

F. Eiden und E. Schönduve

## Enamide von Phosphorsäure- und Thiophosphorsäureestern

### 22. Mitt. über Untersuchungen an Acyl-enaminen<sup>1)</sup>

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin und dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München  
(Eingegangen am 20. Juli 1971)

Phosphorsäure- und Thiophosphorsäureester-amide (1a–c, 5) reagieren mit substituierten Acetaldehyden (3a–d) zu den Enamiden 4a–h sowie 6a–d. Diese können durch katalytisches Hydrieren in N-substituierte Phosphorsäureester-amide (7a, b), durch Reaktion mit Aldehyden (3b, d) in 3-Azapentadiene (12a, b) umgewandelt werden.

#### Enamides of Phosphoric Acid- and Thiophosphoric Acid-Esters

Phosphoric acid- and thiophosphoric acid ester-amides (1a–c, 5) react with substituted acetaldehydes (3a–d) to the enamides 4a–h and 6a–d. They are transformed by catalytic hydrogenation in N-substituted phosphoric acid ester-amides (7a, b), by reaction with aldehydes (3b, d) in 3-azapentadienes (12a, b).

Es gibt Phosphorsäureester-amide mit beachtlicher biologischer Wirksamkeit<sup>2)</sup>. Wir interessierten uns deshalb im Rahmen unserer Untersuchungen an Enamiden für die Darstellung und Eigenschaften von Phosphorsäure- und Thiophosphorsäureester-enamiden.

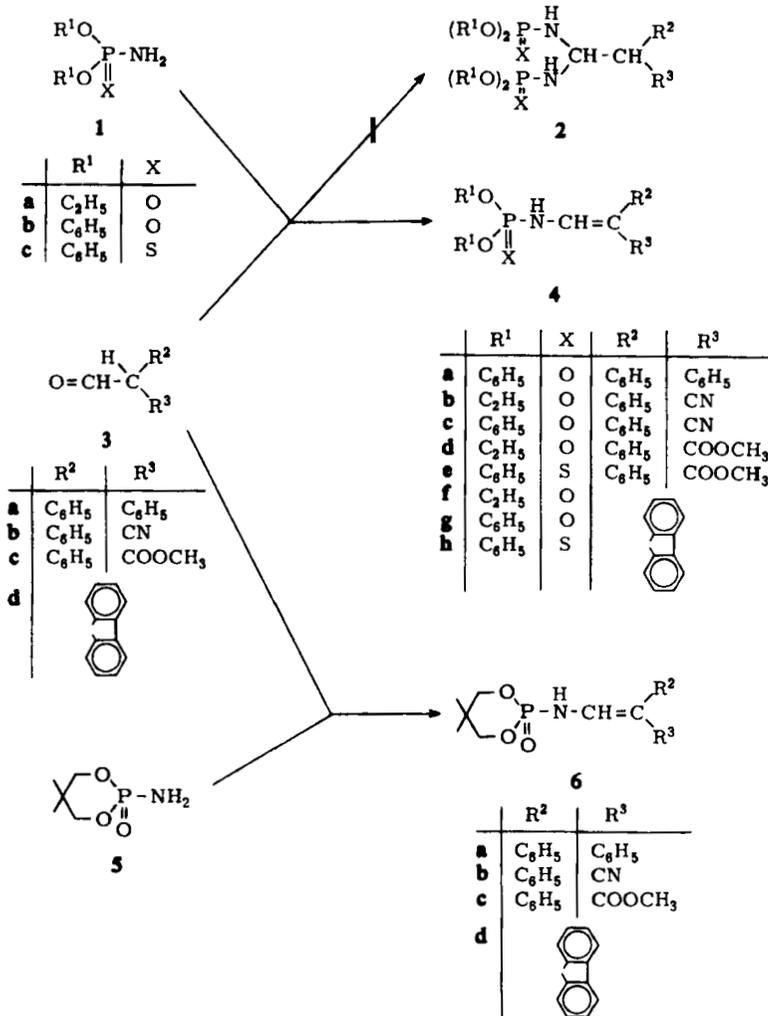
Zur Synthese dieser Verbindungen setzten wir die Äthyl- bzw. Phenylester von Phosphorsäure- bzw. Thiophosphorsäure-amiden (1a–c) sowie von Amino-oxo-dimethyl-dioxaphosphorinan (5) mit substituierten Acetaldehyden (3a–d) in Anwesenheit saurer Katalysatoren um<sup>3)</sup>. Wir erhielten die farblosen,

1 21. Mitt. F. Eiden und J. Iwan, Arch. Pharmaz. 304, 628 (1971); siehe auch: F. Eiden und E. Schönduve, Tetrahedron Letters (London) 1967, 2119.

