

Synthesen mit 2-Diazo-1,3-diketonen, III¹⁾

Cyclokondensationen mit H-Nucleophilen

Lilly Capuano*, Wolfgang Fischer, Horst Scheidt und Maria Schneider

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 19. Oktober 1977

Die durch thermische Wolff-Umlagerung der 2-Diazo-1,3-diketone **1** erzeugten Acylketene **4** reagieren mit Urethanen, Harnstoffen, Amidinen bzw. einem Imidokohlensäureester durch 4 + 2-Cyclokondensation zu den Oxazinen **2**, **12**, **16** bzw. Pyrimidinen **13**, **17**; durch 2 + 2-Cyclisierung zu den β -Keto-enaminen **18**. Mit Arylhydrazinen werden 4-Aryl-3-pyrazolin-5-one **6** gewonnen. In Gegenwart von Methylhydrazin bzw. Hydrazinhydrat dagegen erfolgt spontane Acylspaltung von **1** unter Bildung von (*N*-Methyl)Benzhydrazid in quantitativer Ausbeute.

Syntheses with 2-Diazo-1,3-diketones, III¹⁾

Cyclocondensations with H-Nucleophiles

Acylketenes **4**, generated by the thermic Wolff rearrangement of 2-diazo-1,3-diketones **1**, undergo 4 + 2-cyclocondensation with urethanes, ureas, amidines as well as with an imidocarbonic ester, affording the oxazines **2**, **12**, **16** and pyrimidines **13**, **17**, respectively; competitively, by 2 + 2-cyclization the β -keto-enamines **18** are formed. Using aryl hydrazides, the 4-aryl-3-pyrazoline-5-ones **6** are obtained. In contrast, in the presence of methylhydrazine or hydrazine hydrate, acyl cleavage of **1** readily proceeds to form (*N*-methyl)benzohydrazide in quantitative rate.

2-Diazo-1,3-diketone **1** reagieren mit Arylisocyanaten, Arylcyanaten bzw. Benzonitril in der Hitze durch 4 + 2-Cycloaddition der intermediären Acylketene **4** an die CN-Mehrfachbindung, wobei arylsubstituierte 2,4-Dioxo- und 4-Oxo-1,3-oxazine gebildet werden²⁻⁴⁾.

In Erweiterung des Verfahrens wurden im folgenden als Abfangsreagenzien der Acylketene H-Nucleophile eingesetzt, die sich (formal) von den bisher benutzten Dienophilen durch Addition eines Moleküls Alkohol bzw. Amin ableiten und daher zu den gleichen Heterocyclen führen könnten wie diese; sie sind im allgemeinen leichter zugänglich und auf Grund der geringeren Flüchtigkeit als Reaktionspartner bei der Thermolyse besser geeignet als die ihnen zugrundeliegenden Mehrfachbindungssysteme.

1a reagiert mit den Urethanen **7a–g** bzw. den Harnstoffen **8a–c** bei 100–120°C meist nur zu den acyclischen Addukten **7h–n**, **8d–f**, charakterisiert im NMR-Spektrum

¹⁾ II. Mitteil.: L. Capuano, Th. Tammer und R. Zander, Chem. Ber. **109**, 3497 (1976).

²⁾ L. Capuano, H. R. Kirn und R. Zander, Chem. Ber. **109**, 2456 (1976).

³⁾ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181, 2099 (1965).

⁴⁾ Vgl. G. Jäger und J. Wenzelburger, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1689.

	R ¹	R ²		R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
7a	H	H	8a	H	H	H	9a	H	H	H
b	Me	H	b	H	Me	H	b	Ph	H	H
c	Et	H	c	Me	Me	H	c	H	Me	Ph
d	Pr	H	d	H	H	PhCOCH(Ph)CO	d	Ph	H	Ph
e	C ₆ H ₁₁	H	e	H	Me	PhCOCH(Ph)CO				
f	Ph	H	f	Me	Me	PhCOCH(Ph)CO				
g	-[CH ₂] _k -NHCO ₂ Et	H								
h	H	PhCOCH(Ph)CO								
i	Me	PhCOCH(Ph)CO								
j	Et	PhCOCH(Ph)CO								
k	Pr	PhCOCH(Ph)CO								
l	C ₆ H ₁₁	PhCOCH(Ph)CO								
m	Ph	PhCOCH(Ph)CO								
n	-[CH ₂] _k -NR ² CO ₂ Et	PhCOCH(Ph)CO								

	R bzw. RR	R ¹		R bzw. RR	R ¹	R ²		R bzw. RR	R ¹	R ²
12a	Ph	H	13a	Ph	H	H	14a	Ph	H	H
b	Ph	Me	b	Ph	Me	H	b	Ph	Ph	H
c	Ph	Et	c	Ph	Et	H	c	Ph	Ph	Ph
d	Ph	Pr	d	Ph	Pr	H	d		Ph	Ph
e	Ph	C ₆ H ₁₁	e	Ph	Ph	H				
f	Ph	Ph	f	Ph	-[CH ₂] _k - 	H				
g	Ph	-[CH ₂] _k - 	g		H	H	18a	Ph		
h		H	h	Ph	H	Me	b			
			i	Ph	Me	Me			19a	H
									b	Me

((CD₃)₂SO) durch das saure Proton der Ketoform bei $\tau = 2.96-3.50$ (**7**) bzw. 3.86, 4.00 (**8**). Diese cyclokondensieren jedoch bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure⁵⁾ in guter bis quantitativer Ausbeute, wobei Acyl-, Aryl- und am Ringstickstoff unsubstituierte 2,4-Oxazindione **12** bzw. Uracile **13** gebildet werden. Wie sich aus einem Vergleich mit den weiter unten beschriebenen, an N-1 unsubstituierten Uracilen ergibt, findet die Acylierung der monosubstituierten Harnstoffe bevorzugt am unsubstituierten Stickstoff statt, und die Produkte der Cyclisierung sind 1-substituiert. Die in 1-Stellung unsubstituierten Uracile konnten durch O,N-Austausch von **12** gegen Ammoniak hergestellt werden. Alle Ringe mit einem unsubstituierten Stickstoff sind im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) durch ein Signal bei $\tau = 0.38-0.58$ (**12**) bzw. -1.66 bis 0.24 (**13**) charakterisiert, das nach Deuterierung verschwunden ist und dem NH der Lactamform zugeschrieben werden kann⁶⁾.

