

## Synthesen von Heterocyclen, 72. Mitt.:

### 4-Phenyl-3,4-dihydro-carbostyrole aus $\alpha$ -Cyanzimtsäureamiden

Von

E. Ziegler\* und Th. Wimmer

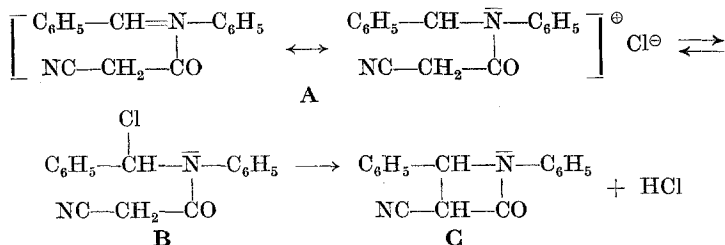
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz

(Eingegangen am 19. Mai 1965)

Bei der Reaktion von *Schiffschen* Basen mit Cyanacetylchlorid entstehen über labile Addukte  $\alpha$ -Cyanzimtsäure-anilide, die in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zu Derivaten des 3-Cyan-4-phenyl-3,4-dihydrocarbostyrls reagieren. Aus diesen kann durch Verseifung die Cyangruppe eliminiert werden.

The reaction of azomethines with cyanoacetyl chloride leads via instable adducts to  $\alpha$ -cyanocinnamic anilides, which with  $\text{AlCl}_3$  undergo cyclisation to derivatives of 3-cyano-4-phenyl-3,4-dihydrocarbostyrls. The cyano group in these compounds can be removed by hydrolysis and decarboxylation.

Vor kurzem haben *Böhme, Ebel* und *Hartke*<sup>1</sup> über die Gewinnung von  $\beta$ -Lactamen aus *Schiffschen* Basen und Cyanessigsäurehalogeniden berichtet. So entsteht z. B. aus Benzilidenanilin und Cyanacetylchlorid in Äther bei  $-70^\circ$  vorerst ein Addukt (A), das nach Behandlung mit Triäthylamin unter Entbindung von  $\text{HCl}$  1,4-Diphenyl-3-cyan-azetidinon-(2) (über B nach C) vom Schmp.  $197-198^\circ$  ergeben soll. Die Bildung dieses  $\beta$ -Lactames wird durch folgenden Mechanismus erklärt:



\* Herrn Kollegen O. Hromatka, Wien, mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag.

<sup>1</sup> H. Böhme, S. Ebel und K. Hartke, Chem. Ber. **98**, 1463 (1965).

Für die  $\beta$ -Lactamstruktur sind von den genannten Autoren jedoch keine stichhaltigen Beweise erbracht worden.

Analoge Versuche, die von uns mit Benzylidenanilin in benzol. Lösung<sup>2</sup> vorerst bei 20° und dann in der Siedehitze angestellt worden sind, führten ebenfalls über ein Addukt (A) zu einer in elfenbeinfarbenen Plättchen kristallisierenden Verbindung vom Schmp. 199°. Die von uns ursprünglich vermutete  $\beta$ -Lactamstruktur erwies sich aber auf Grund der UV- und IR-spektroskopischen Daten als nicht haltbar.

Die IR-Banden weisen auf sek. Amid, konj.  $C\equiv N$  und konj.  $C=C$  hin. Die UV-Spektren sind, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, mit einer  $\alpha$ -Cyanzimtsäurestruktur verträglich, da sie demjenigen von  $\alpha$ -Zimtsäuremethylester sehr ähnlich sind (in MeOH<sup>3</sup> 305 [4,30]).

