

Mesoionische Sechsringheterocyclen, X<sup>1)</sup>

## Synthese und Reaktionen mesoionischer 1,2,3-Triazine

Thomas Kappe\*, Wolfgang Golser<sup>2)</sup> und Wolfgang Stadlbauer<sup>3)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,  
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz

Eingegangen am 13. Oktober 1977

Die Reaktion der (Chlorformyl)ketene **2** mit Triazenen (**3**) in Ether liefert mesoionische 1,2,3-Triazine (**4**). Die Struktur dieser Verbindungen wird durch Solvolysereaktionen sowie katalytische Hydrierungen gestützt. Die Verbindung **4a** reagiert bei 140°C unter Verlust von Azobenzol (**9**) und Stickstoff zum 3,3'-Biazetidintetraon **8**.

Mesoionic Six-membered Heterocycles, X<sup>1)</sup>

### Synthesis and Reactions of Mesoionic 1,2,3-Triazines

The reaction of (chloroformyl)ketenes **2** with triazenes **3** in ether yields mesoionic 1,2,3-triazines **4**. The structure of these compounds is substantiated by solvolysis and hydrogenation reactions. At 140°C compound **4a** loses azobenzene (**9**) and nitrogen to give the 3,3'-biazetidinetetraone **8**.

Mesoionische 1,2,4-Triazinverbindungen wurden bereits 1972 von Prystas<sup>4)</sup> synthetisiert. Mesomere 1,3,5-Triazinbetaine sind sowohl von Coburn<sup>5)</sup> als auch von Stadlbauer<sup>6)</sup> beschrieben worden. Wir berichten nunmehr über die Synthese und Reaktionen von analogen 1,2,3-Triazinssystemen. Diese lassen sich mit Hilfe der aus Malonylchloriden (**1**) durch HCl-Abspaltung leicht zugänglichen (Chlorformyl)ketene **2**<sup>7)</sup> und den Triazenen **3a, b** in guten Ausbeuten (65–90%) durch Umsetzung in Ether gewinnen. Beim Versuch, durch Verwendung von Kohlensuboxid auch die in 5-Stellung unsubstituierten Derivate von **4** zu erhalten, traten bei der Reaktion mit **3a** nur Zersetzungsprodukte auf, mit dem nucleophileren **3b** wurde in fast quantitativer Ausbeute das offenkettige Malonsäurederivat **5** gebildet.

Die erhaltenen Triazine **4a–d** können nur durch eine Reihe mesomerer Grenzformeln (z. B. A–F) beschrieben werden (für die Nomenklatur wurde die Formel A gewählt, s. Exp. Teil). Demnach handelt es sich bei den Betainen **4** um maskierte 1,3- und 1,4-Dipole. Es war uns allerdings nicht möglich, mit den bei 6-Ringmesoionen bisher erfolgreichen Dipolarophilen (Acetylendicarbonsäureester<sup>8,9,10)</sup>, Maleinsäureanhydrid<sup>8)</sup>, Aryl-

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: G. Schindler und Th. Kappe, *Synthesis* 1977, 243.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation W. Golser, Univ. Graz 1972.

<sup>3)</sup> Versuche W. Stadlbauer, 1977.

<sup>4)</sup> M. Prystas, V. Uchtylova und J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 934 (1972).

<sup>5)</sup> R. A. Coburn und B. Bhooshan, *J. Org. Chem.* **38**, 3868 (1973); *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 187 (1975).