Im Gegensatz zu **7** und **8** reagieren die Benzamidine **9** mit **1** in der Regel in einem Arbeitsgang zum Heterocyclus. Doch ist der Reaktionsverlauf je nach dem Grad der Substitution verschieden: Dibenzoyldiazomethan (**1a**) liefert mit unsubstituiertem Benzamidin (**9a**)/Triethylamin bei 120°C nur geringe Mengen des Triphenyl-4-oxazinons **16**; dieses läßt sich formal vom hypothetischen Primäraddukt **14a** durch Eliminierung von Ammoniak ableiten. Das Hauptprodukt der Reaktion ist das 4-Pyrimidon **17**, das möglicherweise aus **14** durch Wasserabspaltung entstanden ist. Es besitzt im NMR-

⁵⁾ Analog R. N. Warrener und E. N. Cain, Tetrahedron Lett. 1966, 3231.

⁶⁾ Vgl. T. J. Batterham, NMR Spectra of simple Heterocycles, S. 102, John Wiley and Sons, New York 1972.

Tab.: Die wichtigsten NMR-Daten der erstmalig hergestellten Verbindungen (τ -Werte)^{a)}

Nr.	Aromat. H	Methin-H	CH ₂	CH ₃	NH
2	2.30–3.00	—	—	7.67	—
5h	1.66–3.44	4.00	—	—	–0.30
i	2.12–3.28	6.00	7.54–8.24 (4H)	8.50; 8.64	0.92
j	2.26–3.40	6.00	7.70–8.24 (4H); 8.70 (10H)	—	0.96
k	1.80–3.50	4.28	—	—	1.24; 3.80
l	2.56–3.31	6.73	7.44–8.05 (4H); 8.56 (10H)	—	1.55; 3.89
m	1.66–3.40	3.94	—	—	–0.60; 0.72
o	2.56–3.27	6.64	7.47–8.43 (4H)	8.80; 8.90	1.65; 3.87
p	1.52–3.20	6.24	7.50–8.24 (4H)	8.78; 8.80	–0.28; 0.18; 0.78
6a	um 2.60	—	—	—	—
b	2.47–2.87	—	7.38 (2H); 7.63 (2H)	8.80	—
c	2.50–2.87	—	7.38 (2H); 6.62 (2H); 8.52 (10H)	—	—
d	um 2.72	—	—	—	–0.64 (NH oder OH)
e	1.60–2.80	—	—	—	–1.06 (NH oder OH)
f	2.28–2.94	—	7.22 (2H); 7.66 (2H)	8.76	–0.12 (NH oder OH)
g	1.46–2.44	—	7.06 (2H); 7.66 (2H)	8.76	–0.66 (NH oder OH)
h	2.16–2.80	—	7.10 (2H); 7.60 (2H); 8.46 (10H)	—	nicht sichtbar
i	1.50–2.40	—	7.04 (2H); 7.64 (2H); 8.46 (10H)	—	nicht sichtbar
7h	1.80–2.80	3.50	5.90 (q)	8.84 (t)	–1.08
i	1.83–2.80	3.14	5.90 (q)	8.84 (t)	—
j	1.83–2.70	3.14	5.85 (q); 6.20 (q)	8.84 (t); 8.90 (t)	—
k	1.82–2.82	3.14	5.90 (q); 6.28 (t); 8.44 (m)	8.90 (t); 9.16 (t)	—
l	1.85–2.71	3.40; 5.50	5.85 (q); 7.80–8.80 (10H)	8.80 (t)	—
m	1.74–2.86	2.96	5.96 (q)	9.06 (t)	—
n	1.78–2.86	3.13	5.88 (q); 6.24; 8.64	8.87 (t)	—
8d	1.68–2.75	3.86	—	—	–0.72; unter arom. H
e	1.74–2.66	4.00	—	7.25 (5; d)	–0.60; nicht sichtbar

Tab. (Fortsetzung)

Nr.	Aromat. H	Methin-H	CH ₂	CH ₃	NH	NH (NH oder OH)
10 (11)	2.28–3.00	—	—	—	—	0.90 (NH oder OH)
12a	um 2.62	—	—	—	—	0.58
b	um 2.52	—	—	6.69	—	—
c	um 2.62	—	6.06 (q)	8.80 (t)	—	—
d	um 2.60	—	6.13 (t); 8.29 (m)	9.07 (t)	—	—
e	um 2.62	5.36	7.98–9.12	—	—	—
g	um 2.62	—	6.13; 8.54	—	—	—
h	—	—	7.34 (2H; 1.0 ± 0.2; t); 7.46 (2H; 1.0 ± 0.2; t)	8.74	—	—
13a	2.50–3.20	—	—	—	—	1.30 (2H)
b	2.50–3.04	—	—	6.76	—	1.40
c	2.46–3.00	—	6.00 (q)	8.80 (t)	—	1.46
d	2.46–3.00	—	6.06 (t); 8.34 (m)	9.10 (t)	—	1.26
e	2.33–3.00	—	—	—	—	1.35
f	2.40–3.16	—	6.10; 8.56	—	—	0.98
g	—	—	6.90–8.56	—	—	0.80; 1.96
h	2.60–3.10	—	—	8.84; 8.94	—	1.66
i	2.50–3.18	—	—	7.10	—	—
14b	1.80–3.26	3.98	—	6.98	—	—
16	1.40–2.76	—	—	—	—	0.34
17	1.50–2.80	—	—	—	—	2.04
18a	2.32–3.34	—	—	—	—	4.20
b	2.52–3.46	—	7.66 (4H)	8.92	—	1.88
19b	2.17–2.95	4.47	—	6.68	—	—

^{a)} Tetramethylsilan als innerer Standard. **5k, l, o; 7l; 8e; 12a, h; 16; 17; 18a, b; 19b** in CDCl₃; alle anderen in (CD₃)₂SO.

