

Synthese und Eigenschaften alicyclisch substituierter Imidazole. II ¹⁾

Von HERMANN SCHUBERT und HEINRICH LADISCH ²⁾

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es werden die Synthesen für alicyclisch substituierte Imidazole in den Ringstellungen 2-, 4(5)- und 4,5- mit den Resten Cyclopropyl bis Cycloheptyl beschrieben.

In einer vorausgehenden Arbeit ¹⁾ haben wir die Darstellung alicyclisch substituierter Imidazole in Angriff genommen. Wir berichten nun über den weiteren Ausbau der Gruppe dieses Typs C-substituierter Imidazole, zunächst mit der Zielsetzung bis zum 7-gliedrigen Ring als größten Substituenten.

Für die Synthese der 2-substituierten Verbindungen sind wir den alten und bewährten Weg über die Decarboxylierung der entsprechenden Imidazol-4,5-dicarbonsäuren nach F. L. PYMAN u. Mitarb. ³⁾ gegangen. Zum Zwecke der Konstitutionssicherung der Substanz, die durch katalytische Hydrierung des 2-Phenylimidazols entsteht, hatten wir das 2-Cyclohexylimidazol bereits früher ⁴⁾ dargestellt. Die Umsetzungen der Dioxyweinsäure mit den alicyclischen Aldehyden verlaufen recht unterschiedlich. Die niedrigsten Ausbeuten wurden mit dem Cycloheptylaldehyd erhalten. Ähnliche Verhältnisse, wie sie F. L. PYMAN u. Mitarb. ³⁾ und vor ihnen H. MAQUENNE ⁵⁾ in den ausgeprägten Löslichkeitsunterschieden an 2-Alkylimidazol-4,5-dicarbonsäuren zwischen geradkettigen und verzweigten Resten fanden, liegen auch hier vor. Die 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure ist in verdünnter Mineralsäure bei Zimmertemperatur noch beträchtlich löslich. Der Austausch dieser Gruppe gegen den Dreiring bleibt, wie anzunehmen war, ohne merklichen Ein-

¹⁾ Wiss. Ztschr. Univ. Halle, Math.-Nat. VIII/6, 1033 (1959).

²⁾ Aus der Diplomarbeit H. LADISCH, Halle 1961.

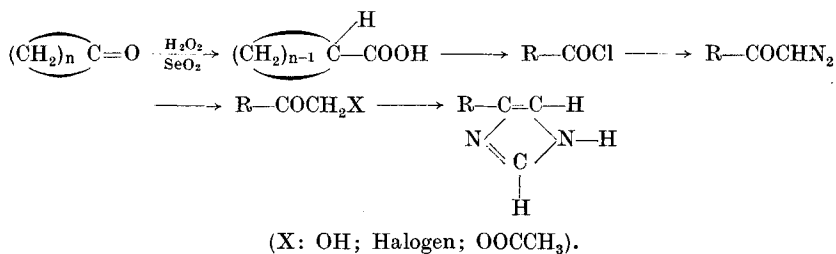
³⁾ F. L. PYMAN u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] **115**, 227 (1919).

⁴⁾ W. LANGENBECK u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **585**, 68 (1954).

⁵⁾ H. MAQUENNE, Ann. Chim. Physique [6] **24**, 538 (1891).

fluß auf die Löslichkeit. Das 2-Cyclobutanderivat nimmt eine gewisse Übergangsstellung ein. Mit wachsender Ringgröße der Substituenten der 2-Stellung sinkt die Löslichkeit, so daß im Gang ihrer Darstellung aus wäßrig-ammoniakalischer Lösung mit Mineralsäure die fast quantitative Abscheidung erfolgt. Alle hier dargestellten Imidazol-4,5-dicarbonsäuren lösen sich gut in heißem verd. Alkohol. Man kann so ohne besondere Reinigungsstände die farblosen Säuren erhalten, ein merklicher Unterschied zum Verhalten der Dicarbonsäure des Grundkörpers. Die Decarboxylierung der Säuren, gleich welche Variante angewendet wird, ist ja bekanntlich der präparativ schlechteste Schritt. Die allgemein gute Kristallisationstendenz 2-substituierter Imidazole trifft man auch bei den Vertretern dieser Reihe an. Im Gang der Schmelzpunkte ragt mit 184° das 2-Cyclopentyl-imidazol heraus.

