

Über Heterocyclus, 16. Mitt.:

Über das 1,4-Dimethyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan

Von

G. Zigeuner und W. Wendelin

Aus der Lehrkanzel für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 29. Juni 1968)

3,4-Dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyd bzw. 2,5-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyd reagieren mit Acetamid bzw. Harnstoffen zu Pyranylmethylenbisamiden bzw. -bisureiden. Die Dimethylpyranaldehydaminale werden durch Essigsäureanhydrid zum 1,4-Dimethyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]-heptan umgewandelt. Die Struktur dieser Verbindung wird bewiesen.

3,4-Dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyde and 2,5-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyde, resp. react with acetamide or ureas to give pyranylmethylenbisamides and -bisureides. The dimethylpyranaldehydeaminals are converted by acetic anhydride to 1,4-dimethyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]-heptane. The structure of this compound has been proved by chemical and physical methods.

Im Zuge der Untersuchungen über die Reaktion von ungesättigten Aldehyden und Ketonen mit Säureamiden bzw. Harnstoffen¹ wurde die Umsetzung des 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyds (16) bzw. 2,5-Dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-aldehyds (1) mit den gen. Amiden näher studiert.

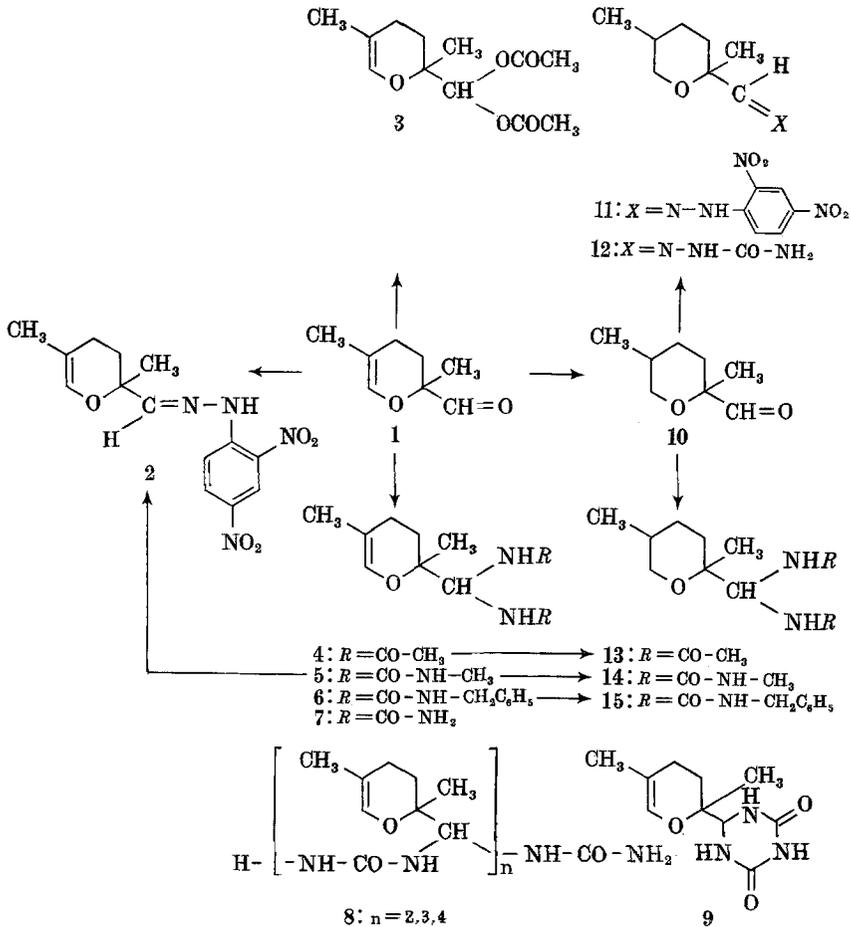
Erstmals haben Alder, Offermann und Rüden² bzw. Bortnick³ die Aldehyde 16 bzw. 1 durch Erhitzen von Acrolein bzw. 2-Methylacrolein

¹ Vgl. G. Zigeuner und W. Rauter, Mh. Chem. **96**, 1950 (1965); G. Zigeuner, E. Fuchs und W. Galatik, Mh. Chem. **97**, 43 (1966); G. Zigeuner, M. Bayer, E. Paltauf und E. Fuchs, Mh. Chem. **98**, 22 (1967).

