

**Literatur**

- 1 1. Mitt.: G. Heinisch und A. Mayrhofer, Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 53 (1980).
- 2 Gilt als 16. Mitt. über Pyridazine; 15. Mitt.: F. Heresch, G. Allmaier und G. Heinisch, J. Heterocycl. Chem. 18, 255 (1981).
- 3 Aus der Diplomarbeit N. Haider, Wien 1980.
- 4 Teilergebnisse der Dissertation I. Kirchner, Wien 1979.
- 5 a) zum Chemismus vgl.: K. Omura, N. Tada, M. Tomimoto, Y. Usui, Y. Oka und S. Yurugi, Chem. Pharm. Bull. 24, 2699 (1976) und dort zit. Lit. b) zur Pharmakodynamik vgl.: M. Shida, K. Nishikawa und S. Kikuchi, Arzneim. Forsch. 29, 807 (1979) und dort zit. Lit. c) zur Pharmakokinetik vgl.: M. Kuwayama, S. Miyake, K. Omura und K. Itakura, Chem. Pharm. Bull. 27, 1544 (1979).
- 6 K. Nishikawa, H. Shimakawa, Y. Inada, Y. Shibouta, S. Kikuchi, S. Yurugi und Y. Oka, Chem. Pharm. Bull. 24, 2057 (1976).
- 7 G. Heinisch und I. Kirchner, Monatsh. Chem. 110, 365 (1979).
- 8 S. Chimichi und R. Nesi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, 2215.
- 9 D. Aldous und R. Castle in Pyridazines, R. Castle Ed., S. 221, John Wiley and Sons, New York - London - Sydney - Toronto 1973.
- 10 L. Di Stefano und R. Castle, J. Heterocycl. Chem. 5, 53 (1968); G. Adembri, F. De Sio, R. Nesi und M. Scotton, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1972, 953; G. Adembri, F. De Sio, R. Nesi und M. Scotton, J. Chem. Soc. (C) 1968, 2857.
- 11 J. Žemlička, J. Smrt und F. Šorm, Tetrahedron Lett. 1962, 397; H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 42, 1653 (1959); H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem. 22, 836 (1960).

[Ph 498]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 783-790 (1982)

## Reaktionen von 2-Benzoylacetamidin mit 1,3-Dicarbonylverbindungen

Monica Söllhuber-Kretzer\*\* und Reinhard Troschütz\*

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn, An der Immenburg 4, 5300 Bonn-Endenich  
Eingegangen am 22. September 1981

---

2-Benzoylacetamidin (**1**) kondensiert mit Malondialdehyd-Derivaten und 1,3-Ketoaldehyden zu 2-Amino-3-pyridyl-phenylketonen. Aus **1** und 1,3-Diketonen entstehen 2-Phenacylpyrimidine, die in Lösung als chelatisierte Enole vorliegen.

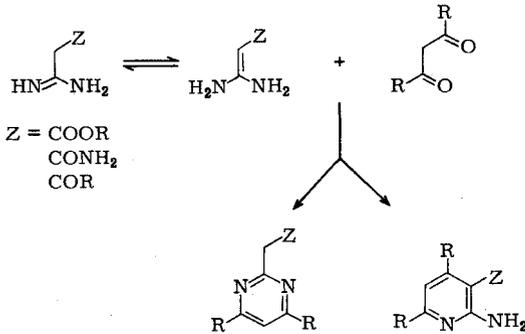
### Reactions of 2-Benzoylacetamide with 1,3-Dicarbonyl Compounds

The condensation of 2-benzoylacetamide (**1**) with derivatives of malondialdehyde and 1,3-ketoaldehydes yields 2-amino-3-pyridylphenyl ketones. 1,3-Diketones and **1** cyclize to give 2-phenacyl-pyrimidines which in solution exist as chelated enols.

