

Zur Synthese von 1,2,4-Triazinen, VII¹⁾

Synthese von Dialkylamino- und Methoxy-1,2,4-triazinen

Hans Neunhoeffer* und Bernd Lehmann

Lehrstuhl für Chemie der Technischen Gewerbe der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Petersenstr. 15

Eingegangen am 23. Juli 1975

Ausgehend von 3,5,6-Trichlor-1,2,4-triazin (**1j**) werden eine Reihe von Dialkylamino- und Methoxy-1,2,4-triazinen **1a–i**, **1m**, **1p–v** dargestellt.

Synthesis of 1,2,4-Triazines, VII¹⁾

Synthesis of Dialkylamino- and Methoxy-1,2,4-triazines

Starting with 3,5,6-trichloro-1,2,4-triazine (**1j**) some dialkylamino- and methoxy-1,2,4-triazines **1a–i**, **1m**, **1p–v** are prepared.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die (4+2)-Cycloadditionen von Heterocyclen, die durch elektronenspendende Substituenten aktiviert sind, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als elektronenarmem Dienophil benötigten wir eine Anzahl von Dialkylamino-1,2,4-triazinen und Methoxy-1,2,4-triazinen.

Als geeignete Ausgangssubstanz für derartige 1,2,4-Triazine erschien uns das bekannte 3,5,6-Trichlor-1,2,4-triazin²⁾ (**1j**). Untersuchungen über die Reaktion von **1j** mit Ammoniak oder Methylat liegen bereits vor³⁾; unsere Ergebnisse stimmen mit denen von Piskala et al.³⁾ im wesentlichen überein. Aus dem Schema sind die von uns durchgeführten Reaktionen ersichtlich.

Die Reaktion von **1j** mit 1 Moläquiv. Dimethylamin ergibt 3,6-Dichlor-5-dimethylamino-1,2,4-triazin (**1m**), dessen Reduktion 5-Dimethylamino-1,2,4-triazin (**1q**). Dieses erhielten wir auch durch Umsetzung von 5-Methoxy-1,2,4-triazin (**1r**) mit Dimethylamin. **1r** gewannen wir durch Reduktion des bekannten 3,6-Dichlor-5-methoxy-1,2,4-triazins³⁾ (**1n**), das aus **1j** mit 1 Moläquiv. Natriummethylat gebildet wird. **1q** stimmt in seinen Eigenschaften mit der von Grundmann et al.⁴⁾ als 3-Dimethylamino-1,2,4-triazin (**1u**) beschriebenen Substanz überein. Der Strukturvorschlag von Grundmann et al.⁴⁾ wurde bereits angezweifelt³⁾.

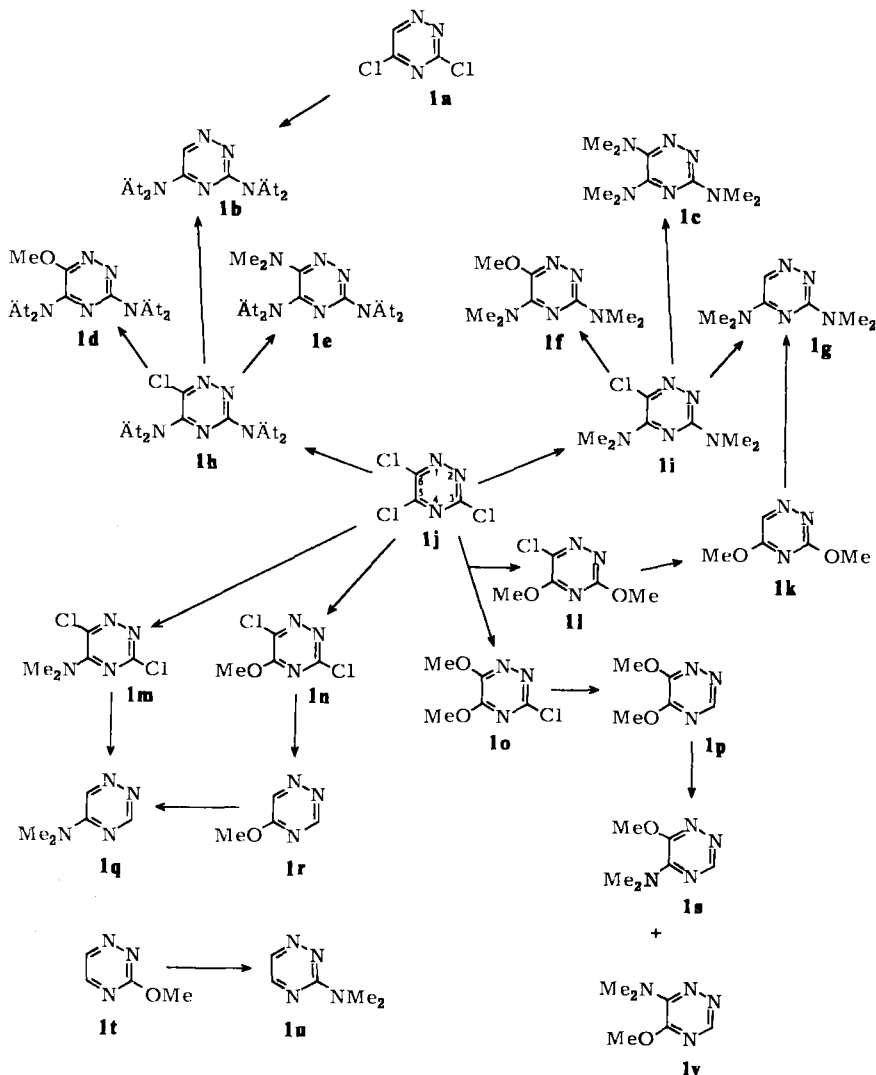
¹⁾ VI. Mittel: H. Neunhoeffer und V. Böhnisch, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1429.