Die 4(5)-substituierten Basen wurden nach R. WEIDENHAGEN u. Mitarb.⁶⁾ durch Umsetzung der Ketole oder Ketolacetate, die aus den Säurechloriden der alicyclischen Carbonsäuren über die Diazoketone nach F. ARNDT u. B. EISTERT⁷⁾ gewonnen wurden, mit ammoniakalischer Cu-Acetatlösung und Formalin über die Cu-Salze mit nachfolgender H_2S -Zersetzung erhalten. Die 1957 von G. B. PAYNE und C. W. SMITH⁸⁾ beschriebene oxydative Ringverengung von Kleinringketonen mit H_2O_2 in tertiärem Butanol, katalysiert durch Spuren von SeO_2 , läßt sich auch auf Ketone von mittlerer Größe übertragen.



Aus Cyclooctanon haben wir die Cycloheptancarbonsäure in 36proz. Ausbeute gewonnen. Mit Cyclopentanon- und hexanon erzielt man keine besseren Umsetzungen. Dem sonst notwendigen mehrstufigen Wege Keton \rightarrow Carbinol \rightarrow Halogenid \rightarrow Carbonsäure steht dieses „Eintopfverfahren“ mit mäßigeren Ausbeuten gegenüber. Man wird sich für diese Methode der Darstellung alicyclischer Carbonsäuren entscheiden, wenn das erforderliche Ringketon gut zugänglich ist. Die Kristallisationstendenz

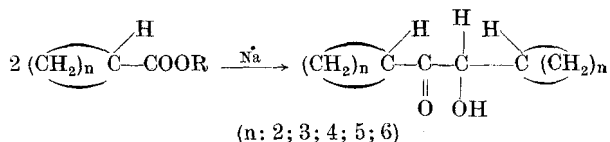
⁶⁾ R. WEIDENHAGEN u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1953 (1935).

⁷⁾ B. EISTERT, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, S. 397, Auflage 1944.

⁸⁾ G. B. PAYNE u. C. W. SMITH, J. org. Chem. **22**, 1680 (1957).

der so erhaltenen stellungsisomeren Imidazole ist durchweg schlechter. Ein bestimmter Gang in der Lage der Schmelzpunkte läßt sich nicht erkennen.

Die Synthese der 4,5-disubstituierten Basen führt zum Problem der Acyloinkondensation der Ester der alicyclischen Carbonsäuren.



Nach unseren bisherigen Ergebnissen findet die so glatte Umsetzung der Methylester der Cyclopentan- und der Cyclobutancarbonsäure zum Acyloin mit dem Ester der Cyclopropan-carbonsäure nicht mehr statt. Die bisher nur in ihrer generellen Ausführung angewendete Umsetzung zeigt äußerlich einen schleppenden Verlauf mit viel zu geringem Na-Verbrauch auch über relativ lange Reaktionszeiten hin. Die Fraktionierung des öligen Reaktionsproduktes führt zu gelb gefärbten Destillaten, die für das erwartete Rohacyloin, verglichen mit dem Siedepunkt des Isobutyroins, viel zu hoch sieden. Der Methylester der Cycloheptancarbonsäure läßt sich glatt und in guten Ausbeuten kondensieren. Die Oxydation des Acyloins zum Diketon nach der sehr verlässlichen Methode von P. RUGGLI u. Mitarb.⁹⁾ mit Cu-Acetat in essigsaurer Lösung erfordert längere Reaktionszeiten als die der Acyloine mit kleinerer Ringgliederzahl. Acyloin und Diketon lassen sich als 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisieren. Vom Diketon erhielten wir kein kristallisiertes Chinoxalin. Das Derivat blieb auch nach chromatographischer Reinigung ein farbloses Öl.