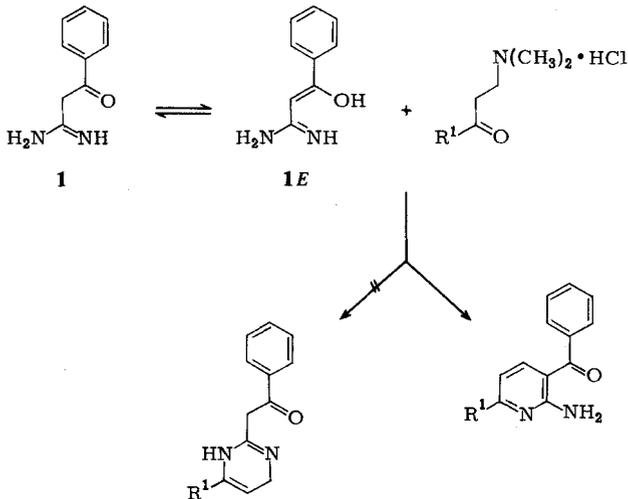
---

\*\* M. Söllhuber-Kretzer, Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, Madrid, dankt dem DAAD für die Gewährung eines einjährigen Stipendiums.

Methylenaktive Amidine stellen aufgrund ihrer Amidin- und tautomeren Enaminstruktur ein vielseitiges Ausgangsmaterial für Heterocyclensynthesen dar. Mit 1,3-Dicarbonylverbindungen sind prinzipiell Ringschlußreaktionen zu Pyridin- und/oder Pyrimidin-Derivaten zu erwarten.

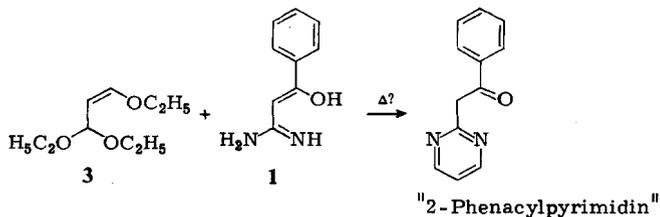


Im Rahmen unserer Untersuchungen an methylenaktiven Amidinen<sup>1)</sup> haben wir 2-Benzoylacetamidin (**1**), das als tautomeres Enol **1E** vorliegt, mit Keton-*Mannich*basen zu 2-Amino-3-pyridyl-phenylketonen kondensiert<sup>2)</sup>. Ein alternativer Ringschluß zu einem Pyrimidin-Derivat trat nicht ein.



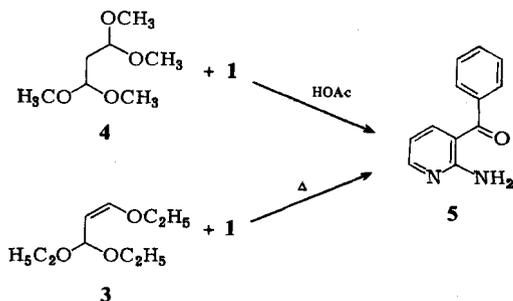
Die Bildung von Pyrimidin-Derivaten aus **1** und 1,3-Dicarbonylverbindungen wurde von *Roth* und *Smith*<sup>3)</sup> beschrieben. So soll sich **1** mit dem Malondialdehyd-Derivat  $\beta$ -Ethoxy-acroleindiethylacetal (**3**) zu „2-Phenacyl-pyrimidin“ umsetzen.

Auffällig ist, daß „2-Phenacyl-pyrimidin“ nicht die typischen Reaktionen zeigt, die mit seiner Ketonstruktur in Übereinstimmung stehen. Es gelang den Autoren weder eine Bromierung noch die Aminoalkylierung der  $\alpha$ -Position; weiterhin verlief auch die Nitrosierung mittels Butylnitrit negativ. Erstaunlich ist auch, daß „2-Phenacyl-pyrimidin“



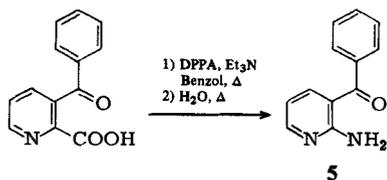
und das isomere Pyridin-Derivat 2-Amino-3-benzoyl-pyridin (**5**) einen ähnlichen Schmelzpunkt aufweisen. Beide schmelzen um 145°. Es liegt der Verdacht nahe, daß das „2-Phenacyl-pyrimidin“ in Wirklichkeit ein Pyridin-Derivat darstellt und mit **5** identisch ist.

Zur Klärung des Reaktionsablaufes von **1** mit Malondialdehyd-Derivaten wie **3** haben wir **1** auch mit dem Acetal **4** umgesetzt. Mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**4**) erhielten wir in mittleren Ausbeuten 2-Amino-3-benzoyl-pyridin (**5**), dessen Struktur durch spektroskopische Daten (s. Exp. Teil) gesichert wurde. Wir haben daraufhin die Vorschrift von *Roth* und *Smith* nachgearbeitet und erhielten einen Feststoff, der in seinen Daten mit denen von **5** übereinstimmte. Der Mischschmelzpunkt mit auf eindeutigen Weg dargestellten 2-Amino-3-benzoyl-pyridin (**5**) zeigte keine Depression.