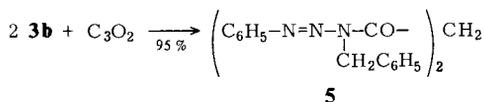
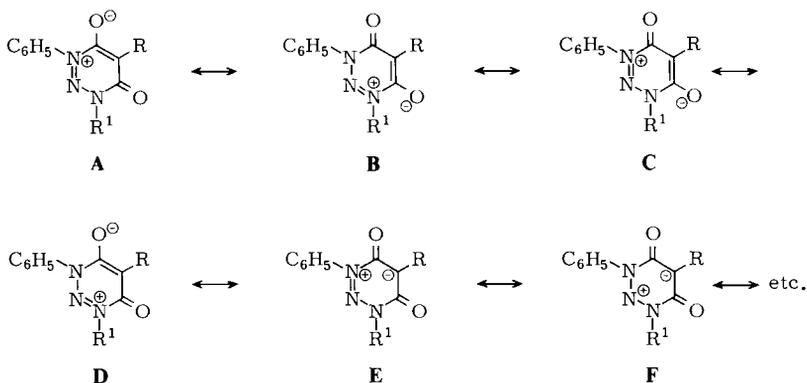
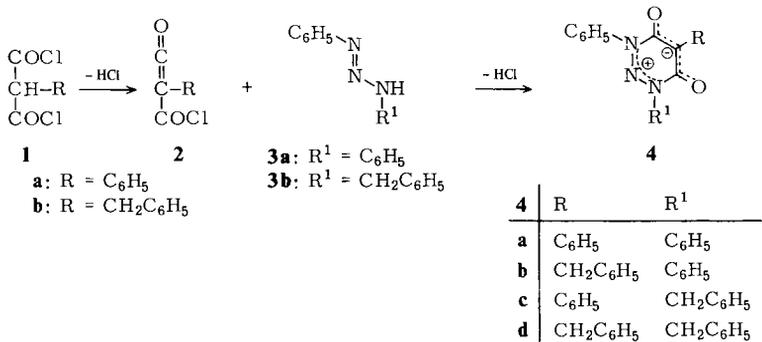
<sup>6)</sup> W. Stadlbauer und Th. Kappe, *Chem. Ber.* **109**, 3661 (1976).

<sup>7)</sup> S. Nakanishi und K. Butler, *Org. Prep. Proced. Int.* **7**, 155 (1975); *Ch. Pfizer and Co., Inc.* (Erf. K. Butler), Union of South Africa Pat. 6900059 (25. 6. 1969) [*Chem. Abstr.* **72**, P 66625a (1970)].

<sup>8)</sup> Th. Kappe und W. Lube, *Angew. Chem.* **83**, 967 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 825 (1971).

<sup>9)</sup> K. T. Potts und M. Sorm, *J. Org. Chem.* **36**, 8 (1971); **37**, 1422 (1972).

<sup>10)</sup> Th. Kappe und W. Golser, *Chem. Ber.* **109**, 3668 (1976).

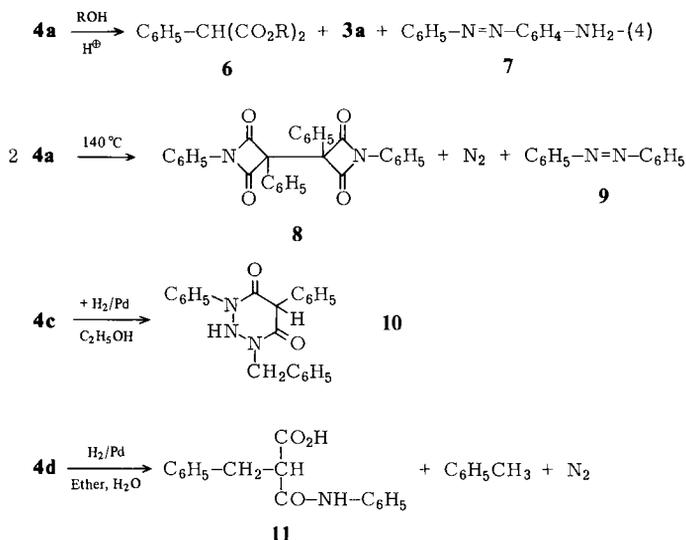


isocyanaten<sup>10)</sup> und Tetracyanethylen<sup>11)</sup>) Cycloadditionsprodukte zu erhalten. Der Grund hierfür dürfte u. a. auch in der geringen thermischen Stabilität der Zwitterionen **4** liegen (vgl. auch die Thermolyse von **4a** zu **8**). Gegenüber solvolytischen Einflüssen zeigen die Verbindungen ein abgestuftes Verhalten. Während das Dibenzylderivat **4d** erst nach 30 min Erhitzen in 2 N HCl Hydrolyse zu Benzylmalonsäure und Zersetzungsprodukten von **3b** erleidet, wird die Triphenylverbindung **4a** beim Erhitzen in Ethanol in Gegenwart katalytischer Mengen HCl bereits nach 5 min in Phenylmalonsäure-diethylester (**6**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und Diphenyltriazen (**3a**) zerlegt, wobei sich durch das saure Reaktionsmedium **3a** zum Teil bereits in 4-Aminoazobenzol (**7**) umlagert. Auch in 2 N HCl ist nach 5 min Erhitzen die Spaltung in Phenylmalonsäure (**6**, R = H) und **7** beendet. Dementsprechend sind auch nur **4b** und **d** durch Umkristallisation zu reinigen.