2 u.a. G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 3. Aufl. 1963; W. Perkow, Die Insektizide, Dr. A. Hüthig-Verlag, Heidelberg, 2. Aufl. 1968; H. M. Rauen und R. Norpoth, Mitt. dtsh. pharmaz. Ges. 37, 38 (1967).

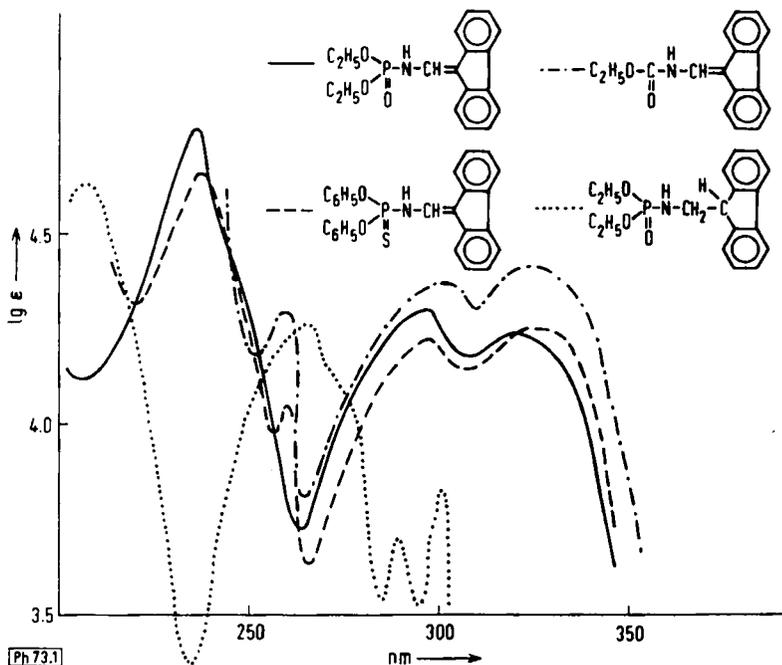
3 Bei der Reaktion von 1b mit 3d wurden ohne Katalysator nach der Schieppmittel-Methode (siehe exp. Teil) nach 26 Std. 15 % 4g gewonnen, bei Zusatz von p-Toluolsulfonsäure nach 30 Min. 65 %.

kristallinen Enamide **4a–h** sowie **6a–d**. Die Bildung von Bisamido-methan-Derivaten (**2**) wurde nicht beobachtet.



Die UV-Spektren der Verbindungen des Typs **4** bzw. **6** sind den Spektren entsprechend substituierter En-urethane<sup>4)</sup> sehr ähnlich (Abb.). Die Lage der Hauptmaxima hängt von den Substituenten der umgesetzten Aldehyde ab und davon, ob ein P = O oder eine P = S-Bindung vorliegt (Tab., log ε 3, 9–4, 2).

4 F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 296, 445, 548 (1963), 297, 367 (1964).



UV-Spektren von **4f** ———, **4h** ----, Fluorenylidenmethyl-carbamidsäureäthylester  
 -.-.-.- und **7a** ..... (in Äthanol)

Substanz	$\lambda$ max. (nm)	Substanz	$\lambda$ max. (nm)
<b>4a</b>	270	<b>6a</b>	283
<b>4b</b>	277	<b>6b</b>	275
<b>4c</b>	275	<b>6c</b>	261
<b>4d</b>	261	<b>6d</b>	319, 297
<b>4e</b>	280		
<b>4f</b>	322, 297	<b>7a</b>	301, 290
<b>4g</b>	319, 297	<b>7b</b>	301, 290
<b>4h</b>	324, 298		

Die IR-Spektren von **4** zeigen die für Phosphorsäure- und Thiophosphorsäureester-amide charakteristischen Banden<sup>5)</sup> (Acylester: 1195–1200/cm, Alkylester: 1065–1040/cm, P = O: 1275–1240/cm, P = S: 635, 678, 835/cm), außerdem C = C-Banden bei 1660–1670/cm, eine NH-Bande bei 3215–3420/cm und daneben bei Carbonsäureestern bzw. Nitril-Banden bei 1685–1710 bzw. 2210–2220/cm.