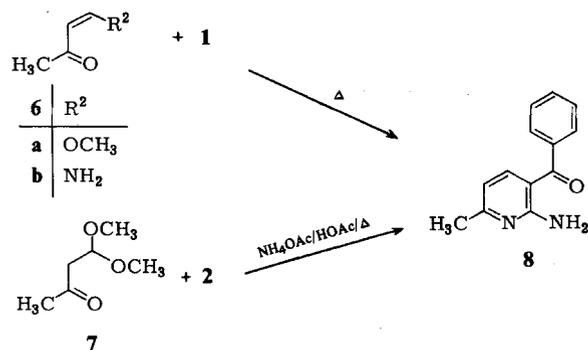
Das Aminoketon **5** ist nach *Kirpal*<sup>4)</sup> aus 3-Benzoylpikolinsäure<sup>5)</sup> über das entsprechende Säurechlorid, dessen Umsetzung zum Amid und nachfolgenden *Hofmann*-Abbau zugänglich.

In Anlehnung an diese Vorschrift haben wir **5** über einen modifizierten *Curtius*-Abbau dargestellt. Durch Umsetzung von 3-Benzoylpikolinsäure mit Diphenylphosphorylazid (DPPA)<sup>6)</sup> in Triethylamin und anschließender Hydrolyse<sup>7)</sup> gelangt man in einem Schritt in mittleren Ausbeuten zum Aminoketon **5**.



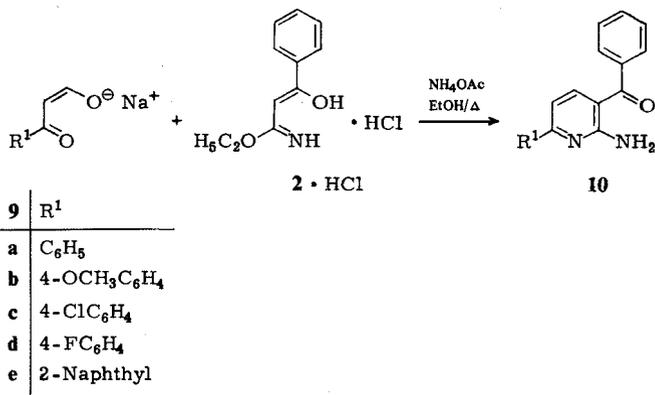
Somit setzt sich **1** als Enamin mit Malondialdehyd-Derivaten zu Pyridinen und nicht als Amidin zu Pyrimidinen um.

Um das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen abzuklären, haben wir auch Umsetzungen mit  $\beta$ -Ketoaldehyden bzw. deren Derivaten, wie Enolethern und Enaminen, durchgeführt. Beispielsweise erhält man mit Derivaten des Formylacetons, wie 4-Amino-3-buten-2-on (**6b**) und 4-Methoxy-3-buten-2-on (**6a**) und 4,4-Dimethoxy-butan-2-on (**7**) das Methylpyridin **8**. Anstelle des Amidins **1** kann auch seine Vorstufe, der Imidsäureester **2** in Form des Hydrochlorids, in Gegenwart von Ammoniumacetat, eingesetzt werden, da in situ **1** entsteht.



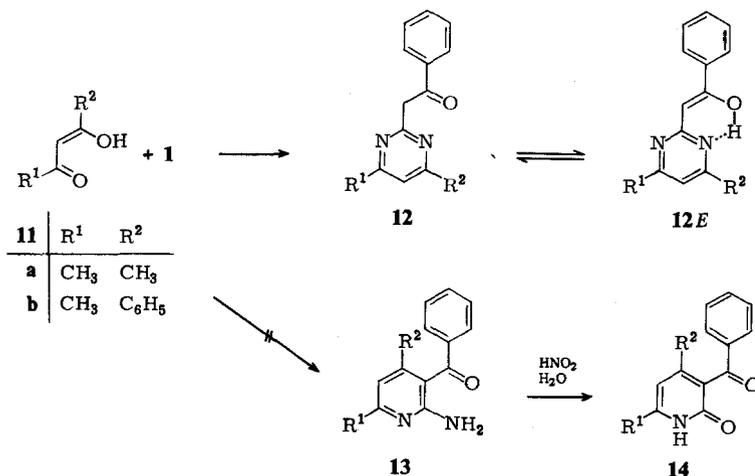
Ebenso lassen sich die Natriumsalze der Hydroxymethylenketone **9a-e** mit dem Hydrochlorid von **2** und Ammoniumacetat in einer Eintopfreaktion zu den in Position 6 substituierten Pyridinketonen **10a-e** kondensieren.