²⁾ B. A. Loving, C. E. Snyder jr., G. L. Whittier und K. R. Fountain, *J. Heterocycl. Chem.* 8, 1095 (1971).

³⁾ A. Piskala, J. Gut und F. Šorm, *Chem. Ind. (London)* 1964, 1752.

⁴⁾ C. Grundmann, H. Schroeder und R. Rätz, *J. Org. Chem.* 23, 1522 (1958).

1u erhielten wir aus 3-Methoxy-1,2,4-triazin⁵⁾ (**1t**) und Dimethylamin. **1u** zeigt andere Eigenschaften als die von Grundmann et al.⁴⁾ beschriebene Substanz und stimmt auch nicht mit der von Hadacek⁶⁾ als 3-Dimethylamino-1,2,4-triazin (**1u**) beschriebenen Substanz überein.



Die Reaktion von **1j** mit 2 Moläquiv. Dialkylamin ergibt die 6-Chlor-3,5-bis(dialkylamino)-1,2,4-triazine **1h** und **i**, aus denen durch Reduktion die 3,5-Bis(dialkylamino)-1,2,4-triazine **1b** und **g**, durch Reaktion mit Natriummethylat die 3,5-Bis(dialkylamino)-

⁵⁾ W. W. Paudler und Teh-Kuei Chen, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 767 (1970).

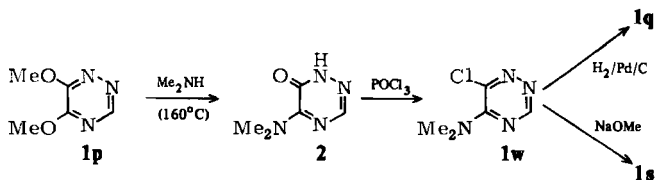
⁶⁾ J. Hadacek, *Spisy Prirodoved. Fak. Univ. J. E. Purkyne, Brno* **417**, 373 (1960).

6-methoxy-1,2,4-triazin **1d** und **f** sowie durch Umsetzung mit Dimethylamin die 3,5,6-Tris(dialkylamino)-1,2,4-triazine **1c** und **e** erhalten werden. Vergleichssubstanz für 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4-triazin (**1g**) wurde durch Reaktion des bekannten 3,5-Dimethoxy-1,2,4-triazins ⁷⁾ (**1k**) mit Dimethylamin dargestellt, für das 3,5-Bis(diäthylamino)-1,2,4-triazin (**1b**) aus 3,5-Dichlor-1,2,4-triazin ⁴⁾ (**1a**) und Diäthylamin.