Aus dem Acyloin entsteht in siedendem Formamid nach H. BREDERECK u. Mitarb.¹⁰⁾ das disubstituierte Imidazol. Sein Schmelzpunkt liegt fast 100° tiefer als der des vorangehenden Gliedes in der Reihe dieser disubstituierten Imidazole. Das Diketon bildet mit Benzaldehyd und NH₄-acetat in Eisessig nach D. DAVIDSON u. Mitarb.¹¹⁾ das mit 191° ebenfalls relativ niedrig schmelzende trisubstituierte Imidazol.

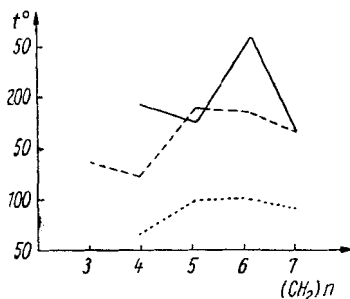


Abb. 1. Schmp. alicyclisch substituierter Imidazole. 4(5)-Derivate, ---- 2-Derivate, — 4,5-Derivate

⁹⁾ P. RUGGLI u. Mitarb., *Helv. chim. Acta* **28**, 745 (1945).

¹⁰⁾ H. BREDERECK u. Mitarb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **86**, 88 (1953).

¹¹⁾ D. DAVIDSON u. Mitarb., *J. org. Chem.* **2**, 319 (1938).

Beschreibung der Versuche ¹²⁾

2-Cyclopropyl-imidazol

2-Cyclopropyl-imidazol-4,5-dicarbonsäure: Die aus 6 g Weinsäure erhaltene Dioxyweinsäure wird in einem Gemisch von feingepulvertem Eis und Wasser gelöst und unter Rühren und Kühlen (Eiskochsalzmischung) langsam mit konz. NH_3 neutralisiert. Nach weiterer Zugabe von 20 ml werden dann 3,2 g Cyclopropanaldehyd vom Kp._{760} 96–100°, vermischt mit 5 ml Alkohol, bei -5° langsam zugetropft. Man rührt weitere 4 Std. und läßt dabei die Temperatur allmählich auf $+10^\circ$ steigen. Die filtrierte Lösung wird mit verd. HCl angesäuert, eingeengt und im Kühlschrank aufbewahrt. Die abgesaugte rohe Dicarbonsäure wird aus verd. Alkohol mit A-Kohle umkristallisiert. Man erhält 1,2 g (38% d. Th.) farblose, in rechteckigen Stäbchen kristallisierende Dicarbonsäure vom Schmp. 256–258° (u. Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (196,15) gef.: N 14,11; ber.: N 14,28.

0,6 g vorstehende Dicarbonsäure werden im Reagenzglas decarboxyliert. Der Rückstand wird mit wenig heißem Wasser extrahiert. Nach dem Filtrieren wird zur Reinigung mit A-Kohle behandelt. Man erhält 0,1 g (31% d. Th.) Imidazol in farblosen Nadeln vom Schmp. 138–139°.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ (108,13) gef.: N 26,5; ber.: N 25,9.

2-Cyclobutyl-imidazol

2-Cyclobutyl-imidazol-4,5-dicarbonsäure: Wie vorstehend beschrieben, wird die aus 6 g Weinsäure dargestellte Dioxyweinsäure mit 4,2 g Cyclobutanaldehyd vom Kp._{760} 114–116° umgesetzt. Beim Ansäuern mit verd. HCl scheidet sich die Dicarbonsäure ab. Sie wird aus 30proz. Alkohol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Man erhält 2,8 g (40% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 254–256° (u. Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (210,16) gef.: C 50,87; H 4,25; N 13,43;
ber.: C 51,6; H 4,80; N 13,34.

1 g vorstehende Dicarbonsäure wird im Reagenzglas decarboxyliert. Der Rückstand wird mit 30proz. Alkohol extrahiert. Nach dem Filtrieren wird mit A-Kohle behandelt. Beim Abkühlen fällt das Rohprodukt als Öl aus, das nach kurzer Zeit zu fast farblosen, glänzenden Blättchen erstarrt. Aus PAe ($40-60^\circ$) erhält man 0,26 g (45% d. Th.) kleine rechteckige Blättchen vom Schmp. 119–120° (ab 105° Umlagerung in lange Nadeln).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ (122,15) gef.: C 68,53; H 8,15; N 23,11;
ber.: C 68,8; H 8,25; N 22,93.