Wie aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **8** und **10a-e** hervorgeht, (s. Exp. Teil) findet mit  $\beta$ -Ketoaldehyden und **1** ausschließlich Kondensation zu 2-Amino-3-benzoylpyridinen statt.



Bei der Reaktion von **1** mit 1,3-Diketonen hingegen bilden sich 2-Phenacyl-pyrimidine. So erhielten wir mit Acetylaceton (**11a**) und **1** unter den von *Roth* und *Smith* angegebenen Reaktionsbedingungen das 4,6-Dimethyl-2-phenacyl-pyrimidin (**12a**).

Die Darstellung von **12a** wurde auch von *Dornow* und *Neuse*<sup>8)</sup> beschrieben, die **2** mit **11a** umsetzten. Die Autoren sicherten die Struktur chemisch durch Umsetzung mit salpetriger Säure. Sie erhielten ein Oxim, das sich katalytisch zum entsprechenden Amin reduzieren ließ. Das isomere, alternativ mögliche 2-Amino-4,6-dimethyl-3-benzoylpyridin (**13a**) hätte bei der Behandlung mit salpetriger Säure unter Abspaltung von Stickstoff das Pyridon **14a** liefern müssen, was nicht der Fall war.



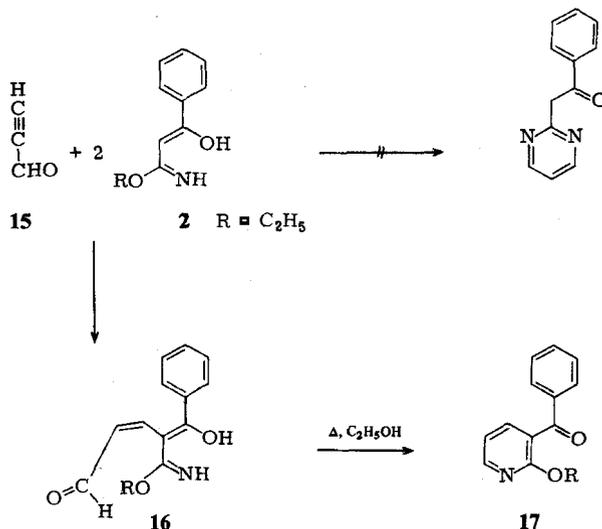
Eine Bestätigung und Absicherung der Pyrimidinstruktur von **12a** ist anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten möglich. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden u.a. zwei Singulets bei δ = 6,3 ppm und δ = 4,6 ppm beobachtet, die auf das Vorliegen eines Gemisches aus der chelatisierten Enolform **12a E** und der Ketoform **12a** hinweisen. Eine derartige Enolisierung wurde bisher bei einer Reihe von 2-Acyl-methyl-N-heteroaromaten wie 2-Phenacylpyridinen, 4-Phenacylchinazolinen u.a. beobachtet<sup>9)</sup>.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **12a** findet man für den Methin-Kohlenstoff der Seitenkette ein Dublett bei δ = 95,45 ppm (J = 163 Hz). Eine ähnliche Lage und die gleiche Kopplungskonstante wurden auch für das Amidin **1E** gefunden.

Kürzlich wurde eine eindeutige Synthese für **12a** beschrieben. Ausgehend von 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin erhält man nach Umsetzung mit Dimethylsulfoxonium-methylid ein Methylid, das nach Benzoylierung und Desulfonierung **12a** liefert, welches den gleichen Schmelzpunkt wie das aus **1** und **3** dargestellte **12a** aufweist<sup>10)</sup>.

Aus Benzoylacetone (**11b**), dem Hydrochlorid von **2** und Ammoniumacetat in siedendem Eisessig erhält man das 2-Phenacylpyrimidin **12b**, das zu ca. 50 % in der chelatisierten Enolform **12E** vorliegt.

