Zugabe von wenig konz. Perchlorsäure, Filtrieren und Versetzen mit absol. Äther (5–6 Vol.) scheiden sich nach An-

reiben bei -15°C langsam blaßgrüne Kristalle ab. Nach Absaugen, Waschen mit kaltem absol. Äther und Umlösen aus absol. Methanol/Äther (1:7) Schmp. $229-230^{\circ}\text{C}$ (rote Schmelze). Blaßgrüne Fluoreszenz besonders im langwelligen UV.

UV (CH_3OH): λ_{max} ($\log \epsilon$) 377 (4.08), 270 nm (4.24), vgl. Abb. 1. — IR (KBr): Trog bei $3400-2800$ (NH_2^+); 1588, 1562, 1460, 1421; 1145–1000 (ClO_4^-) cm^{-1}

$[\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ (454.7) Ber. C 63.34 H 5.11 N 6.16 Cl 7.80

Gef. C 63.28 H 5.11 N 6.01 Cl 7.74

Wegen der Zersetzlichkeit des 7-Hydrochlorids in wäßriger Lösung kann das 7-Perchlorat aus jenem nicht mit wäßriger Natriumperchlorat-Lösung bereitet werden.

2-Methoxymethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl-1,2-dihydropyrimidin (**8**): Etwa 200 mg **7** in 10 ml Nitromethan versetzt man mit einem geringen Überschuß Methyljodid (im doppelten Vol. Nitromethan gelöst). Die alsbald orangefarbene Lösung rührt man 1 h und erwärmt noch $1/4$ h auf 70°C . Anschließend wird bei 0°C mit dem dreifachen Vol. absol. Äther versetzt und das beim Anreiben plötzlich ausfallende Hydrojodid von **8** aus wenig Methylenchlorid/Äther umkristallisiert (~ 50 mg): Gelbe Blättchen vom Schmp. um 175°C (Zers.). Keine Fluoreszenz bei 254 und 310 nm. Beilsteinprobe positiv. — IR: Annähernd identisch mit dem Spektrum des 7-Hydrochlorids.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}]\text{J}$ (496.1) Ber. C 60.46 H 5.09 N 5.64 J 25.58

Gef. C 59.73 H 4.64 N 5.55 J 24.69

Beim Versuch, die Gesamtmenge **8** nochmals aus Methylenchlorid/Äther umzukristallisieren, trat Zersetzung ein. Aus dem bräunlichen Harz wurde **9** isoliert (Schmp., Kristallform). Eine Lösung von **8** in Methylenchlorid wird schon nach 15 min rötlich.

Verbindung $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (**10?**): Da sich aus der Ätherlösung der „Neutralstoffe“ mit wäßr. Hydrocarbonatlösung keine sauren Bestandteile extrahieren lassen, wird der Äther abgedampft und das zurückbleibende rotbraune Öl zur Prüfung auf weitere Edukte in 100 bis 150 ml Methanol aufgenommen. Ein Teil dieser Lösung, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30proz. Perchlorsäure versetzt, liefert bei schwachem Erwärmen das rotbraune 2,4-Dinitrophenylhydrazon des ω -Methoxyacetophenons; Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol zwischen 191 und 199°C (Lit.²⁴) $191-192^{\circ}\text{C}$.

Ein anderer Teil der Lösung liefert mit 5proz. wäßrig-ammoniakalischer Kupfer(II)-sulfat-Lösung sofort das grünliche, nach Waschen mit Methanol und Trocknen unscharf schmelzende Bis(dibenzoylmethano)cuprat(II) (IR-Vergleich mit authentischem, aus Benzol umkristallisiertem Produkt²⁵).

Bereits beim Stehenlassen der methanol. Lösung, besser nach Einengen auf 25 ml, kurzem Aufkochen der blaßroten Lösung und Filtrieren scheiden sich nach einigen Tagen oder wenigen Wochen (Kühlschrank) rote Kristalle (28 mg) ab (Pyrrolopyridin **10?**), aus 5–10 ml n-Butanol glänzende Prismen und Nadeln vom Schmp. $270-271^{\circ}\text{C}$ (Meniskus); leicht löslich in Benzol, mäßig bis schwer löslich in Chloroform und Aceton, sehr schwer löslich in Kohlenstofftetrachlorid, Cyclohexan, n-Hexan und den niederen Alkoholen, unlöslich in 2 N HCl und 2 N NaOH; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Dithionit entfärbt nicht.

MS: $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2^+$ ber. 422.1783, gef. 422.1801; $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2^+$ ber. 344.1313, gef. 344.1309; $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2^+$ ber. 320.1313, gef. 320.1317; $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2^+ / 2$ ber. 211.0891, gef. 211.0902; $\text{C}_{15}\text{H}_9^+$ ber. 189.0704, gef. 189.0721. — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\log \epsilon$) 465 (3.95), 355 (3.92, Schulter),

²⁴ C. W. Allen und J. A. Scarrow, Can. J. Res. **11**, 395, 400 (1934), zit. nach Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., E III, Bd. 8, S. 299, Springer-Verlag, Berlin 1969.