Spektrum (CDCl_3) ein gegen D_2O austauschbares Proton bei $\tau = 2.04$, das dem NH der Lactamform zugeordnet wurde⁶⁾. Setzt man **1a** dagegen mit *N*-Phenyl- (**9b**) bzw. *N*-Methyl-*N*-phenylbenzamidin (**9c**) um, so fällt **16** bereits bei 100°C ohne Triethylaminkatalyse in Ausbeuten um 50% an. Die isolierten Nebenprodukte Benzoylphenylacetanilid (**19a**) bzw. *N*-Methyl-benzoylphenylacetanilid (**19b**) sind Abfangprodukte der bei der Cyclisierung eliminierten Amine. Die Darstellung von **16** aus **1a** und Benzonitril ist weniger ergiebig.

Bei Ausführung der Thermolyse mit **9b** in Gegenwart von Calciumoxid gelang es erstmalig, anstelle von **16** das Primäraddukt **14b** in Form orange-gelber Kristalle zu fassen. **14b** zeigt im IR-Spektrum (KBr) weder NH- noch CO-Signale, was auf starke H-Brücken hinweisen könnte. Doch besitzt es im NMR-Spektrum ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) ein NH- und CH-Signal bei $\tau = -0.34$ bzw. 3.98 an ähnlicher Stelle wie **19a** und scheint daher in diesem Lösungsmittel in der nicht enolisierten Iminform zu überwiegen. In siedendem Xylol wandelt es sich in **16** um.

Einen verschiedenen Verlauf nimmt die Thermolyse von **1a** bzw. Diazodimedon (**1b**) mit *N,N'*-Diphenylbenzamidin (**9d**): die goldgelben Reaktionsprodukte sind um eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ -Einheit ärmer als die hypothetischen Primäraddukte **14c, d**. Sie zeigen im NMR-Spektrum (CDCl_3) ein Signal bei $\tau = -4.20$ bzw. -1.88 , das nach Deuterierung verschwunden ist. Eines von ihnen (aus **1b**) entfärbt Brom momentan. Auf Grund dieser Befunde wurde für diese Produkte die Konstitution der β -Keto-enamine **18a, b** vorgeschlagen. Ihre Bildung an dieser Stelle läßt sich durch eine 2 + 2-Cycloaddition des Ketens an die Imidbindung zum nicht isolierten β -Lactam **15** und dessen Stabilisierung durch Isocyanatabspaltung erklären. Ein in geringer Ausbeute anfallendes Nebenprodukt von **18a** besitzt gleiche Bruttoformel wie **14c**, könnte jedoch cyclische Struktur haben, da es farblos ist und im NMR-Spektrum ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) anstelle des CH-Signals um $\tau = 4.00$ ein deuterierbares Proton (OH oder NH) bei 0.90 enthält. Auf Grund der Bildungsweise ist die Konstitution des 2-Anilino-dihydro-4-oxazinons **10** wahrscheinlich, doch läßt sich die des isomeren 2-Hydroxy-dihydro-4-pyrimidons **11** nicht absolut ausschließen.

Triphenylbenzamidin reagiert nicht mit Diazodiketonen.

Als Arylcyanat-Alkoholaddukt wurde der Imidokohlensäure-ethylester-4-tolyester (**3**) mit **1a** in der Hitze umgesetzt und in guter Ausbeute ein bisher noch nicht beschriebenes 2-Tolyloxy-4-oxazinon **2** gewonnen. Die Reaktion stellt weitere Synthesen von Oxazinylethern unter Umgehung der Cyanate als Dienophile²⁾ in Aussicht.

Eine präparativ interessante Cyclokondensation mit Acylketenen ergibt sich bei der Anwendung von Hydrazinen als H-Nucleophilen, die nicht den Charakter von Dienophilderivaten haben, jedoch analog den Harnstoffen über zwei nucleophile Zentren verfügen. Hydrazobenzol (**5a**), Phenyl- (**5b**) und 4-Nitrophenylhydrazin (**5c**) reagieren mit **1** im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 1 zu den β -Oxo- bzw. β -Hydrazonoacetohydraziden **5h–o** bzw. **p**. Sie besitzen im NMR-Spektrum (meist in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; **5k, l, o** in CDCl_3) ein saures CH-Singulett um $\tau = 4.00$ (**5h, k, m**, acyclischer Acylrest) bzw. -Triplet um 6.00 (**5i, j, l, o, p**, cyclischer Acylrest), das auf die Ketoform hinweist. **5h–j** aus **5a** zeigen ein NH-Signal bei $\tau = -0.30$ bis 0.96 ; **5k–o** aus **5b, c** zwei und **5p** drei verschiedene NH-Signale zwischen -0.60 und 3.89 . Daraus geht hervor, daß die Acylierung ähnlich wie bei den Harnstoffen vorzugsweise am unsubstituierten Stickstoff erfolgt. Analog den Acylharnstoffen cyclisieren die Hydrazide bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure