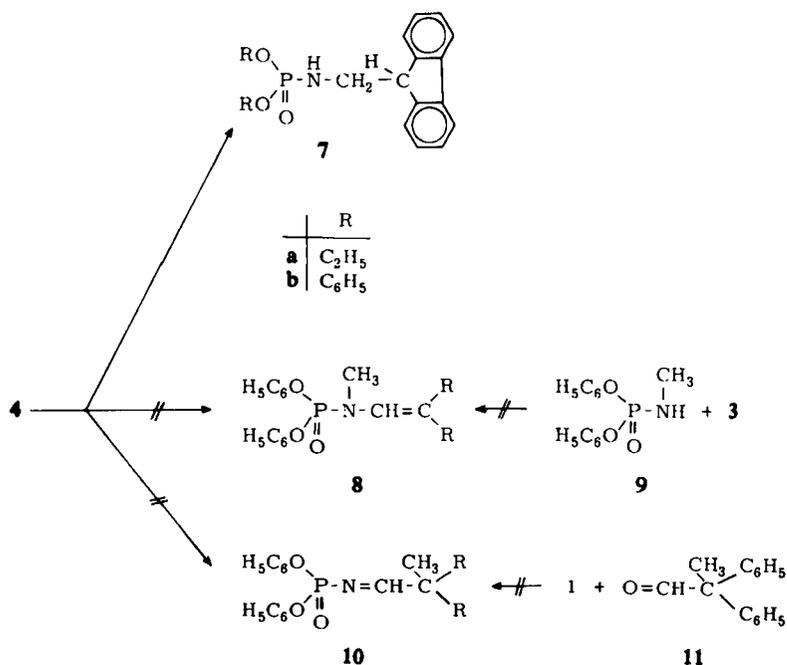
5 Über IR-Spektren von Phosphorsäure- und Thiophosphorsäureestern bzw. -amiden: R. S. Edmundson, *Tetrahedron* (London) **20**, 2781 (1964); R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* (London) **19**, 713 (1963); L. C. Thomas und R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta* (London) **20**, 467, 489, 1679 (1964); H. E. Baumgarten und R. E. Allen, *J. org. Chemistry* **26**, 1533 (1961); H. Breederveld, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 451 (1962).

Phosphorsäureester-enamide lassen sich durch katalytisches Hydrieren in die entsprechend substituierten Phosphorsäureester-amide umwandeln, wie wir durch die Darstellung von **7a** und **b** aus **4f** und **g** zeigen konnten.

Die UV-Spektren dieser Verbindungen zeigen im Vergleich zu den Spektren von **4** erwartungsgemäß hypsochrom verschobene Maxima (Abb., Tab.). In den IR-Spektren treten die bei **4** bzw. **6** gemessenen C=C-Valenzschwingungsbanden nicht mehr auf.

Es gelang nicht, die hier beschriebenen Enamide zu alkylieren<sup>6)</sup>, z. B. Verbindungen des Typs **4** in ein Alkalisalz zu überführen und dann mit Methyljodid **8** oder **10** darzustellen.

Auch die Umsetzung von N-Alkyl-phosphorsäureester-amiden (z. B. **9**) mit **3** bzw. von Diphenyl-methyl-acetaldehyd (**11**) mit **1** führte nicht zum gewünschten Ergebnis, nämlich zur Bildung eines N-Alkyl-enamids (**8**) bzw. eines Azomethins (**10**).

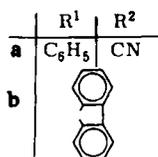
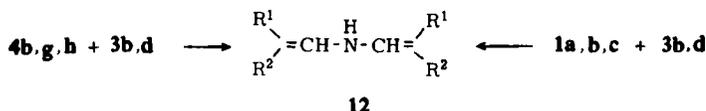


Russische und polnische Autoren haben Phosphorsäure-amide bzw. Phosphorsäureester-amide durch Erhitzen mit Benzoesäure aufgespalten; sie isolierten die

6 Über N-Alkylierung von Phosphorsäureamiden: P. I. Alimov, M. A. Zvereva, O. N. Fedorova, *Khim i Primenenie* 1955, 164, C. A. 52, 244 (1958).

entsprechenden Phosphorsäure-Derivate und Benzamid<sup>7)</sup>. Die Übertragung dieser Reaktion auf Phosphorsäureester-enamide (**4**) gelang nicht; die eingesetzten Enamide wurden unverändert zurückgewonnen.