² K. Alder, H. Offermann und E. Rüden, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 905 (1941).

³ N. M. Bortnick (Rohm & Haas Co.), U. S. P. 2 473 497; Chem. Abstr. **44**, 1142 g (1950).

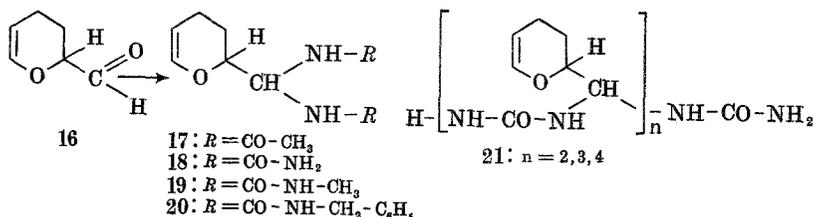
dargestellt. Die Aufklärung der Struktur von **16** gelang *Alder, Offermann* und *Rüden*²; die Struktur von **1** wurde von *J. D. Roberts*⁴ mit Hilfe des NMR-Spektrums bewiesen. Zur Charakterisierung des Dihydropyranaldehyds **1** haben wir sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon **2** und das Diacetat **3** dargestellt. Für die angegebene Struktur von **2** und **3** sprechen sowohl die IR- als auch die NMR-Spektren.



Beim Verschmelzen mit Acetamid, Harnstoff, Methylharnstoff und Benzylharnstoff bzw. Umsetzung im schwach sauren Medium verhalten sich die Dihydropyranaldehyde **1** bzw. **16** analog aromatischen und alipha-

⁴ *J. D. Roberts*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 246 (1961); *R. P. Lutz* und *J. D. Roberts*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2198 (1961).

tischen Aldehyden⁵; **1** gibt mit den gen. Amiden die entsprechenden Aminale, das 2,5-Dimethyl-2-[bis(acetamido)-methyl]-3,4-dihydro-2*H*-pyran (**4**), das Bis(3-methylureido)-methylpyran **5**, das Bis(3-benzylureido)-methylpyran **6** sowie die linearen Harnstoffkondensationsprodukte **7** und **8**. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, die einzelnen „Homologen“ **8** ($n = 2, 3, 4$) zu isolieren. Analog reagiert der Dihydropyranaldehyd **16** zu den Aminalen **17—21**; auch hier konnte die Bisureidoverbindung **18** rein erhalten werden, während Versuche zur Auftrennung der „Homologen“ **21** ($n = 2, 3, 4$) fehlgeschlugen.



Bei höherer Temperatur reagiert Harnstoff mit dem Dihydropyranaldehyd **1** zum 4,6-Dioxo-2-[2,5-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyranyl-(2)]-hexahydro-*sym*-triazin (**9**), welches auch bei Umsetzung von **1** mit Biuret nachgewiesen werden kann. Analoge Reaktionen haben *Schiff*⁶, *Biginelli*⁷, *Krässig* und *Egar*⁸ beschrieben.

Zur Sicherung der Struktur der erhaltenen Aminale wurde **5** der Einwirkung von Dinitrophenylhydrazin unterworfen, wobei das Dinitrophenylhydrazon **2** entstand. Als weiterer Beweis für die Struktur der Aminale können die IR- und NMR-Spektren von **5** und **6** angesehen werden.

Die Hydrierung des Dihydropyranaldehydes **1** führt bei Verwendung von Pd/CaCO₃ als Katalysator zu einem durch Destillation nicht trennbaren Gemisch des Tetrahydropyranaldehydes **10** mit wenig Ausgangskörper **1**. Die Identifizierung von **10** gelang durch Darstellung des Dinitrophenylhydrazons **11** sowie des Semicarbazons **12**; andererseits gibt **10** mit Acetamid und Methylharnstoff die gesättigten Aminale **13** und **14**, die auch bei katalytischer Hydrierung von **4** bzw. **5** entstehen. **15** wurde durch Hydrierung von **6** gewonnen.