Beim Erhitzen von **4a** in Xylol (versuchte Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester) bzw. bei der Umsetzung von **2a** mit **3a** in siedendem Xylol anstelle von Ether wurde

<sup>11)</sup> W. Lube, Dissertation, Univ. Graz 1972; K. Thonhofer, Dissertation, Univ. Graz 1977.

eine farblose Substanz (**8**) erhalten, der aufgrund der Elementaranalyse und des Massenspektrums die Summenformel  $C_{30}H_{20}N_2O_4$  zukommt; zusätzlich läßt sich die Entstehung von Azobenzol (**9**) feststellen. Somit ist die neue Verbindung aus zwei Molekülen **4a** unter Verlust von **9** und  $N_2$  entstanden. Wegen des für Malonylimide äußerst charakteristischen IR-Spektrums<sup>12)</sup> mit einer schwachen Bande bei 1875, einer stärkeren bei 1845 und einer sehr starken bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  kommt für **8** nur die Struktur eines Biazetidintetraons in Betracht.



Die Bildung von **8** könnte durch Dimerisierung von zwei Molekülen **4a** unter Ladungsausgleich eingeleitet werden (Dimerisierungen von 6-Ringmesoionen wurden erstmals von *Prystas*<sup>13)</sup> an Pyrimidinsystemen beobachtet). Aus diesem Additionsprodukt kann durch Verlust von Azobenzol und Stickstoff **8** entstehen. Eine alternative Möglichkeit ist die primäre Übertragung eines Phenylkerns von einem Molekül **4a** anionotrop auf ein zweites. Durch Abspaltung von Stickstoff aus dem ersten und Azobenzol aus dem zweiten Molekül entsteht ein Azetidion-Kation und ein Azetidion-Anion, welche durch Kombination **8** ergeben. Eine formal analoge Kombination eines Cyclopropenyl-Kations mit einem Cyclopropenyl-Anion wurde erst kürzlich beschrieben<sup>14)</sup>. Eine ausführliche Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen, die zur Bildung von **8** führen, findet sich in der Dissertation von *Golser*<sup>15)</sup>. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Ringkontraktion von Triazinonen zu  $\beta$ -Lactamen seit den frühesten Tagen der Penicillinforschung<sup>16)</sup> angestrebt wurde, jedoch erst in letzter Zeit mit einigem Erfolg realisiert werden konnte<sup>17)</sup>.

<sup>12)</sup> *A. Ebnöther, E. Jucker, E. Rissi, J. Rutschmann, E. Schreier, R. Steiner, R. Süess und A. Vogel*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 918 (1959); *E. Testa, L. Fontanella, G. F. Christiani und L. Mariani*, ebenda **42**, 2370 (1959).

<sup>13)</sup> *M. Prystas*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 4241 (1967).

<sup>14)</sup> *R. W. Johnson, T. Widlanski und R. Breslow*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4685.

<sup>15)</sup> *W. Golser*, Dissertation, Univ. Graz 1972, S. 46–50.

<sup>16)</sup> *W. E. Bachmann und M. W. Cronyn* in *The Chemistry of Penicillin*, S. 853, Princeton University Press, Princeton 1949.

<sup>17)</sup> *P. Y. Johnson, N. R. Schmuff und Ch. E. Hatch III*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4089; und dort zit. Lit.

Bei der katalytischen Hydrierung des Mesoions **4c** an Pd/Aktivkohle in Ethanol unter Normalbedingungen erfolgt die Aufnahme eines Moläquivalents Wasserstoff. Das entstandene Hexahydrotriazindion **10** liegt aufgrund der IR-Banden bei 1705 und 1655  $\text{cm}^{-1}$  in der Diamidform vor; ein weiteres Indiz für das Nichtauftreten einer enolierten Form ist die Tatsache, daß mit Diazomethan keine Methylierung möglich ist. Bemerkenswert ist, daß bei **4c** bzw. **10** keine hydrogenolytische Entbenzylierung eintritt. Die Verbindung **4d** läßt sich in Ethanol unter den oben genannten Bedingungen nicht hydrieren. In nicht getrocknetem Ether erfolgt an Palladium Hydrierung, Hydrogenolyse und Hydrolyse (in nicht geklärter Reihenfolge) unter Bildung von Benzylmalon säure-monoanilid (**11**), Toluol und Stickstoff.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich*, Proj. Nr. 2748.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 421;  $^1\text{H-NMR}$ : Varian A-60 A; MS: AEI MS 20 (70 eV).