Wir konnten jedoch durch Erhitzen der Enamide **4b, g, h** mit den Aldehyden **3b** und **d** sowie sauren Katalysatoren die P-N-Bindung spalten. Es entstanden die Azapentadiene **12a, b, c**, die auch ohne Umweg über Enamide aus **1a, b, c** und **3b, d** durch Umsatz der Verbindungen im Verhältnis 1 : 2 gewonnen werden<sup>8)</sup>.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche

Schmp.: Linstrom-Gerät; UV-Spektren: Zeiss-Photometer PMQII (in Äthanol); IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 237 (in KBr); Mol.-Gew.-Bestimmungen: Mechrolab Vapor Pressure Osmometer 301 A (in den angegebenen Lösungsmitteln). Ausbeuteangaben: einmal umkrist., getrocknete Reaktionsprodukte.

#### Phosphorsäurediäthylester-amid (**1a**)

Aus Phosphorsäurediäthylester-chlorid<sup>9)</sup> und Ammoniak<sup>10)</sup>. Schmp. 52°.

- 7 A. V. Kirsanov und E. A. Abrazhanova, *Ž. obšč. Chim.* **24**, 120 (1954), C. A. **49**, 3047 f (1955). Kirsanov und Abrazhanova gelang es nicht, umfangreichere Amidreste (z. B. das p-Toluidin) auf Carbonsäuren zu übertragen. Z. Skrowaczewska und P. Mastalerz, *Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* **31**, 531 (1957), C. A. **52**, 2798 b (1958).
- 8 Diese Reaktion entspricht der Umsetzung von Formamid mit Phenylcyanaldehyd (**3b**), wobei **12a** gebildet wird<sup>9)</sup>.
- 9 T. Mukaiyama und T. Fujisawa, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 812 (1961), C. A. **57**, 648 b (1962). Phosphorsäurediäthylester-chlorid Sdp.<sub>0,4</sub> 48–51° oder Sdp.<sub>3</sub> 69–71° (Lit.: Sdp.<sub>6</sub> 72°).
- 10 B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild und I. G. E. Wilding, *J. chem. Soc. (London)* **1948**, 699.

**Phosphorsäurediphenylester-amid (1b)**

Aus Phosphorsäurediphenylester-chlorid<sup>11)</sup> und Ammoniak<sup>12)</sup>. Schmp. 149°.

**Thiophosphorsäurediphenylester-amid (1c)**

Der nach<sup>13)</sup> dargestellte Dithiophosphorsäure-O,O-diphenylester wurde mit Chlor in das Thiophosphorsäure-O,O-diphenylester-chlorid überführt. Daraus wurde nach<sup>14)</sup> mit wäßrigem Ammoniak Thiophosphorsäure-O,O-diphenylester-amid gewonnen. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Eis gegossen, die ausgefallenen fast farblosen Kristalle wurden abgenutscht und aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 112°.

**2-Amino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (5)**

2-Chlor-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan<sup>15)</sup> wurde in Benzol gelöst und zu verflüssigtem Ammoniak getropft. Extraktionsmittel: Benzol. Farblose Plättchen (Benzol). Schmp. 117–122°. Ausbeute: 70 % d. Th.

C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> P	Ber.: C 36,37	H 7,33	N 8,48	P 18,76	Mol.-Gew. 165,1
	Gef.: C 36,68	H 7,72	N 8,39	P 18,39	Mol.-Gew. 180 (Chlf.)

**Darstellung von 3a, b, c<sup>4)</sup>, von 11<sup>16)</sup>.**

**Darstellung von 4 und 6, allg. Methoden****Schleppmittel-Methode:**

Je 0,02 Mol der Reaktionspartner und 30–50 mg p-Toluolsulfonsäure wurden mit 150–200 ml des angegebenen Schleppmittels versetzt. Dann wurde am Wasserabscheider destilliert, bis die Wasserabscheidung vollständig war. Das Schleppmittel wurde am Vak.-Umlaufverdampfer entfernt. Die Rückstände wurden, wie angegeben, aufgearbeitet und aus den genannten Lösungsmitteln umkristallisiert.