Nach den Angaben von *Dornow* und *Neuse* soll „2-Phenacyl-pyrimidin“ auch aus dem Imidsäureester **2**, der wie **1** als tautomeres Enol vorliegt, und Propinal (**15**) zugänglich sein. Beim Nacharbeiten der Vorschrift fanden wir, daß kein 2-Phenacylpyrimidin gebildet wird, sondern nur das Addukt **16**. Nach den <sup>1</sup>H-NMR-Daten erfolgte der Angriff des elektrophilen Propinals (**15**) am nucleophilsten Zentrum von **2**, d.h. am Methinkohlenstoff und nicht am Stickstoff der Imidestergruppe.



Der Ringschluß zum 2-Ethoxy-3-benzoyl-pyridin (17), der beim Erhitzen von 16 in Ethanol eintritt, bestätigt die Struktur des Adduktes. 16 weist interessanterweise einen ähnlichen Schmelzpunkt wie 2-Amino-3-benzoyl-pyridin (5) auf und wurde daher für das unseres Wissens bisher nicht beschriebene 2-Phenacyl-pyrimidin gehalten.

### Experimenteller Teil

*Schmp.*: Linströmblock (unkorr.). *IR-Spektren*: Beckmann IR 33. *UV-Spektren*: Perkin-Elmer 550 S. *<sup>1</sup>H-NMR*: Varian T 60. *<sup>13</sup>C-NMR*: Varian CFT 20. *MS*: Varian MAT-CH 7 (70 eV). *Elementaranalysen*: Mikroanalyt. Laboratorium Dr. Pascher, Bonn, und mikroanalyt. Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Bonn.

#### 2-Amino-3-pyridyl-phenyl-keton (5)

*Methode A*: 1,62 (10 mmol) 2-Benzoylacetamidin (1) oder 1,91 g (10 mmol) 2 und 3,5 g Ammoniumacetat und 1,64 g 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (4) werden mit 20 ml Eisessig 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand mit wenig Ethanol versetzt. Die ausfallenden gelben Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert. Ausb.: 0,82 g (41,4 % d.Th.). Schmp.: 145–146° (145°)<sup>4</sup>.

*Methode B*: 1,3 g (8 mmol) 2-Benzoylacetamidin (1), 1,5 g (8,6 mmol) 3-Ethoxyacroleindiethylacetal (3), 5 ml Amylalkohol und 5 ml Eisessig werden 2,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb.: 0,7 g (44,3 % d.Th.).

*Methode C*: 0,56 g (2,5 mmol) 3-Benzoylpikolinsäure<sup>5</sup> und 0,68 g (2,5 mmol) Diphenylphosphorylazid (DPPA) und 0,25 g (2,5 mmol) Triethylamin werden in 30 ml Benzol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser wird noch 1 h erhitzt. Der Reaktionsansatz wird dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen und die organische Phase dreimal mit 10 ml 10proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die wäßrig saure Phase wird im Eisbad mit 5N-NaOH alkalisiert, wobei ein farbloser, amorpher Niederschlag anfällt, der aus 70proz. Ethanol umkristallisiert wird. Ausb.: 0,13 g (36 % d.Th.). Schmp.: 144–145°. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (198,2) Ber. C 72,7 H 5,09 N 14,1; Gef. C 72,3, H 5,11 N 13,9. IR

(KBr): 3400, 3260, 1640, 1615  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,28 (dd,  $J = 5/2$  Hz, H-6), 7,81 (dd,  $J = 8/2$  Hz, H-4), 7,62 (m, 5H, arom.), 7,03 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ , austauschbar), 6,62 (dd,  $J = 8/5$  Hz, 1H, H-5). MS (150):  $m/e$  (rel. Int./%) = 198 ( $\text{M}^+$ , 100), 197 (95), 169 (53), 121 (45), 105 (50), 93 (36), 77 (70).

#### 2-Amino-6-methyl-3-pyridyl-phenyl-ke-ton (8)

**Methode A:** 1,62 g (10 mmol) **1** oder 1,92 g (10 mmol) **2** und 3,5 g Ammoniumacetat und 1,00 g (10 mmol) 4-Methoxy-3-buten-2-on (**6a**) oder 0,85 g (10 mmol) 4-Amino-3-buten-2-on (**6b**) werden in 25 ml Ethanol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten ausgefallenen Nadeln werden aus 2-Propanol umkristallisiert. Schmp. 140–142°. Ausb.: 1,24 g (58,5 % d.Th.); 0,96 g (45,7 % d.Th.).