durch nucleophilen Angriff des ω -Stickstoffs an der Acylcarbonylgruppe, wobei 1 Molekül Wasser eliminiert wird und die 1,2,3,4-tetra- bzw. 2,3,4-trisubstituierten 3-Pyrazolin-5-one **6a–h** entstehen. Die Cyclisierung von **5c** mit 3-Diazospiro[5,5]undecan-2,4-dion (**1c**) zu **6i** erfolgt in einem Arbeitsgang ohne Isolierung von **5n**. Die Pyrazolone **6** sind infolge der Schwierigkeit der Einführung von Arylsubstituenten in die 4-Stellung nach den bisher bekannten Methoden noch nicht beschrieben. Hervorzuheben ist bei den am Lactamstickstoff unsubstituierten **6d–i** im IR-Spektrum (KBr) das Fehlen der CO-Bande, die bei den tetrasubstituierten Vertretern zwischen 1660 und 1675 cm^{-1} auftritt. Dieser Befund macht für **6h–i** die Enolform wahrscheinlich und steht nicht im Widerspruch mit den NMR-Daten ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, breites NH- oder OH-Signal um $\tau = -1.06$ bis -0.12).

Mit Hydrazinhydrat (**5d**) bzw. Methylhydrazin (**5e**) dagegen erleidet **1a** bereits bei 0°C schnelle Acylspaltung zu Diazoacetophenon und Benz- bzw. *N*-Methyl-benzhydrazid (**5f, g**) in quantitativer Ausbeute.

Letzteres ist auf diesem Wege erstmalig kristallin zugänglich⁷⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit durch Personal- und Sachmittel.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert; Elementaranalysen nach *Walisch*⁸⁾; Molekülmassen: Varian MAT 311; IR-Spektren: Beckman 4230; NMR-Spektren: Varian A 60.

4-Oxo-5,6-diphenyl-2-(4-tolyloxy)-4H-1,3-oxazin (2): Die Mischung von 0.60 g Imidokohlensäure-ethylester-(4-tolyloxy) (**3**) und 0.80 g Dibenzoyldiazomethan (**1a**) wurde in 20 ml Xylol 10 min gekocht. Nach Erkalten wurde die Lösung mit 5 ml Petrolether versetzt und 30 min auf -20°C gekühlt. Es hatten sich dann 0.90 g (76%) Kristalle ausgeschieden, die abgesaugt wurden. Schmp. 216°C (aus Acetonitril).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (355.4) Ber. C 76.95 H 4.99 N 4.08 Gef. C 77.2 H 4.85 N 3.9

Acylaceto-hydrazide **5h–p**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Zu 5–10 mmol Hydrazobenzol (**5a**) bzw. Phenylhydrazin (**5b**) in 10–20 ml Xylol wurden bei $120\text{--}130^\circ\text{C}$ innerhalb von 10 min äquimolare Mengen Diazodiketon **1** in 20 ml Xylol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 10 min weitererhitzt, dann 12 h auf -20°C gekühlt. Gebildete Niederschläge wurden abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Beim Ausbleiben einer Fällung wurde das Lösungsmittel i. Vak. verjagt und der ölige Rückstand mit 5–10 ml Petrolether angerieben oder aufgekocht und bis zur Kristallbildung weitergekühlt.

b) Die Mischung von je 10 mmol 4-Nitrophenylhydrazin (**5c**) und **1** in 20 ml Xylol wurde 20 min auf $130\text{--}140^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Erkalten hatte sich ein Harz abgeschieden, das nach Abgießen des Lösungsmittels durch Anreiben mit Ether kristallisierte und aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde.

⁷⁾ Vgl. *C. Ainsworth*, *Can. J. Chem.* **45**, 1607 (1965).

⁸⁾ *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

2-Benzoyl-2, N, N'-triphenylacetohydrazid (**5h**): Aus 0.92 g **5a** und 1.25 g **1a**. Ausb. 170 g (83%), Schmp. 162°C (aus Benzol/Petrolether 2:1).

$C_{27}H_{22}N_2O_2$ (406.5) Ber. C 79.78 H 5.46 N 6.89 Gef. C 79.7 H 5.42 N 6.8

4,4-Dimethyl-2-oxo-N, N'-diphenylcyclopentan-1-carbohydrazid (**5i**): Aus 0.92 g **5a** und 0.84 g Diazodimedon (**1b**). Ausb. 0.78 g (48%), Schmp. 126°C (aus Benzol/Petrolether 2:1).

$C_{20}H_{22}N_2O_2$ (322.4) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.2 H 6.80 N 8.9 Molmasse 322

3-Oxo-N, N'-diphenylspiro[4.5]decan-2-carbohydrazid (**5j**): Aus 0.92 g **5a** und 1.03 g 3-Diazospiro[5.5]undecan-2,4-dion (**1c**). Ausb. 0.90 g (49%), Schmp. 126–127°C (aus Benzol/Petrolether 2:1).

$C_{23}H_{26}N_2O_2$ (362.5) Ber. C 76.21 H 7.23 N 7.73 Gef. C 76.4 H 7.20 N 8.0

2-Benzoyl-2, N'-diphenylacetohydrazid (**5k**): Aus 1.08 g **5b** und 2.50 g **1a**. Ausb. 1.80 g (54%), Schmp. 159°C (aus Methanol).

$C_{21}H_{18}N_2O_2$ (330.4) Ber. C 76.34 H 5.49 N 8.48 Gef. C 76.4 H 5.44 N 8.4

3-Oxo-N'-phenylspiro[4.5]decan-2-carbohydrazid (**5l**): Aus 1.08 g **5b** und 2.06 g **1c**. Ausb. 2.70 g (94%), Schmp. 138.5°C (aus Benzol/Petrolether 2:1).