*4-Oxo-1,3,5-triphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-triazin-1-ium-6-olat (4a)*: 2.0 g (10 mmol) Diphenyltriazen (**3a**) werden in 20 ml absol. Ether tropfenweise mit 1.5 ml (10 mmol) (Chlorformyl)phenylketen (**2a**) versetzt. Unter starker HCl-Entwicklung fällt sofort ein orangegelber Niederschlag aus. Nach ca. 20 min wird abgesaugt und möglichst rasch mit Ether, anschließend mit Petrolether säurefrei gewaschen. Umkristallisation war nicht möglich; intensiv gelb gefärbte Nadeln, Schmp. 171–172°C (Zers.); Ausb. 2.2 g (65%).

IR (KBr): 1680–1630 s (C=O), 1595  $\text{cm}^{-1}$  w (C=C, Aromat). – MS:  $m/e$  = 341 (22%,  $\text{M}^+$ ), 313 (8%), 312 (4%), 270 (6%), 237 (11%), 236 (24%), 220 (6%), 195 (23%), 194 (100%), 165 (57%), 119 (10%), 118 (31%), 105 (15%), 91 (8%), 90 (10%), 77 (17%), 63 (6%), 51 (6%), 44 (20%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  (341.4) Ber. C 73.89 H 4.43 N 12.31 Gef. C 74.24 H 4.57 N 12.14

*5-Benzyl-4-oxo-1,3-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-triazin-1-ium-6-olat (4b)*: 2.0 g (10 mmol) **3a** in 20 ml Ether werden mit 1.6 ml (10 mmol) Benzyl(chlorformyl)keten (**2b**) versetzt. Nach 20 min wird rasch abgesaugt und mit Ether säurefrei gewaschen. Orangegelbe Prismen aus Methanol (nicht zu lange erhitzen, sonst erfolgt Hydrolyse!); Schmp. 156–157°C (Zers.); Ausb. 3.2 g (90%).

IR (KBr): 1695 sh, 1680–1630 s (C=O), 1625 sh, 1615 sh, 1590  $\text{cm}^{-1}$  w (C=C, Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.76 (s; Benzyl- $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.9 (m; 15 arom. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  (355.4) Ber. C 74.35 H 4.82 N 11.82 Gef. C 74.58 H 4.93 N 11.65

*3-Benzyl-4-oxo-1,5-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-triazin-1-ium-6-olat (4c)*: 2.11 g (10 mmol) 3-Benzyl-1-phenyltriazin (**3b**) in 50 ml Ether werden mit 1.5 ml (10 mmol) **2a** versetzt. Nach 20 min Rühren wird rasch abgesaugt und mit Ether HCl-frei gewaschen, da sonst Zersetzung eintritt. Umkristallisation war nicht möglich; orangegelbe Nadeln, Schmp. 134–135°C (Zers.); Ausb. 2.3 g (66%).

IR (KBr): 1680–1610 s (C=O), 1595  $\text{cm}^{-1}$  m (C=C, Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 5.6 (s; Benzyl- $\text{CH}_2$ ), 7.2–7.6 (m; 15 arom. H). – MS:  $m/e$  = 356 (6%,  $\text{M} + 1$ ), 355 (20%,  $\text{M}^+$ ), 353 (10%), 327 (2%), 261 (5%), 180 (67%), 105 (39%), 91 (71%), 77 (100%), 65 (10%), 51 (13%), 44 (24%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  (355.4) Ber. C 74.35 H 4.82 N 11.82 Gef. C 74.61 H 4.98 N 11.60

*3,5-Dibenzyl-4-oxo-1-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-triazin-1-ium-6-olat (4d)*: Zu einer Lösung von 2.11 g **3b** in 50 ml Ether tropft man unter ständigem Rühren 1.6 ml (10 mmol) **2b**, saugt nach

20 min ab, wäscht mit Ether und kristallisiert aus Xylol um. Gelbe Nadeln, Schmp. 148–149°C (Zers.); Ausb. 2.85 g (77%).