Pikrat aus Alkohol gelbe Stäbchen oder Blättchen vom Schmp. 141–142°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (351,28) gef.: N 19,25; ber.: N 19,94.

2-Cyclopentyl-imidazol

2-Cyclopentyl-imidazol-4,5-dicarbonsäure: Die aus 6 g Weinsäure erhaltene Dioxyweinsäure wird wie vorstehend beschrieben mit 4,1 g Cyclopentanaldehyd vom Kp._{760} 134–136° umgesetzt. Die Dicarbonsäure scheidet sich beim Ansäuern mit verd. HCl

¹²⁾ Alle Schmp. korr.

sofort ab. Sie wird aus 30proz. Alkohol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Man erhält 3,2 g (34% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 252—253° (u. Zers.).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$ (224,17) gef.: C 51,38; H 5,49; N 12,09;
ber.: C 53,6; H 5,38; N 12,49.

1 g vorstehende Dicarbonsäure wird im Reagenzglas decarboxyliert. Der Rückstand wird wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 0,25 g (41% d. Th.) kleine glänzende Tafeln vom Schmp. 183—184° (ab 125° Umlagerung in lange Nadeln).

$C_8H_{12}N_2$ (136,17) gef.: C 70,65; H 8,46; N 20,48;
ber.: C 70,5; H 8,87; N 20,58.

Pikrat aus Alkohol gelbe Platten vom Schmp. 127—128°.

$C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (365,29) gef.: N 18,76; ber.: N 19,18.

2-Cycloheptyl-imidazol

2-Cycloheptyl-imidazol-4,5-dicarbonsäure: Die aus 8,4 g Weinsäure erhaltene Dioxycarbonsäure wird mit 7,3 g Cycloheptanaldehyd vom Kp.₇₆₀ 174—178° wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Nach dem Ansäuern kristallisiert die Dicarbonsäure erst nach längerem Stehen unter Kühlung in federartigen Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol unter Zusatz von A-Kohle erhält man 1 g (7% d. Th.) farblose Stäbchen vom Schmp. 248—251° (u. Zers.).

$C_{12}H_{16}N_2O_4$ (252,19) gef.: C 54,74; H 6,46; N 10,91;
ber.: C 57,2; H 6,30; N 11,1.

0,8 g vorstehende Dicarbonsäure werden im Reagenzglas decarboxyliert. Der Rückstand wird mit verd. Alkohol wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 0,23 g (44% d. Th.) glänzende farblose Blättchen vom Schmp. 166,5—167,5° (ab 150° Umlagerung in lange Nadeln).

$C_{10}H_{16}N_2$ (164,21) gef.: C 72,9; H 9,49; N 17,28;
ber.: C 73,2; H 9,82; N 17,05.

Pikrat aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 171—172°.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (393,31) gef.: N 17,76; ber.: N 17,81.

4(5)-Cyclopropyl-imidazol

Cyclopropyl-acetoxymethyl-keton: 7,4 g Cyclopropancarbonsäurechlorid vom Kp.₇₆₀ 119—120° werden mit Diazomethan zum Diazoketon umgesetzt. Man erhält 7,1 g eines gelben Öls, das auch bei längerem Aufbewahren bei —30° nicht kristallisiert. Es wird in 30 ml Eisessig bei 50—60° bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung behandelt, dann nach Zusatz einer Spatelspitze von wasserfreiem K-Acetat 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Die rotbraune Lösung wird in 100 ml Wasser eingerührt. Es wird zweimal mit Äther gründlich extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält 4,2 g (42% d. Th.) vom Kp.₁₅ 98—100°; n_D²⁰ = 1,4497.