$C_{17}H_{22}N_2O_2$ (286.4) Ber. C 71.30 H 7.74 N 9.78 Gef. C 70.9 H 7.74 N 10.0

2-Benzoyl-N'-(4-nitrophenyl)-2-phenylacetohydrazid (**5m**): Aus 1.55 g **5c** und 2.50 g **1a**. Ausb. 2.40 g (64%) gelbe Kristalle, Schmp. 187°C.

$C_{21}H_{17}N_3O_4$ (375.4) Ber. C 67.19 H 4.57 N 11.2 Gef. C 66.9 H 4.66 N 11.0 Molmasse 375

1'-(4-Nitrophenyl)-3'-oxo-2,3',4',6'-tetrahydrospiro[cyclohexan-1,5'(1'H)-cyclopentapyrazol] (**6i**): Aus 1.55 g **5c** und 2.10 g **1c**. Ausb. 2.10 g (67%), die bis 300°C nicht schmelzen.

$C_{17}H_{19}N_3O_3$ (313.4) Ber. C 65.16 H 6.11 N 13.41 Gef. C 65.1 H 6.12 N 13.2 Molmasse 313

4,4-Dimethyl-2-oxo-N'-phenylcyclopentan-1-carbohydrazid (**5o**): Aus 1.08 g **5b** und 1.67 g **1b**. Ausb. 2.40 g (97%), Schmp. 159°C (aus Benzol/Petrolether 2:1).

$C_{14}H_{18}N_2O_2$ (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 Gef. C 68.3 H 7.36 N 11.4

4,4-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenylhydrazono)cyclopentan-1-carbohydrazid (**5p**): Aus 1.55 g **5c** und 1.60 g **1b**. Ausb. 2.35 g (80%) gelbe Kristalle, Schmp. 270°C.

$C_{20}H_{22}N_6O_5$ (426.4) Ber. C 56.33 H 5.20 N 19.71 Gef. C 56.5 H 5.15 N 19.8

Benzhydrazid (**5f**): Zu der Suspension von 2.50 g **1a** in 20 ml Ether wurden unter Eiskühlung 0.50 g Hydrazinhydrat (**5d**) gegeben. Nach 10 min war **1a** in Lösung gegangen, und es hatten sich 1.30 g (95%) **5f** ausgeschieden, die nach Absaugen mit authent. **5f** IR-identisch waren. Aus der Mutterlauge hinterblieben nach Abdampfen des Lösungsmittels 1.40 g (quantitat.) Diazoacetophenon vom Schmp. 50°C, IR-identisch mit einem authent. Präparat.

N'-Methylbenzhydrazid (**5g**): Zu 2.50 g **1a** in 20 ml Ether wurden unter Eiskühlung 0.90 g Methylhydrazin (**5e**) gegeben. Nach 5 min wurde die Lösung in 50 ml Eiswasser gegossen und die Etherphase i. Vak. abgedampft. In der wäßrigen Phase verblieb ein Harz, das alsbald kristallisierte und abgesaugt wurde: Ausb. 1.40 g (quantitat.) Diazoacetophenon. Die wäßrige Mutterlauge hinterließ nach Eindampfen i. Vak. 1.35 g **5g**, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 83.5°C schmolz. Sein Hydrochlorid ist IR-identisch mit dem Hydrochlorid des bisher nur als Öl beschriebenen authent. **5g**⁶.

5-Oxo-3-pyrazoline 6

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.50 g **5h–p** wurden mit 5 ml konz. Schwefelsäure übergossen. Nach 12 h wurde das Reaktionsgemisch auf 20 g Eis gegossen und der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

5-Oxo-1,2,3,4-tetraphenyl-3-pyrazolin (**6a**): Aus **5h**. Ausb. 0.40 g (85%), Schmp. 167°C (aus Benzol/Petrolether 3:1).

$C_{27}H_{20}N_2O$ (388.5) Ber. C 83.48 H 5.19 N 7.21 Gef. C 83.3 H 5.23 N 6.9

5,5-Dimethyl-3-oxo-1,2-diphenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrocyclopentapyrazol (**6b**): Aus **5i**. Ausb. 0.25 g (52%), Schmp. 150°C (aus Benzol/Petrolether 3:1).

$C_{20}H_{20}N_2O$ (304.3) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.20 Gef. C 79.0 H 6.61 N 8.9 Molmasse 304

3'-Oxo-1',2'-diphenyl-2',3',4',6'-tetrahydrospiro[cyclohexan-1,5'(1'H)-cyclopentapyrazol] (**6c**): Aus **5j**. Ausb. 0.38 g (80%), Schmp. 155°C (aus Benzol/Petrolether 3:1).

$C_{23}H_{24}N_2O$ (344.4) Ber. C 80.20 H 7.02 N 8.13 Gef. C 80.3 H 7.07 N 7.9 Molmasse 344

5-Oxo-2,3,4-triphenyl-3-pyrazolin (**6d**): Aus **5k**. Ausb. 0.45 g (95%), Schmp. 282°C (aus Benzol).

$C_{21}H_{16}N_2O$ (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97 Gef. C 81.0 H 5.20 N 8.8 Molmasse 312

2-(4-Nitrophenyl)-5-oxo-3,4-diphenyl-3-pyrazolin (**6e**): Aus **5m**. Ausb. 0.40 g (84%) gelbe Kristalle, Schmp. 291°C (Zers.) (aus Nitrobenzol).

$C_{21}H_{15}N_3O_3$ (357.4) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.2 H 4.45 N 11.3 Molmasse 357

5,5-Dimethyl-3-oxo-1-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrocyclopentapyrazol (**6f**)

a) Die Aufschlammung von 0.70 g **5o** in 30 ml Eisessig wurde mit einer Spatelspitze $HgSO_4$ 2 h gekocht, wobei sich alles löste. Die Lösung wurde in 30 ml Wasser gegossen: es hatten sich dann 0.55 g (89%) **6f** ausgeschieden, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Schmp. 222°C (aus Acetonitril).