IR (KBr): 1690 m, 1680–1620 s (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> w (C=C, Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 3.69 (s; CH<sub>2</sub> an C-5), 5.52 (s; CH<sub>2</sub> an N-3), 7.1–7.6 (m; 15 arom. H).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (369.4) Ber. C 74.78 H 5.18 N 11.37 Gef. C 74.51 H 5.10 N 11.41

3,7-Dibenzyl-1,9-diphenyl-1,2,3,7,8,9-hexaaza-1,8-nonadien-4,6-dion (**5**): Eine Lösung von 2.11 g (10 mmol) **3b** in 50 ml Ether wird mit 0.7 ml (10 mmol) C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 24 h bei 5°C stehen gelassen. Dann wird das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und aus Xylol umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 142–143°C; Ausb. 2.65 g (95%).

IR (KBr): 1720–1650 s (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> w (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.77 (s; COCH<sub>2</sub>CO), 5.26 (s; 2 Benzyl-CH<sub>2</sub>), 7.15 (s; 10 arom. H), 7.2–7.7 (m; 10 arom. H). – MS: *m/e* = 490 (2%, M<sup>+</sup>), 282 (3%), 281 (3%), 280 (3%), 212 (5%), 183 (25%), 182 (15%), 167 (5%), 165 (5%), 132 (5%), 107 (8%), 106 (69%), 105 (96%), 93 (37%), 91 (100%, Benzyl), 77 (100%, Phenyl).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (490.6) Ber. C 71.00 H 5.34 N 17.13 Gef. C 71.98 H 5.58 N 17.39

Hydrolyse von **5**: 10 mg **5** werden 2 min in 5 N KOH erhitzt, wobei Hydrolyse eintritt und das anfänglich farblose Produkt eine gelbe Farbe annimmt. Die Färbung kommt durch freigesetztes 3-Benzyl-1-phenyltriazin (**3b**) zustande, das nach Ausschütteln mit Ether durch DC-Vergleich identifiziert werden kann.

Hydrolyse von **4a**: 20 mg **4a** werden 5 min in 20 ml 2 N HCl zum Sieden erhitzt. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert und kann durch DC-Vergleich als das in HCl schwer lösliche *p*-Aminoazobenzol (**7**) identifiziert werden (entstanden durch protonenkatalysierte Umlagerung des primär vorhandenen **3a**). Durch Extraktion des Filtrats mit Benzol/Ether (1:1) und Einengen der organischen Phase erhält man die in HCl leicht lösliche Phenylmalonsäure (**6**, R = H); Schmp. und Misch.-Schmp. 150–151°C, DC-identisch mit einem authentischen Präparat.

Hydrolyse von **4d**: 0.2 g **4d** werden wie vorstehend beschrieben mit 20 ml 2 N HCl behandelt. Neben den bekannten Zersetzungsprodukten<sup>18)</sup> des primär entstandenen **3b** (Benzylchlorid, Phenol, Anilin und Benzylamin), die durch GC-Vergleich nachgewiesen werden können, entsteht auch Benzylmalonsäure, die wie voranstehend isoliert wird (Schmp. und Misch.-Schmp. 119–120°C, DC-identisch mit einem authentischen Präparat).

Alkoholyse von **4a**: Erhitzen von 20 mg **4a** in 10 ml Ethanol liefert bei Anwesenheit von Spuren an HCl nach 5 min ein Gemisch von **3a** und **7**, die durch DC-Vergleich identifiziert werden können. Extrahiert man das Reaktionsgemisch nach Zugabe von 10 ml Wasser mit Ether und neutralisiert die organische Phase mit NaHCO<sub>3</sub>, so kann durch GC-Analyse (Vergleich mit einem authentischen Präparat) Phenylmalonsäure-diethylester (**6**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) nachgewiesen werden.

#### 1,1',3,3'-Tetraphenyl-3,3'-biazetidin-2,2',4,4'-tetraon (**8**)

a) 2.0 g (10 mmol) **3a** in 50 ml Xylol werden bei Siedehitze mit 1.5 ml (10 mmol) **2a** versetzt. Es setzt HCl-Entwicklung ein, anschließend ist eine Farbverschiebung der Lösung von tiefrot nach gelborange zu beobachten. Nach 15 min ist die Reaktion beendet, und beim Abkühlen kristallisiert eine schwach gelbe Verbindung aus. Ausb. 1.05 g (68%).

b) Verbindung **8** wird auch durch 10 min Erhitzen von 1.7 g **4a** in Xylol erhalten. Ausb. 0.83 g (70%); Schmp. nach beiden Methoden 290°C (aus Dioxan). Bei beiden Ansätzen ist nach dem Abfiltrieren von **8** im Filtrat Azobenzol (**9**) nachweisbar (DC-Vergleich, Schmp. und Misch.-Schmp.).