**Phosphorpentoxid-Methode:**

Die Reaktionspartner (je 0,02 Mol) wurden in dem angegebenen Lösungsmittel gelöst (evtl. durch Erwärmen), mit 30–50 mg p-Toluolsulfonsäure und 1–2 g Phosphorpentoxid versetzt und 30–60 Min. rückfließend erhitzt. Die heiße Lösung wurde vom Bodensatz abgegossen und das Lösungsmittel am Vak.-Umlaufverdampfer abdestilliert. Die Rückstände wurden, wie angegeben, aufgearbeitet und aus den genannten Lösungsmitteln umkristallisiert.

**Phosphorsäurediphenylester-(1,1-diphenyl-äthenyl-2)-amid (4a)**

Aus 1b und 3a; Schleppmittel-Methode (Benzol) oder Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform). Farblose Nadeln (Äthanol/Wasser), Schmp. 134–136°. Ausbeute: 65 % d. Th.

11 P. Brigl und H. Müller, Chem. Ber. 72, 2121 (1939). Phosphorsäurediphenylester-chlorid Sdp.<sub>0,05</sub> 130–170°, diese Fraktion wurde ohne Reinigung für weitere Umsetzungen benutzt (Lit.: Sdp.<sub>12</sub> 191–194°).

12 R. W. Chambers und H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 80, 3749 (1958).

13 J. H. Fletcher und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 72, 2461 (1950).

14 F. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 631 (1911).

15 R. L. McConnel und H. W. Coover, J. org. Chemistry 24, 630 (1959).

16 A. McKenzie und R. Roger, J. chem. Soc. (London) 97, 473 (1910); 125, 2152 (1924), verändert nach<sup>4)</sup>.

$C_{26}H_{22}NO_3P$	Ber.: C 73,06	H 5,19	N 3,28	P 7,25	Mol.-Gew. 427,4
	Gef.: C 72,89	H 5,02	N 3,41	P 7,37	Mol.-Gew. 412(Chlf).

**Phosphorsäurediäthylester-(1-phenyl-1-cyan-äthenyl-2)-amid (4b)**

Aus **1a** und **3b**; Schleppmittel-Methode (Chloroform). Der Rückstand wurde mehrere Male aus Benzol und anschließend wiederholt aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle (Benzol bzw. Äthanol), Schmp. 157–160°. Ausbeute: 55 % d. Th.

$C_{13}H_{17}N_2O_3P$	Ber.: C 55,71	H 6,11	N 10,00	P 11,05	Mol.-Gew. 280,3
	Gef.: C 55,93	H 5,80	N 10,13	P 10,98	Mol.-Gew. 276 (Aceton)

**Phosphorsäurediphenylester-(1-phenyl-1-cyan-äthenyl-2)-amid (4c)**

Aus **1b** und **3b**; Schleppmittel-Methode (Chloroform). Farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 196–201°. Ausbeute: 42 % d. Th.

$C_{21}H_{17}N_2O_3P$	Ber.: C 67,02	H 4,55	N 7,44	P 8,23	Mol.-Gew. 376,4
	Gef.: C 67,05	H 4,15	N 7,43	P 8,16	Mol.-Gew. 386 (Aceton)

**Phosphorsäurediäthylester-(1-phenyl-1-carbomethoxy-äthenyl-2)-amid (4d)**

Aus **1a** und **3c**; Schleppmittel-Methode (Chloroform). Der ölige Rückstand wurde mit Ligroin angerieben und mehrere Tage bei  $-5^\circ$  aufbewahrt. Der entstandene Kristallkuchen wurde abgenutzt, auf Ton abgepreßt und umkristallisiert. Farblose Nadeln (Ligroin), Schmp. 93–96°. Ausbeute: 58 % d. Th.

$C_{14}H_{20}NO_5P$	Ber.: C 53,67	H 6,43	N 4,47	P 9,89	Mol.-Gew. 313,3
	Gef.: C 54,64	H 6,39	N 4,53	P 10,64	Mol.-Gew. 306 (Aceton)

**Thiophosphorsäure-O,O-diphenylester-(1-phenyl-1-carbomethoxy-äthenyl-2)-amid (4e)**

Aus **1c** und **3c**; Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform, 30 Min.). Der ölige Rückstand wurde mit Äthanol angerieben, längere Zeit bei  $-5^\circ$  aufbewahrt. Der entstandene Kristallbrei wurde auf Ton abgepreßt und umkristallisiert. Farblose Nadeln (Äthanol/Wasser), Schmp. 52–58°. Ausbeute: 30 % d. Th.