Die Reaktion von **1j** mit 2 Moläquiv. Natriummethylat führt zur Bildung von 3-Chlor-5,6-dimethoxy-1,2,4-triazin (**1o**) und 6-Chlor-3,5-dimethoxy-1,2,4-triazin (**1l**). Die Mischung aus **1o** und **1l** wurde ohne Trennung durch Reduktion in eine Mischung aus 5,6-Dimethoxy-1,2,4-triazin (**1p**) und dem bekannten 3,5-Dimethoxy-1,2,4-triazin (**1k**) übergeführt. NMR-spektroskopisch handelt es sich um eine 40:60-Mischung aus **1p** und **1k**, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten (35% **1p** und 52% **1k**). Aus diesem Ergebnis ist zu folgern, daß bei der Reaktion von **1j** mit 2 Moläquiv. Natriummethylat eine 40:60-Mischung aus **1o** und **1l** entsteht. Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu den Angaben von Piskala et al. ³⁾, die eine bevorzugte Bildung von **1o** annehmen.

Die Reaktion von **1p** mit überschüssigem Dimethylamin ergab bei Raumtemperatur eine Mischung aus 5-Dimethylamino-6-methoxy-1,2,4-triazin (**1s**) und 6-Dimethylamino-5-methoxy-1,2,4-triazin (**1v**). Beim Versuch, eine zweite Dimethylaminogruppe durch Erhitzen auf 160°C im Bombenrohr einzuführen, isolierten wir 5-Dimethylamino-1,2,4-triazin-6(1H)-on (**2**).

Die Struktur von **2** wurde bewiesen durch Reaktion mit Phosphoroxychlorid zum 6-Chlor-5-dimethylamino-1,2,4-triazin (**1w**), das ohne Isolierung zum 5-Dimethylamino-1,2,4-triazin (**1q**) reduziert wurde. Die Reaktion von **1w** mit Natriummethylat ergab 5-Dimethylamino-6-methoxy-1,2,4-triazin (**1s**), wodurch die Konstitution der beiden Isomeren **1s** und **1v** gesichert wurde.



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

⁷⁾ A. Piskala und F. Sorm, D. A. S. 2256604 (24. Mai 1973) [C. A. 79, 32264m (1973)].

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Fa. C. Reichert); nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A-60-A (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.200 mm; Fa. Merck).

3,6-Dichlor-5-dimethylamino-1,2,4-triazin (1m): Zu 1.84 g (10 mmol) 3,5,6-Trichlor-1,2,4-triazin²⁾ (**1j**) in 20 ml absol. Benzol werden unter Rühren 451 mg (10 mmol) Dimethylamin und 1.01 g (10 mmol) Triäthylamin in 20 ml absol. Benzol getropft. Dabei wird die Temp. unter 10°C gehalten. Anschließend wird filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Benzol/Petroläther (50–75°C) umkristallisiert. Ausb. 1.58 g (82%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 75–76°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.59 (s).

C₅H₆Cl₂N₄ (193.1) Ber. C 31.11 H 3.13 N 29.02 Gef. C 31.04 H 3.09 N 28.69

5-Dimethylamino-1,2,4-triazin (1q)

a) 968 mg (5.0 mmol) **1m** in 50 ml absol. Benzol werden in Gegenwart von 2.50 ml (18 mmol) Triäthylamin und 400 mg Pd/C (10%) hydriert. Die Hydrierung ist nach 45 min beendet. Es wird filtriert, eingengt und aus Petroläther (50–75°C) umkristallisiert. Ausb. 500 mg (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 107.5°C. **1q** läßt sich bei 60°C/0.2 Torr sublimieren. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.20 (d; 1H; J = 2 Hz), 1.32 (d; 1H; J = 2 Hz), 6.82 (s; 6H).

C₅H₈N₄ (124.2) Ber. C 48.37 H 6.50 N 45.13 Gef. C 48.50 H 6.48 N 45.07

b) 1.11 g (10 mmol) 5-Methoxy-1,2,4-triazin (**1r**) werden mit 10 ml flüssigem Dimethylamin im Bombenrohr 10 h auf 150°C erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Dimethylamins wird aus Petroläther (50–75°C) umkristallisiert. Ausb. 1.08 g (87%) **1q** vom Schmp. 107.5°C, in allen Eigenschaften identisch mit der nach a) dargestellten Substanz.

5-Methoxy-1,2,4-triazin (1r): 1.80 g (10 mmol) 3,6-Dichlor-5-methoxy-1,2,4-triazin³⁾ (**1n**) in 30 ml absol. Benzol werden in Gegenwart von 3.30 ml (24 mmol) absol. Triäthylamin und 100 mg Pd/C (10%) hydriert. Dabei wird die Temp. unter 20°C gehalten. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (448 ml) wird filtriert, eingengt und bei 40°C/0.2 Torr sublimiert. Ausb. 1.07 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 49°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.98 (d; 1H; J = 2 Hz), 1.18 (d; 1H; J = 2 Hz), 5.93 (s; 3H).