4—8 reagieren bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Pyridin zum 1,4-Dimethyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxa-

⁵ Literaturzusammenstellung: Dissertation *W. Wendelin*, Univ. Graz, 1967; vgl. auch *G. Zigeuner*, *E. A. Gardziella* und *G. Bach*, *Mh. Chem.* **92**, 31 (1961).

⁶ *H. Schiff*, *Ann. Chem.* **291**, 367 (1896).

⁷ *P. Biginelli*, *Gazz. chim. ital.* **24** (I), 293 (1894).

⁸ *H. Krässig* und *G. Egar*, *Makromol. Chem.* **18/19**, 196 (1956).

bicyclo[2,2,1]heptan (**23**); **23** entsteht auch beim Erhitzen des Pyranaldehydes **1** mit Acetamid und Essigsäureanhydrid. Als Zwischenprodukt der Umwandlung von **7** bzw. **8** in das Oxabicycloheptan **23** konnte die Bisacetamidoverbindung **4** isoliert werden.

Versuche über die Reaktivität des Oxabicycloheptans **23** zeigten folgendes Bild: Verseifung im schwach sauren oder alkalischen Medium führt unter Abspaltung nur *eines* Acetylrestes zur 3-Hydroxyverbindung **24**, welche mit Äthanol und wenig Säure in das Äthoxy-oxabicycloheptan **25**, mit Acetamid in die Diacetamidoverbindung **26**, mit Semicarbazid in das substituierte Semicarbazid **27**, mit 2,4-Xylenol in die 3-Phenoxyverbindung **28** und bei der Acetylierung wieder in das Acetat **23** übergeht. Die Acetamidoverbindung **26**, das Semicarbazid **27** und das Phenoxyprodukt **28** entstehen auch aus dem Acetoxkörper **23** unter analogen Bedingungen. Bei Darstellung der Acetamidoverbindung **26** aus **23** bildet sich wahrscheinlich unter Abspaltung von Diacetamid als Nebenprodukt die Hydroxyverbindung **24**. Im Gegensatz zu den Aminalen **4**—**6** werden **23** und **24** bei katalytischer Hydrierung unter analogen Bedingungen nicht verändert. Entsprechend den Formulierungen **23**, **25**—**28** entfärben die gen. Verbindungen nicht KMnO_4 , während **24** KMnO_4 reduziert.

Für die Formulierungen **23**—**28** spricht das NMR-Spektrum von **23**. Ferner kann die Struktur von **23** auch aus dem reaktiven Verhalten abgeleitet werden; die Acetoxgruppe von **23** ist als Bestandteil einer Acetalgruppierung leicht verseifbar, während die Acetamidogruppierung unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird. Desgleichen ist die rasch verlaufende Substitution des Acetoxrestes von **23** durch Acetamid, Semicarbazid und 2,4-Xylenol als Beweis für das Vorhandensein einer acetalisch gebundenen Acetoxgruppe anzusehen.

Das Verhalten von **23**—**28** gegenüber KMnO_4 steht ebenfalls mit den gegebenen Formulierungen in Einklang. Das NMR-Spektrum, das IR-Spektrum sowie die angeführten Reaktionen schließen andere, an sich denkbare Strukturen, wie z. B. **22a** bzw. **22b**, aus.

Aus dem Entstehen des Bisacetamidomethylpyrans **4** bei der Acetylierung der linearen Ureide **7**, **8** kann geschlossen werden, daß auch die Umwandlung des Bismethylureido- bzw. Bisbenzylureidomethylpyrans **5** bzw. **6** zu **23** über **4** verläuft. Die Bildung von **23** aus **4** dürfte dann unter Abspaltung eines Acetamidorestes und Ausbildung einer Immonium—Carbenium-Gruppierung **29** erfolgen, welche sich zum Oxabicycloheptan **30** umwandelt; **30** wird durch Addition eines Acetoxrestes in **23** übergeführt.