$C_{22}H_{20}NO_4PS$	Ber.: C 62,11	H 4,74	N 3,29	P 7,28	S 7,54	Mol.-Gew. 425,4
	Gef.: C 62,72	H 4,64	N 3,36	P 7,93	S 7,96	Mol.-Gew. 418 (Aceton)

**Phosphorsäurediäthylester-(9-fluorenyliden-methyl)-amid (4f)**

Aus **1a** und **3d**; Schleppmittel-Methode (Chloroform). Farblose Kristalle (Äthanol), Schmp. 142–143°. Ausbeute: 65 % d. Th.

$C_{18}H_{20}NO_3P$	Ber.: C 65,65	H 6,12	N 4,25	P 9,40	Mol.-Gew. 329
	Gef.: C 65,22	H 5,62	N 4,31	P 9,96	Mol.-Gew. 331 (Aceton)

**Phosphorsäurediphenylester-(9-fluorenyliden-methyl)-amid (4g)**

Aus **1b** und **3d**; Schleppmittel-Methode (Chloroform) oder Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform). Farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 183–186°. Ausbeute: 65 % d. Th.

$C_{26}H_{20}NO_3P$	Ber.: C 73,41	H 4,74	N 3,29	P 7,28	Mol.-Gew. 425,4
	Gef.: C 73,12	H 4,53	N 3,33	P 7,25	Mol.-Gew. 420 (Aceton)

**Thiophosphorsäure-O,O-diphenylester-(9-fluorenyliden-methyl)-amid (4h)**

Aus 1c und 3d; Schleppmittel-Methode (Chloroform). Farblose Kristalle (Ligroin), Schmp. 93–96°. Ausbeute: 47 % d. Th.

$C_{26}H_{20}NO_2PS$	Ber.: C 70,73	H 4,57	N 3,17	P 7,02	S 7,26	Mol.-Gew. 441,5
	Gef.: C 70,55	H 4,05	N 3,11	P 7,08	S 7,18	Mol.-Gew. 420 (Aceton)

**2-(1,1-Diphenyl-äthenyl-2)-amino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (6a)**

Aus 5 und 3a; Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform). Das Rohprodukt wurde auf Ton abgepreßt und umkristallisiert. Farblose Nadeln (Äthanol/Wasser), Schmp. 175–178°. Ausbeute: 50 % d. Th.

$C_{19}H_{22}NO_3P$	Ber.: C 66,46	H 6,46	N 4,08	P 9,02	Mol.-Gew. 343,4
	Gef.: C 66,74	H 5,76	N 4,05	P 8,96	Mol.-Gew. 334 (Chlf.)

**2-(1-Phenyl-1-cyan-äthenyl-2)-amino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (6b)**

Aus 5 und 3b; Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform, 45 Min.). Der ölige Rückstand wurde mit Dioxan/Ligroin angerieben, auf Ton abgepreßt und umkristallisiert. Farblose Nadeln (Dioxan/Ligroin), Schmp. 173–175°. Ausbeute: 52 % d. Th.

$C_{14}H_{17}N_2O_3P$	Ber.: C 57,53	H 5,86	N 9,58	P 10,60	Mol.-Gew. 293,3
	Gef.: C 55,34	H 5,87	N 8,98	P 11,16	Mol.-Gew. 290 (Aceton)

**2-(1-Phenyl-1-carbomethoxy-äthenyl-2)-amino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (6c)**

Aus 5 und 3c; Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform, 45 Min.). Der ölige Rückstand wurde mit Aceton angerieben, längere Zeit bei  $-5^\circ$  aufbewahrt und der ausgefallene Kristallbrei auf Ton abgepreßt. Farblose Nadeln (Dioxan/Ligroin), Schmp. 183–185°. Ausbeute: 48 % d. Th.