$C_{14}H_{16}N_2O$ (228.3) Ber. C 73.65 H 7.06 N 12.27 Gef. C 73.4 H 7.16 N 12.1

b) Aus **5o** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift: Die blaue schwefelsaure Lösung wurde mit Eiswasser verdünnt und mit $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert. Es hatten sich dann nur geringe Mengen **6f** ausgeschieden, IR-identisch mit dem nach a) gewonnenen **6f**.

5,5-Dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-3-oxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrocyclopentapyrazol (**6g**): Aus **5p**. Ausb. 0.23 g (71%). Kein Schmelzen bis 300°C (aus Nitrobenzol).

$C_{14}H_{15}N_3O_3$ (273.3) Ber. C 61.53 H 5.53 N 15.38

Gef. C 61.6 H 5.59 N 15.3 Molmasse 273

3'-Oxo-1'-phenyl-2',3',4',6'-tetrahydrospiro[cyclohexan-1,5'(1'H)-cyclopentapyrazol] (**6h**): Aus **5l**. Ausb. 0.35 g (74%), Schmp. 204°C (aus Benzol).

$C_{17}H_{20}N_2O$ (268.4) Ber. C 76.08 H 7.51 N 10.44 Gef. C 75.9 H 7.52 N 10.2 Molmasse 268

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)carbamidsäure-ethylester (**7h-n**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.01 mol Carbamidsäure-ethylester (**7a-g**) wurden mit 2.50 g **1a** in 20 ml Xylol bis zur beendeten Gasentwicklung 10–15 min auf 100°C erhitzt. Nach 12 h wurden die Kristalle abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Bei Kristallisationsverzögerung wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gedampft und der ölige Rückstand durch Anreiben mit 1 Tropfen Methanol kristallisiert.

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)carbamidsäure-ethylester (**7h**): Aus 0.89 g Carbamidsäure-ethylester (**7a**). Ausb. 2.95 g (94%), Schmp. 155°C.

$C_{18}H_{17}NO_4$ (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50 Gef. C 69.4 H 5.55 N 4.2

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N*-methylcarbamidsäure-ethylester (**7i**): Aus 1.03 g Methylcarbamidsäure-ethylester (**7b**). Ausb. 2.10 g (64%), Schmp. 107°C.

$C_{19}H_{19}NO_4$ (325.3) Ber. C 70.14 H 5.89 N 4.31 Gef. C 70.1 H 5.88 N 4.1

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N*-ethylcarbamidsäure-ethylester (**7j**): Aus 1.17 g Ethylcarbamidsäure-ethylester (**7c**). Ausb. 2.40 g (70%), Schmp. 124°C.

$C_{20}H_{21}NO_4$ (339.4) Ber. C 70.78 H 6.24 N 4.13 Gef. C 70.5 H 6.08 N 3.9 Molmasse 339

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N*-propylcarbamidsäure-ethylester (**7k**): Aus 1.31 g Propylcarbamidsäure-ethylester (**7d**). Ausb. 2.30 g (65%), Schmp. 110.5°C.

$C_{21}H_{23}NO_4$ (353.4) Ber. C 71.37 H 6.56 N 3.96 Gef. C 71.4 H 6.63 N 3.6

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N*-cyclohexylcarbamidsäure-ethylester (**7l**): Aus 1.71 g Cyclohexylcarbamidsäure-ethylester (**7e**). Ausb. 2.20 g (55%), Schmp. 153°C.

$C_{24}H_{27}NO_4$ (393.5) Ber. C 73.26 H 6.92 N 3.56 Gef. C 73.6 H 6.88 N 3.3 Molmasse 393

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N*-phenylcarbamidsäure-ethylester (**7m**): Die Mischung von 1.65 g Phenylcarbamidsäure-ethylester (**7f**) und 2.50 g **1a** in 20 ml Xylol wurde 15 min gekocht. Aus der erkalteten Lösung kristallisierten bei der Zugabe von Petrolether 3.60 g (93%) **7m**, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wurden. Schmp. 176–177°C.

$C_{24}H_{21}NO_4$ (387.4) Ber. C 74.40 H 5.46 N 3.62 Gef. C 74.7 H 5.62 N 3.5

N,N'-Bis(2-benzoyl-2-phenylacetyl)hexamethylendiamin-*N,N'*-bis(carbonsäure-ethylester) (**7n**): Aus 1.30 g Hexamethylendiamin-*N,N'*-bis(carbonsäure-ethylester) (**7g**). Ausb. 2.40 g (68%), Schmp. 104°C.

$C_{42}H_{44}N_2O_8$ (704.8) Ber. C 71.57 H 6.29 N 3.98 Gef. C 71.3 H 6.41 N 3.9

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)harnstoffe (**8d,e**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Mischung von 1.25 g **1a** und 5 mmol Harnstoff **8a, b** in 7 ml Toluol wurde bis zur beendeten Gasentwicklung 20–25 min gekocht. Nach 12stdg. Kühlung bei 0°C wurde der Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)harnstoff (**8d**): Aus 0.30 g Harnstoff (**8a**). Ausb. 0.92 g (65%), unvollständiges Schmelzen bei 190–195°C, 2. Schmp. 305°C nach Wiedererstarren (aus Methanol).

$C_{16}H_{14}N_2O_3$ (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 Gef. C 68.2 H 4.88 N 9.8 Molmasse 282

N-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N'*-methylharnstoff (**8e**): Aus 0.37 g Methylharnstoff (**8b**). Ausb. 0.78 g (52%), Schmp. 210°C (aus Essigester).