C₄H₅N₃O (111.1) Ber. C 43.24 H 9.54 N 37.83 Gef. C 43.19 H 9.54 N 37.57

3-Dimethylamino-1,2,4-triazin (1u): 2.22 g (20 mmol) 3-Methoxy-1,2,4-triazin⁵⁾ (**1t**) in 60 ml absol. Methanol werden mit 30 ml flüssigem Dimethylamin 5 h zum Sieden erhitzt. Die Kühlflüssigkeit im Kühler wird auf –35°C gehalten. Beim Einengen kristallisieren 2.46 g (99%) gelbe Kristalle vom Schmp. 27–29°C aus. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.49 (d; 1H; J = 2 Hz), 1.86 (d; 1H; J = 2 Hz), 6.72 (s; 6H).

C₅H₈N₄ (124.2) Ber. C 48.37 H 6.50 N 45.13 Gef. C 48.63 H 6.22 N 45.19

6-Chlor-3,5-bis(dimethylamino)-1,2,4-triazin (1i): 18.4 g (0.10 mol) **1j**²⁾ in 100 ml absol. Äther werden unter Kühlung mit 22.5 g (0.50 mol) Dimethylamin versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird filtriert, eingengt und der Rückstand (20 g) destilliert. Ausb. 17.8 g (88%) Öl vom Sdp. 118°C/0.02 Torr, das zu farblosen Kristallen vom Schmp. 36–38°C erstarrt. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.81 (s; 6H), 6.91 (s; 6H).

C₆H₁₂ClN₅ (201.7) Ber. C 41.67 H 6.00 N 34.76 Gef. C 41.36 H 6.00 N 34.93

6-Chlor-3,5-bis(diäthylamino)-1,2,4-triazin (1h): Wie vorstehend werden aus 18.4 g (0.10 mol) **1j**²⁾ und 51.0 ml (0.50 mol) Diäthylamin in 100 ml absol. Äther 22.9 g (89%) hellgelbes Öl vom

Sdp. 129°C/0.07 Torr erhalten. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.34 (q; 4H; J = 7 Hz), 6.41 (q; 4H; J = 7 Hz), 8.74 (t; 6H; J = 7 Hz), 8.82 (t; 6H; J = 7 Hz).

C₁₁H₂₀ClN₅ (257.8) Ber. C 51.25 H 7.82 N 27.17 Gef. C 51.26 H 7.83 N 26.93

3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4-triazin (1g)

a) 2.02 g (10 mmol) **1i** in 50 ml Benzol werden in Gegenwart von 1.11 g (11 mmol) Triäthylamin und 600 mg Pd/C (10%) bis zur Sättigung bei Raumtemp. hydriert (ca. 10 min). Es wird filtriert, das Filtrat eingengt, mit 20 ml absol. Äther versetzt, erneut filtriert und eingengt. Aus der eingengten ätherischen Lösung kristallisieren 1.42 g (85%) **1g** in farblosen Kristallen vom Schmp. 83°C aus. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.06 (s; 1H), 6.84 (s; 6H), 6.94 (s; 6H).

C₇H₁₃N₅ (167.2) Ber. C 50.28 H 7.84 N 41.89 Gef. C 50.13 H 7.75 N 42.33

b) 705 mg (5.0 mmol) 3,5-Dimethoxy-1,2,4-triazin (**1k**) und 15 ml Dimethylamin werden im Bombenrohr 3 h auf 150°C erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Amins wird aus Äther umkristallisiert. Ausb. 665 mg (80%) **1g** vom Schmp. 83°C, in allen Eigenschaften übereinstimmend mit der nach a) dargestellten Verbindung.

3,5-Bis(diäthylamino)-1,2,4-triazin (1b)

a) Wie vorstehend unter a) werden aus 2.58 g (10 mmol) **1h** 2.03 g (91%) **1b** als hellgelbes Öl vom Sdp. 120°C/0.07 Torr erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.93 (s; 1H), 6.35 (q; 4H; J = 7 Hz), 6.50 (q; 4H; J = 7 Hz), 8.80 (t; 12H; J = 7 Hz).