Eine der Überführung von **4** bis **8** in **23** analoge Umsetzung der Amine **17**—**21** ist bisher noch nicht gelungen; weitere Versuche über dieses Problem sind im Gange.

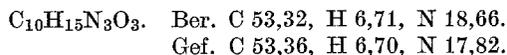
Im Gegensatz zu den 2-Formyl-3,4-dihydropyranen **1** bzw. **16** reagiert der 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3-aldehyd mit Harnstoff im sauren Medium

3. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bisamide 4—8, 13, 14 und 17—20* (Tab. 1)

Man erhitzt 0,05 Mol des jeweiligen Aldehydes mit 0,1 Mol des entsprechenden Amides bestimmte Zeit bei der angegebenen Temperatur und kristallisiert aus dem angeführten Lösungsmittel um. Abweichungen sind in den Fußnoten vermerkt.

4. *2-[2,5-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyranyl-(2)]-4,6-dioxo-perhydro-sym-triazin (9)*

7 g **1** und 30 g Harnstoff werden innerhalb von 30 Min. bis auf 200° erhitzt, die Schmelze in Äthanol gelöst und stufenweise eingeeengt, wobei zunächst Harnstoff und schließlich ein Gemisch von Harnstoff, Biuret und **9** ausfällt; aus diesem erhält man **9** durch Umkristallisieren aus Wasser—Äthanol (2:1) rein. 6eckige Plättchen. Schmp. 235° unter Zers., Ausb. 0,5 g.

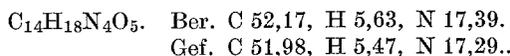


5. *2,5-Dimethyl-tetrahydropyran-2-aldehyd (10)*

a) 22,7 g des Aldehydes **1**, gelöst in 80 ml Methanol p. a., nehmen bei der Hydrierung unter portionsweiser Zugabe von 32 g Pd/CaCO₃ (2,5proz.) in insges. 64 Stdn. unter Normaldruck 3540 ml H₂ auf. Wie die aufgenommene H₂-Menge und das Dünnschichtchromatogramm zeigen, bleibt ein kleiner Rest **1** unverändert. Auch nach mehrmaliger fraktionierter Destillation konnte **10** nicht rein abgetrennt werden. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 61—64°, n_D^{20} 1,4407, Ausb. 19 g.

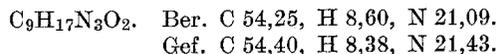
b) *2,5-Dimethyl-tetrahydropyran-2-aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (11)*

Gelborangefarbene Stäbchen aus Äthanol—Essigester, Schmp. 190°.



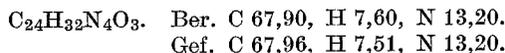
c) *2,5-Dimethyl-tetrahydropyran-2-aldehyd-semicarbazon (12)*

Prismen aus Wasser, Schmp. 158°; KMnO₄ wird nicht entfärbt.



6. *2,5-Dimethyl-2-[bis(3-benzylureido)-methyl]-tetrahydropyran (15)*

1 g **6** in 300 ml Äthanol gibt nach Hydrierung mit 2 g Pd/CaCO₃ als Katalysator wie sub 3.⁷ 0,9 g **15**. Nadeln aus Äthanol, Schmp. 206°, KMnO₄ wird nicht entfärbt.



7. *1,4-Dimethyl-3-acetoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan (23)*

a) Man erhitzt die Aminale **4—6** mit Essigsäureanhydrid (**A**), Pyridin (**B**) und wasserfr. NaOAc (**C**) 3½ Stdn. unter Rückfluß, entfernt das Ac₂O im Vak.