$C_{15}H_{20}NO_5P$ (325,3)	Ber.: C 55,38	H 6,20	N 4,31	P 9,52
	Gef.: C 55,74	H 6,24	N 4,35	P 9,33

**2-(9-Fluorenyliden-methyl)-amino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan (6d)**

Aus 5 und 3d; Schleppmittel-Methode (Chloroform, 8 Std.), dann wurde zusätzlich nach der Phosphorpentoxid-Methode (Chloroform, 45 Min.) erhitzt. Farblose Plättchen (Dioxan/Ligroin), Schmp. 211–216° (Zers.). Ausbeute: 52 % d. Th.

$C_{19}H_{20}NO_3P$	Ber.: C 66,86	H 5,91	N 4,10	P 9,07	Mol.-Gew. 341,4
	Gef.: C 65,16	H 5,58	N 4,02	P 9,52	Mol.-Gew. 359 (Chlf.)

**Phosphorsäurediäthylester-(9-fluorenyl-methyl)-amid (7a)**

Eine Lösung von 2 g 4f in 100 ml Eisessig wurde mit Wasserstoff in Anwesenheit von Pt auf Kohle (200 mg) 2 Std. bei  $75^\circ$  geschüttelt. Danach wurde der Katalysator abfiltriert, die Essigsäure am Vak.-Umlaufverdampfer abdestilliert und der ölige Rückstand mit Äthanol/Wasser versetzt. Die

entstandenen Kristalle wurden mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Kristalle (Ligroin), Schmp. 88°. Ausbeute: 40 % d. Th.

$C_{18}H_{22}NO_3P$	Ber.: C 65,25	H 6,69	N 4,23	P 9,35	Mol.-Gew. 331,4
	Gef.: C 65,17	H 6,42	N 4,38	P 9,31	Mol.-Gew. 332 (Aceton)

**Phosphorsäurediphenylester-(9-fluorenyl-methyl)-amid (7b)**

1,6 g **4g** wurden in 80 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und über Pd auf Kohle (160 mg) bei 45° katalytisch hydriert. Innerhalb von 5 Std. wurde die ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Filtrieren wurde am Vak.-Umlaufverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle (Äthanol/Wasser), Schmp. 168–170°. Ausbeute: 60 % d. Th.

$C_{26}H_{22}NO_3P$	Ber.: C 73,06	H 5,19	N 3,28	P 7,25	Mol.-Gew. 427,4
	Gef.: C 73,36	H 5,25	N 3,08	P 7,32	Mol.-Gew. 406 (Chlf.)

**1,5-Diphenyl-1,5-dicyan-3-azapentadien-(1,4) (12a)**

a) Aus **1a** und **3b**; durch Zusammenschmelzen bei etwa 100° (auf dem Wasserbad, 13 Std., im Molverhältnis 1 : 2, 30 mg p-Toluol-sulfonsäure oder 5 Tropfen Chinolin als Katalysator). Gelbe Nadeln (Benzol), UV-Max.: 360 nm (Methanol); Schmp. 175°. Ausbeute: 50 % d. Th.

$C_{18}H_{13}N_3$	Ber.: C 79,68	H 4,83	N 15,49	Mol.-Gew. 271,3
	Gef.: C 79,84	H 4,64	N 15,54	Mol.-Gew. 273 (Aceton)

b) Aus **4b** und **3b**; durch Zusammenschmelzen bei etwa 100° (auf dem Wasserbad, 10 Std., 30 mg p-Toluolsulfonsäure als Katalysator). Beim Umkristallisieren aus Benzol wurde nicht umgesetzter Phenyl-cyanacetaldehyd zurückgewonnen und aus der Mutterlauge durch Einengen **12a** erhalten. Ausbeute: 25 % d. Th.

**Bis(9-fluorenyliden-methyl)-amin (12b)**

Die Reaktionsansätze wurden mit heißem Nitrobenzol extrahiert. Beim Abkühlen fiel **12b** in orangefarbenen Nadeln aus. Orangefarbene Nadeln (Nitrobenzol), Schmp. 316°<sup>17)</sup>. Ausbeute: 60–70 % d. Th.

$C_{28}H_{19}N$  (369,5)

a) Aus **1b** und **3d**; durch Zusammenschmelzen (1 : 1 oder 1 : 2, 150–170°, 30 Min.)

b) Aus **1c** und **3d**; durch Zusammenschmelzen (1 : 1, 130–150°; 1 : 2, 175–210°, 30 Min.).

c) Aus **4g** und **3d**; durch Zusammenschmelzen (1 : 1, 130–150°, 30 Min.).

---

17 W. Wislicenus und K. Russ, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2719 (1910).