C₁₁H₂₁N₅ (223.3) Ber. C 59.16 H 9.48 N 31.36 Gef. C 58.68 H 9.61 N 31.27

b) 450 mg (3.0 mmol) 3,5-Dichlor-1,2,4-triazin (**1a**) in 30 ml absol. Äther werden mit 1.00 g (13.7 mmol) Diäthylamin in 15 ml absol. Äther versetzt. Anschließend wird filtriert, eingengt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Äther gereinigt. Ausb. 450 mg (67%) **1b** vom Sdp. 120°C/0.07 Torr, in allen Eigenschaften identisch mit der unter a) erhaltenen Verbindung.

3,5-Bis(dimethylamino)-6-methoxy-1,2,4-triazin (1f): 2.02 g (10 mmol) **1i** werden in einer Natriummethylatlösung (1.00 g Na in 60 ml absol. Methanol) 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 50 ml Wasser gegossen und das Methanol i. Vak. verdampft. Das kristalline Produkt wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 25 ml Äther extrahiert. Nach Eindampfen der ätherischen Phase erhält man zusammen mit dem kristallinen Anteil 1.93 g (98%) **1f**, das in Petroläther (50–75°C) aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf 50 ml eingengt wird. Beim Abkühlen kristallisieren 1.40 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 96–97°C aus, aus der Mutterlauge weitere 0.42 g (21%). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.08 (s; 3H), 6.80 (s; 6H), 6.94 (s; 6H).

C₈H₁₅N₅O (197.2) Ber. C 48.71 H 7.67 N 35.51 Gef. C 48.63 H 7.55 N 35.67

3,5-Bis(diäthylamino)-6-methoxy-1,2,4-triazin (1d): Wie vorstehend aus 2.58 g (10 mmol) **1h** durch 10tägiges Erhitzen mit Natriummethylat; nach Destillation 1.65 g (65%) hellgelbes Öl vom Sdp. 119°C/0.04 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.05 (s; 3H), 6.36 (q; 4H; J = 7 Hz), 6.44 (q; 4H; J = 7 Hz), 8.80 (t; 6H; J = 7 Hz), 8.83 (t; 6H; J = 7 Hz).

C₁₂H₂₃N₅O (253.3) Ber. C 56.89 H 9.15 N 27.65 Gef. C 56.70 H 9.10 N 27.87

3,5,6-Tris(dimethylamino)-1,2,4-triazin (1c): 4.04 g (20 mmol) **1i** werden mit 20 ml flüssigem Dimethylamin im Bombenrohr eingeschmolzen, das in einem mit Dimethylamin gefüllten Autoklaven 8 d auf 195°C erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird in 100 ml absol. Äther gegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand liefert bei Destillation 3.36 g (80%) gelbes Öl vom Sdp. 100°C/0.03 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.83 (s; 6H), 6.87 (s; 6H), 7.26 (s; 6H).

C₆H₁₈N₆ (210.3) Ber. C 51.40 H 8.63 N 39.97 Gef. C 51.14 H 8.48 N 39.66

3,5-Bis(diäthylamino)-6-dimethylamino-1,2,4-triazin (1e): Wie vorstehend aus 5.16 g (20 mmol) **1h**; Ausb. 4.48 g (84%) gelbes Öl vom Sdp. 113°C/0.07 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.28 (q; 4H; J = 7 Hz), 6.40 (q; 4H; J = 7 Hz), 7.32 (s; 6H), 8.82 (t; 6H; J = 7 Hz), 8.86 (t; 6H; J = 7 Hz).

C₁₃H₂₆N₆ (266.4) Ber. C 58.61 H 9.84 N 31.55 Gef. C 58.48 H 10.00 N 31.58

5,6-Dimethoxy-1,2,4-triazin (1p) und **3,5-Dimethoxy-1,2,4-triazin (1k):** Zu 12.9 g (70 mmol) **1j**²⁾ in 70 ml absol. Benzol tropft man unter Kühlung 140 ml einer 1 M Natriummethylatlösung (3.28 g Na in 140 ml absol. Methanol). Anschließend gibt man 13.0 ml (94 mmol) Triäthylamin, 600 mg Pd/C (10%) und 50 ml absol. Benzol hinzu und hydriert bei Raumtemp., bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist (ca. 1 h). Es wird eingedampft und der Rückstand mit absol. Äther digeriert. Nach Abdampfen des Äthers wird fraktioniert aus Petroläther (50–75°C) umkristallisiert.

1p: Ausb. 3.47 g (35%) farblose Kristalle vom Schmp. 53°C. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.45 (s; 1H), 5.88 (s; 3H), 5.97 (s; 3H).