<sup>18)</sup> H. Goldschmidt und J. Holm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1016 (1888); O. Dimroth, ebenda **38**, 670 (1905).

IR (KBr): 1875 w, 1845 m, 1750 s (C=O), 1590  $\text{cm}^{-1}$  m (Aromat). – MS:  $m/e = 472$  (4%,  $\text{M}^+$ ), 354 (71%), 329 (9%), 234 (100%), 208 (21%), 278 (100%), 165 (5%), 152 (26%), 151 (21%), 150 (10%), 139 (7%), 129 (7%), 126 (11%), 119 (11%), 117 (15%), 105 (7%), 103 (11%), 89 (100%), 88 (23%), 77 (38%, Phenyl), 76 (55%), 63 (35%), 51 (21%), 44 (18%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (472.5) Ber. C 76.26 H 4.27 N 5.93 Gef. C 75.91 H 4.19 N 6.16

*1-Benzyl-3,5-diphenyl-1,2-dihydro-1,2,3-triazin-4(3H),6(5H)-dion* (**10**): 1.8 g (5 mmol) **4c** werden in 50 ml Ethanol unter Zugabe von 0.5 g Pd/Aktivkohle (5%) hydriert. Die  $\text{H}_2$ -Aufnahme ist nach 2 h beendet. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wenig Methanol angerieben. Farblose Plättchen vom Schmp. 136–137°C (aus Methanol/Wasser 2:1); Ausb. 1.32 g (73%).

IR (KBr): 1705 s, 1655 (C=O), 1590  $\text{cm}^{-1}$  w (Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 4.75$  (s; Benzyl- $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.4 (m; arom. H), 8.9 (s; NH). – MS:  $m/e = 357$  (6%,  $\text{M}^+$ ), 238 (13%), 210 (36%), 183 (5%), 118 (100%), 105 (6%), 91 (100%), 77 (23%), 65 (7%), 44 (20%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (357.4) Ber. C 73.93 H 5.36 N 11.76 Gef. C 73.75 H 5.44 N 11.72

*Benzylmalonsäure-monoanilid* (**11**): 1.85 g (5.0 mmol) **4d** in 50 ml Ether werden mit 0.5 g Pd/Aktivkohle (5%) versetzt und 2 h bei 20°C unter 2 at  $\text{H}_2$ -Druck hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung eingengt, wobei **11** kristallin ausfällt. Ausb. 1.16 g (86%) farblose Prismen vom Schmp. 190–191°C (aus Methanol). Vor dem Einengen ist im Reaktionsansatz Toluol vorhanden, das durch GC-Analyse nachgewiesen werden kann. Das so erhaltene **11** stellt eine neue Modifikation dar, dessen IR-Spektrum mit dem eines authentischen Präparates nicht übereinstimmt. Erst nach erneutem Umkristallisieren und Animpfen mit einem nach Ziegler und Brus<sup>19)</sup> hergestellten Produkt stimmen IR-Spektrum und Schmp. mit diesem überein: Plättchen aus Methanol, Schmp. 173–174°C.

IR (KBr) von **11** (Schmp. 190–191°C): 3340 m (OH, scharf), 3200–2800 m (NH), 1745 s, 1730 m (C=O), 1620 m, 1600 m, 1555  $\text{cm}^{-1}$  m. – IR (KBr) von **11** (Schmp. 173–174°C): 3080–2850 w, m (sieben scharfe Banden, NH, OH, CH), 1755 s (C=O), 1670 (Amid-C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$  w (Aromat). – MS:  $m/e = 269$  (6%,  $\text{M}^+$ ), 225 (8%), 224 (13%), 131 (12%), 126 (27%), 111 (12%), 109 (12%), 106 (14%), 104 (12%), 97 (14%), 95 (20%), 93 (100%), 91 (37%), 81 (20%), 77 (20%), 55 (43%), 44 (43%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20 Gef. C 71.36 H 5.61 N 5.29

<sup>19)</sup> E. Ziegler und G. Brus, Monatsh. Chem. **98**, 1101 (1967).