Tabelle 1

Bis-amid	Summenformel	Alde- hyd	Amid ¹	Temp., °C	Reakt.- Dauer, Min.	Lsg.- Mittel	Schmp., °C	Kristall- form	Baeyer- sche Probe	Ausb., % d. Th.	Anmer- kungen
4	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ *	1	A	Rückfl.	50	Äthanol	232	Nadeln	pos.	25	2, 3
5	C ₁₂ H ₂₂ N ₄ O ₃ **	1	MH	100	5	Äthanol	193	Nadeln	pos.	56	4
6	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃ **	1	BH	160	15	Äthanol-Benzol 2:1	208	Nadeln	pos.	50	
7	C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₃ **	1	H	130	5	6	198		pos.	20	5
8		1	H	130	5	6	—	amorph	pos.		6
13	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₃ **	10	A	Rückfl.	180	Äthanol	226	Nadeln	neg.	62	2, 7
14	C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₃ **	10	MH	100	5	Äthanol	202	Nadeln	neg.	60	8
17	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ **	16	A	Rückfl.	5	Äthanol	231	Nadeln	pos.	45	2
18	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₃ **	16	H	9	9	9	184 Zs.	Plättchen	pos.	41	9
19	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₃ **	16	MH	100	5	Äthanol	187	Nadeln	pos.	90	
20	C ₂₂ H ₂₈ N ₄ O ₃ **	16	BH	130	10	Äthanol-Benzol 1:1	199	Nadeln	pos.	60	

* Die Analyse ergab folgende Zahlen: Ber. C 59,98 H 8,39, N 11,66. Gef. C 60,11, H 8,37, N 11,70.

** Die Analyse (CH, N) ergab Werte, die mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmen (vgl. W. Wendelen⁹).

1 A: Acetamid, H: Harnstoff, MH: Methylharnstoff, BH: Benzylharnstoff.

2 Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit Aceton durchgerieben.

3 4 erhält man auch bei 2stdg. Erhitzen desselben Ansatzes mit 1,2 ml Eisessig unter Rückfluß, Entfernen des Eisessigs im Vak. und Aufarbeitung wie unter 2; Ausb. 21%, Schmp. 232°.

4 Der gleiche Ansatz wird mit 5 Tropfen konz. HCl, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Aceton, gut durchgemischt; nach kurzem Stehen bei 20° fallen Kristalle von 5 aus. Ausb. 52%, Schmp. 193°.

5 0,4 Mol Harnstoff und 0,05 Mol 1. Die Schmelze wird mit Wasser extrahiert und aus dem Rückstand durch abwechselndes Umkristallisieren aus Wasser bzw. Äthanol 7 rein erhalten.

6 Man reibt nach dem Abkühlen mit Wasser und anschließend mit Äthanol durch und erhält nach Ausziehen mit wäßr. Methanol in der Siedehitze einen Niederschlag, der nach dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Laufmittel: CHCl₃—Methanol 9:5) aus mindestens 4 Aminen 7, 8 (n = 2, 3, 4) zusammengesetzt ist.

7 13 entsteht auch wie folgt: 1 g 4 wird in 150 ml Äthanol unter Verwendung von 1 g Pd/CaCO₃ (2,5proz.) bei 760 Torr hydriert, bis die H₂-Aufnahme beendet ist. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 13 vom Schmp. 226°; Ausb. 90%.

8 Bei der Hydrierung von 3 g Bismethylureid 5 in 150 ml Äthanol mit 2 g Pd/CaCO₃ (2,5proz.) wie sub 7 erhält man ebenfalls 14 vom Schmp. 202°, Ausb. 90%.

9 Man erhitzt 0,05 Mol Aldehyd und 0,4 Mol Harnstoff bis zur klaren Schmelze, kristallisiert zunächst aus Wasser—Äthanol 1:1, dann aus Methanol—Äthanol 1:1 und schließlich aus Äthanol mit einigen Tropfen Wasser um. Aus dem Filtrat von 18 fallen 21 (n = 2, 3 usw.) amorph an.

und trocknet bei 100°/12 Torr. Der Rückstand wird mit wenig Benzol durchgerieben, abfiltriert, im Vak. getrocknet, mit CHCl_3 ausgezogen und **23** nach Verdampfen des Chloroforms aus Aceton—Cyclohexan umkristallisiert. Stäbchen vom Schmp. 182°. KMnO_4 wird nicht entfärbt.

1. 0,85 g **4**, 10 ml **A**, 0,25 ml **B**, 0,55 g **C**: 0,43 g **23**, Schmp. 182°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Ber. C 59,80, H 8,01, N 5,80.

Gef. C 59,63, H 8,11, N 5,71.