C₅H₇N₃O₂ (141.1) Ber. C 42.55 H 5.00 N 29.78 Gef. C 42.42 H 4.94 N 29.63

1k: Ausb. 5.15 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 60–63°C (Lit.⁷⁾: 58–61°C). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.54 (s; 1H), 5.88 (s; 3H), 5.99 (s; 3H).

5-Dimethylamino-6-methoxy-1,2,4-triazin (1s) und **6-Dimethylamino-5-methoxy-1,2,4-triazin (1v):** 1.91 g (13.5 mmol) **1p** und 3.00 ml (45 mmol) Dimethylamin in 25 ml absol. Benzol bleiben 16 h bei Raumtemp. stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Äther/Aceton (3:2) aufgetrennt. Zuerst wird **1s**, danach **1v** eluiert.

1s: Ausb. 812 mg (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 46–50°C. — Für die Analyse wird bei 40°C/0.1 Torr sublimiert. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.55 (s; 1H), 5.96 (s; 3H), 6.72 (s; 6H).

1v: Ausb. 1.10 g (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 101–102°C (Petroläther 50–75°C). — Für die Analyse wurde bei 90°C/0.1 Torr sublimiert. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.65 (s; 1H), 5.94 (s; 3H), 6.82 (s; 6H).

C₆H₁₀N₄O (154.2) Ber. C 46.74 H 6.54 N 36.34

1s: Gef. C 46.49 H 6.54 N 36.12

1v: Gef. C 46.65 H 6.41 N 36.30

3,6-Dichlor-5-methoxy-1,2,4-triazin (1n): Zu 1.84 g (10 mmol) **1j**²⁾ in 20 ml absol. Benzol werden unter Rühren innerhalb von 15 min 10 ml 1 M Natriummethylatlösung getropft. Dabei wird die Temp. zwischen 0 und 10°C gehalten. Die Lösung wird filtriert und eingedampft. Der Rückstand liefert, aus 20 ml Petroläther (50–75°C) umkristallisiert, 1.58 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 63°C (Lit.³⁾ 62–63°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.78 (s).

5-Dimethylamino-1,2,4-triazin-6(1H)-on (2): 282 mg (2.0 mmol) **1p** und 5.00 ml Dimethylamin werden im Bombenrohr 2 d auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abdampfen des überschüssigenamins wird aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Ausb. 198 mg (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 188°C (Subl.). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.90 (breites s; 1H), 2.30 (s; 1H), 6.28 (breites s; 3H), 6.80 (breites s; 3H). — IR (KBr): 3160 (NH in Lactamen), 1675 (C=O) cm⁻¹. — Hochaufgelöstes MS: 140.0690 (C₅H₈N₄O).

C₅H₈N₄O (140.15) Ber. C 42.85 H 5.75 N 39.98 Gef. C 42.55 H 5.74 N 40.23

Synthese von 5-Dimethylamino-1,2,4-triazin (1q) aus 2: 280 mg (2.0 mmol) **2** werden in 15.0 ml Phosphoroxychlorid 35 min unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 20 min ist **2** in Lösung gegangen. Nach Abdampfen des Phosphoroxychlorids wird der Rückstand in 50 ml absol. Benzol aufgenommen, mit 1.50 ml Triäthylamin und 200 mg Pd/C (10%) versetzt und bis zur Sättigung (30 min) hydriert. Es wird filtriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand aus Petroläther

(50–75°C) umkristallisiert. Ausb. 100 mg (40%), Schmp. 107.5°C. Die Substanz war mit der auf S. 1116 dargestellten in allen Eigenschaften identisch.

Synthese von 5-Dimethylamino-6-methoxy-1,2,4-triazin (1s) aus 2: Wie vorstehend werden 280 mg (2.0 mmol) **2** mit Phosphoroxychlorid umgesetzt. Nach Abdampfen des Phosphoroxychlorids wird der Rückstand mit einer Lösung von 200 mg (8.7 mmol) Natrium in 10 ml absol. Methanol versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Dann wird mit 30 ml Benzol verdünnt, und ca. 4.40 g (0.1 mol) festes CO₂ werden zugefügt. Man filtriert, wäscht die anorganischen Salze gut mit Benzol, engt die Filtrate ein und sublimiert den Rückstand bei 40°C/0.1 Torr. Ausb. 80 mg (26%), Schmp. 46–50°C. Der Misch-Schmp. mit der auf S. 1118 dargestellten Verbindung zeigt keine Depression, die IR- und NMR-Spektren sind identisch.

[339/75]