²⁵ S. F. Darling und E. W. Spanagel, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1117 (1931).

311 (4.86), 255 nm (4.65), vgl. Abb. 1. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $s \delta = 6.98$ ppm (5); m 7.04 bis 7.23 (6); m 7.30–7.70 (7); m 8.15–8.48 (4). — IR (KBr): 3044, 3025 (C–C–H); 1592, 1480, 1447 cm^{-1} und 1137; 836, 828 cm^{-1} (C=C–H) und 762, 748, 687 cm^{-1} (monosubst. Phenyl).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (422.5) Ber. C 88.12 H 5.29 N 6.63 Gef. C 87.93 H 5.22 N 6.34

Weitere Nebenprodukte: Jenes rotbraune, die Neutralstoffe enthaltende Öl (~ 4.0 g; Ansatz mit 16 mmol) wurde statt in Methanol (Isolierung von 10) in wenig Benzol aufgenommen und an 250 g basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. I) chromatographiert. Eluiert wurde nacheinander mit Benzol, Chloroform, Essigsäure-äthylester, Äthanol und Methanol. Abgetrennt wurde jeweils bei Farbänderung des Eluats. Aus einer ersten, hellorangefarbenen Fraktion wurde ω -Methoxyacetophenon isoliert (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon; aus Methanol). Insgesamt lieferten die Benzol-Eluate nach Eindampfen und Aufnehmen mit Methanol (Kühlschrank) etwa 100 mg rötliche Kristalle, spätere Fraktionen noch wenig ockerfarbenes Produkt vom Schmp. 275 oder 282°C (nicht identifiziert; in reiner Form wahrscheinlich farblos).

Die rötlichen Kristalle wurden nacheinander aus Methanol, n-Hexan, Aceton/Wasser und noch zweimal aus Methanol umgelöst: 5 mg hellorangefarbene Prismen vom Schmp. 117 bis 118°C, nach IR- und Massenspektrum identisch mit 3-Methoxy-2,4,6-triphenylpyridin (11), wengleich nach Analyse (gef. C 83.79 H 5.58 N 3.78) und Schmp. (Lit.³⁾ 130–131°C trotz fünfmaligen Umkristallisierens noch nicht rein.

Das nach Eluieren mit Methanol noch gelbliche Aluminiumoxid wurde anschließend im Scheidetrichter mit 2 N NaOH und Äther extrahiert. Der Äther-Auszug ergab nach Waschen mit Wasser und Trocknen nahezu reines Dibenzoylmethan (aus Methanol) sowie wenig ockerfarbenes Produkt vom Schmp. 269°C (vgl. oben).

2,4,6-Triphenylpyrimidin (9): Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß werden 6.3 g (105 mmol) reiner Eisessig, 6.2 g (80 mmol) Ammoniumacetat (getrocknet), 2.6 g (24 mmol) Benzaldehyd und 2.0 g (8 mmol) kristallines α -Methoxydibenzoylmethan langsam zum Sieden erhitzt und 2 h im Sieden gehalten. Das dabei abgeschiedene gelbe Produkt, nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt, mit Wasser gewaschen und kurz getrocknet, ergibt aus Äthanol 1.5 g (61%) farblose Nadeln, vom Schmp. 183–185°C (Lit.^{26,14}) ebenso.

IR (KBr): 1601 cm^{-1} und 1590, 1568, 1528, 1494 cm^{-1} ; 762 cm^{-1} und 731, 679, 674 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $m \delta = 7.20$ –7.67 ppm (9); s 7.87 5-H (1); m 7.93–8.37 (4); m 8.42–8.90 (2).

2,4,6-Triphenyl-5-pyrimidincarbonsäure-äthylester: Das aus Benzoylessigsäure-äthylester, Benzaldehyd und äthanol. Ammoniak gewonnene Kondensationsprodukt wurde mit Permanganat in Aceton cyclisiert¹⁴): 13.0 g (35%) des Esters aus 26.0 g Kondensationsprodukt. Hellgelbe Prismen vom Schmp. 104–105°C aus Äthanol, nach wiederholtem Umlösen farblose Nadeln vom Schmp. 110–111°C (Lit.¹⁴) 99–100°C).

IR (KBr): 1732, 1712 (C=O-Dublett des sterisch gehinderten Esters); 1540, 1527, 1507, 1490; 1266, 1147 (C–O in $\text{RCO}_2\text{-Alkyl}$); 768, 758 cm^{-1} und 740, 693, 685 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $t \delta = 0.94$ ppm (3); q 4.06 (2); m 7.31–7.63 (9); m 7.63–7.98 (4); m 8.71–9.08 (2).

Nach 18stdg. Sieden der methanol. Lösung des vorgenannten Esters in Gegenwart von 10 Mol-Äquivv. Hydrazinhydrat wurde der Ausgangsester (gef. C 78.82 H 5.43 N 7.72) zu 68% zurückgewonnen. In der Mutterlauge war ebenfalls nur dieser enthalten (Dünnschichtchromatogramm).

²⁶⁾ R. M. Dodson und J. K. Seyler, J. Org. Chem. 16, 461 (1951).