$C_{17}H_{16}N_2O_3$ (296.3) Ber. C 68.90 H 5.44 N 9.45 Gef. C 68.8 H 5.42 N 9.3

2-Anilino-4-oxo-2,3,5,6-tetraphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**10**) bzw. 2-Hydroxy-4-oxo-1,2,3,5,6-pentaphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (**11**): Die Lösung von 1.36 g *N,N'*-Diphenylbenzamidin (**9d**) und 1.25 g **1a** in 20 ml Xylol wurde 2 min auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 100 ml Benzin F (Sdp. 100–140°C) 3 h gerührt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.52 g (21%), Schmp. 215°C (aus Acetonitril).

$C_{34}H_{26}N_2O_2$ (494.6) Ber. C 82.57 H 5.30 N 5.46 Gef. C 82.6 H 5.25 N 5.5

1-Anilino-2-benzoyl-1,2-diphenylethylen (**18a**): Die Benzin-Mutterlauge von **10** (**11**) wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand 1 h mit 20 ml Methanol gerührt und die gebildeten Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.51 g (27%) gelbe Nadeln vom Schmp. 170.5°C (aus Acetonitril).

$C_{27}H_{21}NO$ (375.5) Ber. C 86.37 H 5.64 N 3.73 Gef. C 86.5 H 5.70 N 3.7

2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazine (**12a–g**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.50 g **7h–n** wurden mit 4 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Am nächsten Tag wurde die tiefblaue Lösung auf 30 g Eis gegossen. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen.

2,4-Dioxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**12a**): Aus **7h**. Ausb. 1.27 g (quantitat.), Schmp. 234°C (aus Methanol), IR-identisch mit authent. **12a**⁹⁾.

3-Methyl-2,4-dioxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**12b**): Aus **7i**. Ausb. 1.10 g (85%), Schmp. 143.5°C (aus Methanol).

$C_{17}H_{13}NO_3$ (279.3) Ber. C 73.11 H 4.69 N 5.02 Gef. C 73.1 H 4.69 N 4.9

3-Ethyl-2,4-dioxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**12c**): Aus **7j**. Ausb. 1.05 g (77%), Schmp. 140°C (aus Acetonitril).

$C_{18}H_{15}NO_3$ (293.3) Ber. C 73.70 H 5.15 N 4.78 Gef. C 73.8 H 5.31 N 5.0

2,4-Dioxo-5,6-diphenyl-3-propyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**12d**): Aus **7k**. Ausb. 1.20 g (92%), Schmp. 102°C (aus Methanol).

$C_{19}H_{17}NO_3$ (307.3) Ber. C 74.25 H 5.58 N 4.56 Gef. C 73.9 H 5.47 N 4.6

3-Cyclohexyl-2,4-dioxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**12e**): Aus **7l**. Ausb. 0.60 g (45%), Schmp. 149.5°C (aus Methanol).

$C_{22}H_{21}NO_3$ (347.4) Ber. C 76.06 H 6.09 N 4.03 Gef. C 76.1 H 6.11 N 3.7

2,4-Dioxo-3,5,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (**12f**): Aus **7m**. Ausb. 1.32 g (quantitat.), Schmp. 212°C (aus Ethanol), IR-identisch mit authent. **12f**²⁾.

3,3'-Hexamethylen-bis(2,4-dioxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin) (**12g**): Aus **7n**. Ausb. 1.30 g (quantitat.), Schmp. 182–183°C (aus Methanol).

$C_{38}H_{32}N_2O_6$ (612.7) Ber. C 74.49 H 5.26 N 4.57 Gef. C 74.4 H 5.30 N 4.5

6,6-Dimethyl-2,4-dioxo-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopent[e]-1,3-oxazin (**12h**): Die Mischung von 0.89 g **7a** und 1.66 g **1b** in 20 ml Xylol wurde 10 min gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 5 ml Petrolether 12 h bei –20°C gekühlt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.60 g (33%), Schmp. 169°C (aus Ethanol).

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.7 H 6.21 N 7.6

Uracile 13

Allgemeine Arbeitsvorschrift: a) 1.00 g **12** wurde mit 20 ml konz. wäßriger Ammoniaklösung 1 d gerührt. Der neue Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

b) 0.40 g **8d**, e wurden mit 7 ml konz. Schwefelsäure verrieben, wobei sie sich lösten. Am nächsten Tag wurde die Lösung auf 10 g Eis gegossen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen.

5,6-Diphenyluracil (**13a**)

a) Aus **12a**. Ausb. 0.65 g (65%), Schmp. 311°C nach Trocknen bei 100°C/14 Torr.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 N 10.60 Gef. C 72.4 H 4.70 N 10.4 Molmasse 264

b) Aus **8d**. Ausb. 0.37 g (quantitat.), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **13a**.

3-Methyl-5,6-diphenyluracil (**13b**): Aus **12b**. Ausb. 0.50 g (50%), Schmp. 204°C.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.2 H 5.07 N 10.3

⁹⁾ A. Hassner und J. K. Rasmussen, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1451 (1975).

3-Ethyl-5,6-diphenyluracil (**13c**): Aus **12c**. Ausb. 0.70 g (70%), Schmp. 245–246°C.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.8 H 5.51 N 9.6

5,6-Diphenyl-3-propyluracil (**13d**): Aus **12d**. Ausb. 0.80 g (80%), Schmp. 199.5°C.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$ (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.4 H 5.87 N 8.9

3,5,6-Triphenyluracil (**13e**): Aus **12f**. Ausb. 0.80 g (80%), Schmp. 295°C.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340.4) Ber. C 77.63 H 4.74 N 8.23 Gef. C 77.8 H 4.72 N 7.9

3,3'-Hexamethylen-bis(5,6-diphenyluracil) (**13f**): Aus **12g**. Ausb. 0.75 g (75%), die bis 300°C nicht schmelzen.