$C_7H_{10}O_3$ (142,12) gef.: C 56,68; H 6,97;
ber.: C 59,2; H 7,08

4,2 g vorstehendes Ketolacetat werden mit 50 ml konz. NH₃, 10 g Cu-Acetat und 10 ml Formalin in 30 ml Methanol 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Cu-Salzabscheidung

erfolgt sehr schnell. Nach dem Abfiltrieren wird mit heißem Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 1,6 g (32% d. Th.) sandfarbenes Cu-Salz. Es wird in 50 ml 60proz. Alkohol mit H_2S in der Hitze zerlegt. Nach Abfiltrieren vom CuS wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das ölig anfallende Imidazol konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Pikrat aus Alkohol goldgelbe Platten vom Schmp. 119–120°.

$C_6H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (337,27) gef.: N 20,36; ber.: N 20,8.

4(5)-Cycloheptyl-imidazol

Cycloheptancarbonsäure aus Cyclooctanon: Zu einer Mischung von 40 ml tert. Butanol, 16 g H_2O_2 (32proz.) und 0,25 g frisch bereitetem SeO_2 werden bei 80° unter Rühren 14 g Cyclooctanon, gelöst in 5 ml tert. Butanol, zugetropft. Bei gleicher Temperatur wird noch 2 Std. gerührt. Der Kolbeninhalt färbt sich rot. Nach Stehen über Nacht wird filtriert, dann über eine Kolonne bis zum Kp. 85° abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 ml Äther aufgenommen und mit einer 20proz. K.-Carbonatlösung extrahiert. Der rötliche Extrakt wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, dann mit Wasserdampf destilliert. Die Säure setzt sich in der Vorlage als gelbliche Ölschicht ab. Sie wird abgetrennt und bei Normaldruck destilliert. Man erhält 5,4 g (36% d. Th.) vom Kp.₇₆₀ 246–249°; $n_D^{20} = 1,4685$.

$C_8H_{15}O_2$ (142,15) gef.: C 67,48; H 9,86;
ber.: C 67,6; H 9,94.

Cycloheptyl-acetoxymethyl-keton: 7,8 g Cycloheptancarbonsäurechlorid vom Kp.₁₅ 87–90° werden wie vorstehend beschrieben zum Diazoketon umgesetzt. Man erhält 6,7 g gelbes Öl, das auch bei –30° nicht kristallisiert. Es wird in 30 ml Eisessig wie beschrieben behandelt. Beim Einrühren in 100 ml Wasser scheidet sich ein rotbraunes Öl ab. Es wird mit Äther wie üblich aufgearbeitet. Nach Fraktionieren im Vakuum erhält man 6 g (72% d. Th.) Ketolacetat vom Kp.₁₅ 140–145°; $n_D^{20} = 1,4670$.

$C_{11}H_{18}O_3$ (198,25) gef.: C 66,69; H 9,34;
ber.: C 66,7; H 9,16.

6 g vorstehendes Ketolacetat werden mit 50 ml konz. NH_3 , 15 g Cu-Acetat und 15 ml Formalin in 100 ml Methanol 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Es erfolgt sehr schnelle Cu-Salz-Abscheidung. Ausbeute 2,5 g (36% d. Th.) gelbbraunes Pulver. Nach üblicher H_2S -Zerlegung wird vom CuS abfiltriert und das gelb gefärbte Filtrat im Vakuum eingengt. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben durch. Nach Abpressen auf Ton erhält man 1,1 g (60% d. Th.) schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 70–78°. Es wird durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol mit A-Kohle gereinigt. Beim Stehen in der Kälte kristallisieren große farblose Tafeln vom Schmp. 81–82,5°.

$C_{10}H_{16}N_2$ (164,21) gef.: N 16,76; ber.: N 17,05.

4,5-Dicycloheptyl-imidazol

Cycloheptancarbonsäure-methylester: Aus der Säure mit Diazomethan in Äther; Kp.₇₆₀ 202–204°; Ausbeute 76% d. Th.