**Methode B:** 1,92 g (10 mmol) **2**, 1,34 g (10 mmol) 4,4-Dimethoxybutan-2-on (**7**) und 4 g Ammoniumacetat werden in 20 ml Eisessig 7 h erhitzt. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt, in Chloroform aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet, eingeengt und aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausb.: 1,1 g (51,9 % d.Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (212,2) Ber. C 73,6 H 5,70 N 13,2; Gef. C 73,5 H 5,92 N 13,1. IR (KBr): 3410, 32,70, 1644  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,69 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, H-4), 7,56 (m, 5H, arom.), 6,95 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ , austauschbar), 6,46 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, H-5), 2,48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 6-substituierten 2-Amino-3-pyridyl-phenyl-ke-tonen 10

Je 10 mmol 2-Benzoylacetimid säure-ethylester-hydrochlorid (**2**·HCl), 10 mmol  $\beta$ -Ketoaldehyd-Na-Salz **9** und 3,5 g Ammoniumacetat werden ca. 8 h in 25 ml absol. Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten ausgefallenen Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert.

**2-Amino-6-phenyl-pyrid-3-yl-phenyl-ke-ton (10a):** Hellgelbe Blättchen. Schmp.: 181–182<sup>o2</sup>. Ausb. 1,56 g (56,9 % d.Th.).

**2-Amino-6-(4-methoxyphenyl)-pyrid-3-yl-phenyl-ke-ton (10b):** Hellgelbe Blättchen. Schmp. 144–146<sup>o2</sup>. Ausb. 1,4 g (46,1 % d.Th.).

**2-Amino-6-(4-chlorphenyl)-pyrid-3-yl-phenyl-ke-ton (10c):** Gelbe Nadeln. Schmp. 170<sup>o2</sup>. Ausb. 1,3 g (42,2 % d.Th.).

**2-Amino-6-(4-fluorphenyl)-pyrid-3-yl-phenyl-ke-ton (10d):** Hellgelbe Nadeln. Schmp. 134–136<sup>o2</sup>. Ausb. 1,15 g (39,4 % d.Th.).

**2-Amino-6-(2-naphthyl)-pyrid-3-yl-phenyl-ke-ton (10e):** Gelbe Nadeln. Schmp. 165–167<sup>o2</sup>. Ausb. 1,6 g (49,4 % d.Th.).

#### 4,6-Dimethyl-2-phenacyl-pyrimidin-hydrochlorid (12a)

1,62 g (10 mmol) **1** oder 1,91 g (10 mmol) **2** und 3,5 g Ammoniumacetat und 1,00 g (10 mmol) Acetylaceton werden ca. 8 h in 20 ml Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen i. Vak. wird mit wenig konz. Salzsäure das Hydrochlorid gefällt, das mit trockenem Ether gewaschen wird. Ausb.: 1,3 g (49,6 % d.Th.), Schmp. 200–202° (202–210<sup>o3</sup>). Base: Schmp. 73–75° (Ethanol 70 %), (74–75<sup>o3</sup>), (76–77<sup>o3</sup>).

IR (KBr): 1630  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,1–7,8 (m, 2H, arom.), 7,6–7,2 (m, 3H, arom.), 6,72 (s, 1H, H-5), 6,30 (s, O. 8H, C-H), 4,60 (s, O. 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). MS (180):

m/e (rel. Int./%) 226 (M<sup>+</sup>, 70), 225 (23), 211 (14), 198 (53), 197 (34), 149 (48), 121 (14), 105 (100), 99 (10), 81 (12), 77 (58).

#### 4-Methyl-6-phenyl-2-phenacyl-pyrimidin-hydrochlorid (12b)

Darstellung analog **12a** aus 1,62 g (10 mmol) **1** und 1,62 g (10 mmol) Benzoylacetone. Ausb.: 1,4 g (43,2 % d.Th.). Gelbe Nadeln: Base: Schmp. 85–88° (Ethanol/Wasser). C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (288,35). IR (KBr): 3240, 1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8,1–7,8 (m, 4H, arom.), 7,75–7,3 (m, 6H, arom.), 7,25 (s, 1H, H-5), 6,42 (s, 0.65H, C-H), 4,69 (s, 0.6H, CH<sub>2</sub>), 257 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). MS (150): m/e (rel.Int./%). 288 (M<sup>+</sup>, 28), 260 (43), 211 (23), 105 (100), 81 (12), 77 (56)..