$C_{38}H_{34}N_4O_4$ (610.7) Ber. C 74.73 H 5.61 N 9.18 Gef. C 74.5 H 5.47 N 9.4

6,6-Dimethyl-2,4-dioxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-cyclopenta[d]pyrimidin (**13g**): Aus **12h**. Ausb. 0.70 g (70%), Zers.-P. 283°C nach Trocknen über P_2O_5 bei 100°C/14 Torr.

$C_9H_{12}N_2O_2$ (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71 N 15.55 Gef. C 59.6 H 6.93 N 15.3 Molmasse 180

1-Methyl-5,6-diphenyluracil (**13h**): Aus **8e**. Ausb. 0.37 g (quantitat.), Schmp. 295°C (aus Methanol).

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.3 H 5.21 N 9.8 Molmasse 278

1,3-Dimethyl-5,6-diphenyluracil (**13i**): 1.25 g **1a** wurden mit 0.44 g Dimethylharnstoff (**8c**) analog der Vorschrift für **8d**, **e** umgesetzt. Der aus Essigester umkristallisierte, noch mit unverändertem **8c** verunreinigte *N*-(2-Benzoyl-2-phenylacetyl)-*N,N'*-dimethylharnstoff (**8f**) wurde ohne weitere Reinigung analog der Arbeitsvorschrift b) für **13** mit 12 ml konz. Schwefelsäure umgesetzt. Ausb. 0.90 g (bez. auf **1a** 61%), Schmp. 185°C (aus Essigester/Petrolether).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.8 H 5.63 N 9.3 Molmasse 292

2-Benzoyl-2-phenyl-*N*-(*N'*-phenyliminobenzyl)acetamid (**14b**): Die Mischung von 1.00 g *N*-Phenylbenzamidin (**9b**) und 1.25 g **1a** in 20 ml Xylol wurde nach Zugabe von 1.00 g Calciumoxid 20 min bei 100°C erhitzt. Die Suspension wurde heiß filtriert, das Filtrat mit 20 ml Ether versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 1.05 g (50%) orange-farbene Kristalle, Schmp. 147°C (aus Acetonitril).

$C_{28}H_{22}N_2O_2$ (418.5) Ber. C 80.36 H 5.30 N 6.69 Gef. C 80.4 H 5.2 N 6.4

4-Oxo-2,5,6-triphenyl-4H-1,3-oxazin (**16**)

a) Die Mischung von 1.00 g **9b** und 1.25 g **1a** in 20 ml Xylol wurde 20 min auf 100°C erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand mit 50 ml Ether gerührt, wobei ein Gemisch von **16** und 2-Benzoyl-2-phenylacetanilid (**19a**, siehe unten) auskristallisierte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, 10 min mit 40 ml Methanol ausgekocht und das ungelöst verbleibende **16** abgesaugt. Ausb. 0.82 g (50%), Schmp. 210°C (aus Ethanol).

$C_{22}H_{15}NO_2$ (325.4) Ber. C 81.21 H 4.65 N 4.31 Gef. C 81.2 H 4.50 N 4.2

Aus der methanolischen Mutterlauge kristallisierten nach Einengen i. Vak. 0.30–0.40 g (19–25%) **19a** vom Schmp. 164°C, IR-identisch mit authent. **19a**.

b) 1.05 g *N*-Methyl-*N*-phenylbenzamidin (**9c**) in 20 ml Xylol wurden mit 1.25 g **1a** 29 min auf 110°C erhitzt. Nach Erkalten wurden dem Reaktionsgemisch 60 ml Ether zugesetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.84 g (51%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **16**.

Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Ether aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 0.37 g (22%) 2-Benzoyl-*N*-methyl-2-phenylacetanilid (**19b**), Schmp. 149°C (aus Ethanol).

$C_{22}H_{19}NO_2$ (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25 Gef. C 80.2 H 5.78 N 4.1

c) 4-*Oxo*-2,5,6-triphenyl-3,4-dihydropyrimidin (**17**): Die Mischung von 0.58 g Benzamidin (**9a**), 1.25 g **1a** und 0.7 ml Triethylamin wurde in 20 ml Xylol 20 min bei 120°C erhitzt. Nach 3 h wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit 40 ml Methanol kurz aufgekocht, erneut abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.53 g (32%) **17**, das bis 300°C nicht schmilzt.

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 N 8.64 Gef. C 81.4 H 5.08 N 8.6 Molmasse 324

Die Xylolmutterlauge wurde i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 30 ml Ether angerührt und abgesaugt. Ausb. 0.14 g (8%) **16**, IR-identisch mit dem beschriebenen **16**.

d) Zu 5 ml Benzonnitril wurden innerhalb von 2 h 2.50 g **1a** in 45 ml Xylol bei Siedetemp. zutropft. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel bei 80°C/14 Torr verjagt und der Rückstand durch Verreiben mit 50 ml Ether kristallisiert und abgesaugt. Ausb. 0.75 g **16** (23%), IR-identisch mit dem beschriebenen **16**.

e) 300 mg **14b** wurden in 10 ml Xylol 20 min gekocht. Nach Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 20 ml Ether 15 h gerührt und abgesaugt. Ausb. 82 mg (35%) **16**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

1-(α -Anilinobenzyliden)-4,4-dimethyl-2-oxocyclopentan (**18b**): Die Mischung von 2.72 g **9d** und 1.66 g **1b** in 40 ml Xylol wurde mit 2 ml Triethylamin versetzt und 40 min gekocht. Nach 12 h wurde das Reaktionsgemisch von wenig ungelösten Bestandteilen abfiltriert, i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand 2 h mit Benzin F (100–140°C) gerührt und der filtrierte Benzinauszug i. Vak. eingedampft. Es hinterblieben 1.80 g (61%) **18b**, die in 10 ml Ether aufgeschlämmt und abgesaugt wurden. Gelbe Blättchen vom Schmp. 220°C (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{21}NO$ (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81 Gef. C 82.4 H 7.26 N 4.8

[358/77]