1-Oxo-2-hydroxy-1,2-dicycloheptyl-äthan (Cycloheptyloin¹³⁾): Vorgelegt werden 4,1 g Na-Sand in 50 ml abs. Äther. Unter Rühren werden 14 g vorst. Ester, gelöst in 50 ml abs. Äther, langsam zugetropft. Danach wird bei schwachem Rückfluß noch

¹³⁾ Nomenklaturvorschlag.

weitere 4 Std. gerührt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser, das mit Äther überschichtet ist, eingegossen. Nach üblicher Aufarbeitung des gelben Ätherextrakts erhält man beim Fraktionieren im Vakuum 3 g vom Kp.₂ 140–158° und 9,2 g (65% d. Th.) eines dicken gelblichen Öles vom Kp.₂ 158–161°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon aus Alkohol/Dioxan ockergelbe Kristalle vom Schmp. 195,5–196,5°.

$C_{22}H_{32}N_4O_5$ (432,51) gef.: N 13,47; ber.: N 12,97.

1,2-Dicycloheptyl-glyoxal (Cycloheptil¹³): 4 g vorstehendes Acyloin werden in 20 ml 70proz. Essigsäure mit 6 g Cu-Acetat 2 Std. im Rückfluß erhitzt. Nach 10 Min. beginnt die Abscheidung von Cu_2O . Nach dem Abkühlen wird filtriert und dann das Filtrat in 150 ml Wasser eingegossen. Es wird gründlich mit Äther extrahiert, dieser mit Natriumbicarbonatlösung entsäuert, dann wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 3 g gelbes Diketon vom Kp.₂ 146–150°: $n_D^{20} = 1,4865$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: 1 g Diketon wird in 10 ml Alkohol mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 2 Tropfen konz. HCl 2 Std. im Rückfluß erhitzt. Nach längerem Stehen kristallisieren goldgelbe Säulen vom Schmp. 88–100°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln vom Schmp. 104–106°.

$C_{22}H_{30}N_4O_5$ (430,49) gef.: N 12,90; ber.: N 13,01.

Dioxim: 0,7 g Diketon, 0,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 1 ml Pyridin werden in 10 ml abs. Alkohol 2 Std. im Rückfluß erhitzt. Nach 15 Min. ist die Lösung farblos. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab. Es wird abgetrennt und getrocknet. Nach Aufnahme mit wenig heißem Benzol kristallisieren beim Abkühlen Nadeln. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man Nadeln vom Schmp. 211 bis 213° (u. Zers.).

$C_{16}H_{28}N_2O_2$ (280,45) gef.: N 10,4; ber.: N 10,0.

3 g Acyloin werden in 40 ml Formamid 2 Std. am Steigrohr erhitzt. Das Gemisch wird dabei nicht homogen. Noch heiß wird von wenig aufschwimmenden Harzen abfiltriert. Das abgekühlte Filtrat wird in konz. NH_3 eingerührt. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Beim Trocknen im Exsikkator wird er nach 2–3 Tagen schmierig. Beim Digerieren mit PAe kristallisiert das Rohimidazol durch. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin erhält man 1,8–2 g (65% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 164–166°.

$C_{17}H_{28}N_2$ (260,41) gef.: C 78,59; H 10,92; N 10,98;
ber.: C 78,4; H 10,78; N 10,78.

Pikrat aus Alkohol goldgelbe Platten vom Schmp. 197–198°.

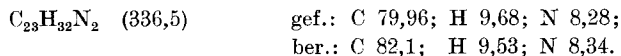
$C_{17}H_{28}N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ (489,52) gef.: N 14,45; ber.: N 14,3.

Hydrochlorid aus verd. HCl lange Nadeln vom Schmp. 238–240°.

2-Phenyl-4,5-dicycloheptyl-imidazol

2,5 g Diketon, 6 g NH_3 -Acetat und 1,1 g Benzaldehyd werden in 30 ml Eisessig 2 Std. im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in konz. NH_3 eingerührt. Der feste Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann zweimal aus Methanol

und einmal aus Benzin umkristallisiert. Man erhält 1,6 g (61% d. Th.) kräftige Nadeln vom Schmp. 190—191°.



Pikrat aus Alkohol kräftige gelbe Klötzchen vom Schmp. 262—264° (Schmelzverhalten: ab 220° Umlagerung in lange Nadeln, bei 248° Aufschmelzen und Erstarren zu großen Rhomben).



Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danken wir recht herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Halle/Saale, Justus-von-Liebig-Institute, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1962.