#### 2-(2-Formyl-ethen-1-yl)-3-phenyl-3-hydroxy-propenimidsäure-ethylester (16)

*Methode A:* 4,78 g (25 mmol) 2-Benzoylacetimidensäure-ethylester (**2**) werden in 50 ml Ether gelöst und mit 1,4 ml einer 75proz. Lösung von Propargylaldehyd in Toluol (25 mmol) versetzt. Die nach 2 h ausfallenden Kristalle werden mit Ether gewaschen. Schmp.: 150–151°. Ausb.: 4,4 g (71,8 % d.Th.).

*Methode B:* 4,78 g (25 mmol) 2-Benzoylacetimidensäure-ethylester (**2**) werden in 50 ml Ether gelöst und mit 0,7 ml einer 75proz. Lösung von Propargylaldehyd in Toluol (12,5 mmol) versetzt. Darauf wird 10 min auf dem Wasserbad erhitzt. Die ausfallenden Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert. Ausb.: 1,2 g (39,2 % d.Th.). C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (245,28). IR (KBr): 3140, 2800, 2764, 1660, 1530 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>DMSO): δ (ppm) = 10,4 (s, 2H, NH<sub>2</sub>, austauschbar), 8,92 (d, J = 8 Hz, 1H, H-1), 7,53 (s, 5H, arom.), 7,32 (d, J = 15 Hz, 1H, H-3), 6,12 (dd, J = 15/8 Hz, 1H, H-2), 4,46 (q, J = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,48 (t, J = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). MS (180): m/e (rel.Int./%) 245 (M<sup>+</sup>, 5), 227 (26), 216 (18), 199 (10), 198 (12), 188 (12), 183 (26), 182 (25), 171 (27), 122 (35), 105 (100), 77 (67).

#### 2-Ethoxy-3-pyridyl-phenyl-ke-ton (17)

1 g (4,1 mmol) **16** werden mit 20 ml absol. Ethanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb.: 0,89 g (95 % d. Th.). Sdp.<sub>0,1</sub>: 171–173° (Kugelrohr). Die reine Substanz erstarrt bei Raumtemp. NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8,19 (dd, J = 5.5/2 Hz, 1H, H-6), 7,82 (dd, 7.5/2 Hz, 1H, H-4), 7,8–7,7 (m, 2H, arom.), 7,65–7,35 (m, 3H, arom.), 6,98 (dd, J = 7.5/5.5 Hz, 1H, H-5), 4,35 (q, J = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,18 (t, J = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). MS (140): m/e (rel. Int./%) = 227 (M<sup>+</sup>, 79), 199 (20), 198 (32), 183.

#### Literatur

- 1 R. Troschütz, Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 455 (1979).
- 2 M. Söllhuber Kretzer, R. Troschütz und H. J. Roth, Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 199 (1982).
- 3 B. Roth und J. M. Smith, J. Am. Chem. Soc. 71, 616 (1949).
- 4 A. Kirpal, Monatsh. Chem. 27, 375 (1906).
- 5 B. Jeiteles, Monatsh. Chem. 17, 515 (1896).
- 6 T. Shioiri, K. Ninomiya und S. Yamada, J. Am. Chem. Soc. 94, 6203 (1972).
- 7 A. Kende, D. Lorah und R. Boatman, J. Am. Chem. Soc. 103, 1271 (1981).
- 8 A. Dornow und E. Neuse, Chem. Ber. 84, 296 (1951).
- 9 a) R. F. Branch, A. H. Beckett und D. B. Cowell, Tetrahedron 19, 401 (1963). b) G. Klose und E. Uhlemanns, Tetrahedron 22, 1371 (1966). c) T. Tagashino et al., Chem. Pharm. Bull. Jpn. 18, 1262 (1970). d) J. Elguero, The Tautomerism of Heterocycles, Suppl. 1, S. 187 f, Academic Press, New York 1976.
- 10 S. Niitsuma, T. Sakamoto und H. Yamanaka, Heterocycles 10, 171 (1978).