2. 4 g **5**, 25 ml **A**, 1 ml **B** und 2 g **C**: 1,08 g **23**, Schmp. 182°.

3. 4 g **6**, wie sub 7a, 2.: 0,23 g **23**, Schmp. 182°.

b) 2,5 g **7**, **8**, 20 ml **A**, 1 ml **B** und 3 g **C** werden wie sub 7a. behandelt und aufgearbeitet. Der nach Verdampfen des Chloroforms erhaltene Rückstand wird mit Aceton in der Hitze ausgezogen und nach dem Abkühlen vom Unge lösten abfiltriert, welches sich als **4** erwies. Nadeln aus Äthanol, Schmp. und Mischschmp. mit dem sub 3. erhaltenen Produkt **4**: 232°, Ausb. 0,5 g. Die Identität wurde ferner durch Analyse und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie erwiesen.

Aus dem Filtrat von **4** werden nach Eindampfen und Umkristallisieren wie sub 7a. 0,6 g **23** vom Schmp. 182° erhalten.

c) 28 g **1** und 24 g Acetamid werden 5 Min. unter Rückfluß erhitzt und mit 100 ml **A**, 4 ml **B** und 16,4 g **C** wie sub 7a. behandelt und aufgearbeitet, Ausb. 29 g **23** vom Schmp. 182°.

d) 0,4 g Hydroxyoxabicycloheptan **24**, 6 ml **A**, 0,25 ml **B** und 0,25 g **C** werden wie sub 7a. behandelt und aufgearbeitet: 0,34 g **23** vom Schmp. 182°.

8. 1,4-Dimethyl-3-hydroxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan (**24**)

a) Man erhitzt 7,5 g **23** und 5 g KOH in 100 ml Methanol und 20 ml Wasser 10 Min. unter Rückfluß, neutralisiert mit äthanol. HCl, entfernt das NaCl, wäscht mit Aceton und dampft im Vak. ein. Der Rückstand wird zur Entfernung des restl. NaCl mit 100 ml CHCl_3 ausgezogen, das Chloroform im Vak. verdampft und das verbleibende Öl mit 30 ml Aceton—Essigester 1:1 angerieben, wobei nach kurzer Zeit **24** ausfällt. Nadeln vom Schmp. 117°, KMnO_4 wird entfärbt, Ausb. 5,85 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Ber. N 7,03. Gef. N 7,10.

b) 1,3 g **23** werden mit 20 ml einer 0,015*m*-Oxalsäure 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit äthanol. KOH neutralisiert und wie sub 8a. aufgearbeitet: 1 g **24** vom Schmp. 117,5°.

9. 1,4-Dimethyl-3-äthoxy-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan (**25**)

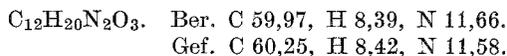
Man bringt eine Lösung von 1 g **24** in 20 ml absol. Äthanol mit wenig äthanol. HCl auf pH 3—4, läßt 2 Stdn. bei 40° stehen, neutralisiert mit äthanol. KOH, dampft im Vak. ein und entfernt das KCl durch Extrahieren mit CHCl_3 . Dieses wird abgedampft, der Rückstand in Essigester gelöst und eingeeengt, wobei **25** auskristallisiert. Nadeln aus Essigester, Schmp. 164,5°; KMnO_4 wird nicht entfärbt, Ausb. 0,4 g.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Ber. C 63,41, H 9,31, N 6,16.

Gef. C 63,33, H 9,20, N 6,17.

10. *1,4-Dimethyl-3,7-diacetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan (26)*

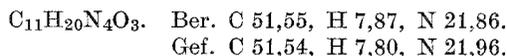
a) 1,4 g **24** und 0,57 g Acetamid werden 9 Stdn. in einem Kolben mit Steigrohr auf 170—175° erhitzt, mit Aceton angerieben und der Niederschlag aus Essigester—Äthanol 2 : 1 umkristallisiert. Rhomben vom Schmp. 215,5°; KMnO_4 wird nicht entfärbt, Ausb. 0,67 g.



b) 2,41 g **23** und 0,57 g Acetamid geben nach 20stdg. Erhitzen auf 135° und Aufarbeitung wie sub 10a. 1 g **26** vom Schmp. 215,5°.

11. *1,4-Dimethyl-3-semicarbazido-7-acetamido-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan (27)*

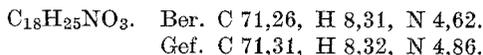
a) 1 g Semicarbazid · HCl und 1 g wasserfr. NaOAc werden in 10 ml absol. Äthanol erhitzt, vom NaCl abfiltriert und mit einer Lösung von 1 g der Hydroxyverbindung **24** in 20 ml absol. Äthanol 4 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Einengen auf etwa 5 ml fällt **27** kristallin aus; Nadeln bzw. Prismen aus absol. Äthanol; Schmp. 198—199°, KMnO_4 wird nicht entfärbt. Ausb. 0,37 g.



b) 1 g 3-Acetoxyoxabicycloheptan **23** gibt bei gleicher Behandlung wie sub 11a wenig **27**, Schmp. 198°.

12. *1,4-Dimethyl-7-acetamido-3-(2,4-dimethylphenoxy)-2-oxabicyclo[2,2,1]heptan (28)*

a) Man erhitzt 0,5 g **24** und 0,3 g 2,4-Xylenol 48 Stdn. auf 130°, entfernt das überschüss. 2,4-Xylenol durch Wasserdampfdestillation, extrahiert mit Benzol und löst nach Verdampfen des Benzols mit Essigester und wenig Aceton. Nach Zugabe von etwas Cyclohexan kristallisiert **28** langsam aus. Nadeln aus Essigester vom Schmp. 188°. KMnO_4 wird nicht entfärbt, Ausb. 0,1 g. **28** ist in wäßr. NaOH nicht löslich.



b) 2,4 g **23**, 5 g 2,4-Xylenol und 0,5 ml *n*-Äthanol. HCl geben nach 16stdg. Erwärmen auf 130° und Aufarbeitung wie sub 12a 0,9 g **28** vom Schmp. 188°.

13. *Spektren*⁹

2, IR: NH 3300 K, C=C 1672 K, C=N 1613 K. NMR: $\text{CH}_3\text{—C=CH—O}$ 3,84^a, 8,47^d ppm, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ 7,75—8,30^m ppm, $\text{CH}_3/1$ 8,59^s ppm.

3, IR: $\text{CH}_3\text{—CO—C—CO—CH}_3$ 1760 K, 1746 K, C=C 1676 K. NMR: O—CH—O 5,11^s, 5,28^s ppm, CO—CH_3 7,92^{s-4s} ppm, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, $\text{CH}_3/1$, C=C—CH_3 7,9—9,0^m, 4^s ppm, Ac—O—CH—O—Ac 3,19 ppm.

⁹ Weitere IR- und NMR-Spektren vgl. Dissertation *W. Wendelin*, Univ. Graz, 1967.

5, IR: NH 3280—3365 K, CO 1640, 1680 K. NMR: 4 NH 3,8—4,3^m ppm, N—CH—N 4,6—5,1^m ppm, 2 CO—NH—CH₃ 6,46^{6s} ppm, CH₂—CH₂ 8,0—8,5^m ppm, CH₃—C=C 8,5^s ppm, CH₃/1 8,44^s ppm.

6, IR: NH 3320 K, CO 1545, 1640, 1680 K. NMR: 2 C₆H₅ 2,81^s ppm, 4 NH 3,6—4,2^m ppm, 2 NH—CH—C₆H₅ 5,82^d ppm, C=C—CH₃ 8,50^s ppm, CH₃/1 8,91^s ppm, CH₂—CH₂ 8,2 ppm.

23, IR: NH—CO 3310 K, O—CO 1755 K, NH—CO 1560, 1660 K. NMR: CO—NH—CH— 4,25^d ppm, O—CH—O—CO 4,30^s ppm, CH—NH 5,89^d ppm, 2 CO—CH₃ 7,95^s, 7,97^s ppm, CH₂—CH₂ 8,20—8,60^m ppm, 2 CH₃ (am gespannten Ring) 8,71^s, 9,00^s ppm.