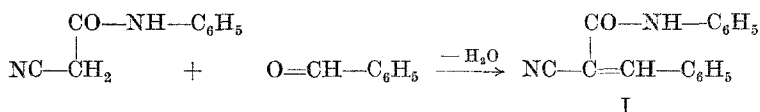
Tabelle 1  
IR-Banden (0,3proz. in  $CH_2Cl_2$ ) in  $\mu$

| Präp. Nr.              | I    | V    | IX   | X       |
|------------------------|------|------|------|---------|
| NH                     | 2,95 | 2,93 | 2,94 | 2,94    |
| C=O                    | 5,93 | 5,92 | 5,92 | 5,93    |
| Amid II                | 6,55 | 6,57 | 6,52 | sh 6,55 |
| $C\equiv N$ konjugiert | 4,53 | 4,52 | 4,52 | 4,53    |
| $C=C$ konjugiert       | 6,27 | 6,24 | 6,25 | 6,25    |

UV-Maxima in MeOH

|                                        |           |           |           |           |
|----------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\lambda$ in m $\mu$ (log $\epsilon$ ) | 226(3,20) | 222(4,19) | 231(4,70) | 228(4,23) |
|                                        | 303(4,35) | 301(4,35) | 296(4,28) | 298(4,33) |

Mit Hilfe eines eindeutigen Syntheseweges, der die direkte Umsetzung von Cyanessigsäureanilid mit Benzaldehyd darstellt, konnten wir die Konstitution des fraglichen Produktes, das sich tatsächlich als  $\alpha$ -Cyanzimtsäureanilid erwies, klären.



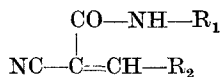
Dieses Prinzip zur Synthese von  $\alpha$ -Cyanzimtsäureamiden aus Schiff-schen Basen läßt sich auf eine Reihe von derartigen Basen übertragen, wie aus der Tab. 2 zu ersehen ist.

Aus  $\alpha$ -Cyanzimtsäurechlorid und Methylamin bildet sich  $\alpha$ -Cyanzimtsäure-N-methylamid vom Schmp. 99°. Auch dieser Körper dürfte mit dem von Böhme und Mitarb.<sup>1</sup> hergestellten und als 1-Methyl-3-cyan-4-phenyl-acetidinon-(2) (Schmp. 98—99°) bezeichneten identisch sein.

<sup>2</sup> Th. Wimmer, Dissertat. Univ. Graz, Mai 1965.

<sup>3</sup> M. Coenen und M. Pestemer, Z. Elektrochem. 57, 785 (1953).

Tabelle 2

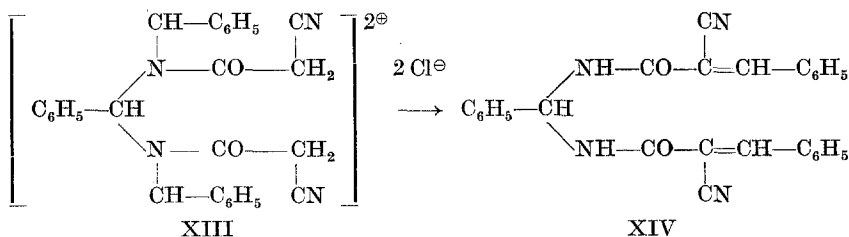


| Nr.   | R <sub>1</sub>                                                        | R <sub>2</sub>                                       | Schmp.,<br>°C | Ausb.,<br>% d.Th. |
|-------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------|-------------------|
| I     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 199           | 94                |
| II    | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> (o-)                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 137           | 86                |
| III   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> (m-)                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 138           | 76                |
| IV    | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> (p-)                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 162           | 80                |
| V     | C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2,4) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 156           | 84                |
| VI    | C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2,5) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 132           | 64                |
| VII   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · Cl (m-)                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 183           | 78                |
| VIII* | Cyclohexyl                                                            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 155           | 10                |
| IX    | β-Naphthyl                                                            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 176           | 58                |
| X     | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · OCH <sub>3</sub> (p-)                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 159           | 91                |
| XI    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                         | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · OCH <sub>3</sub> (p) | 170           | 53                |
| XII   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · OCH <sub>3</sub> (p-)                 | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · OCH <sub>3</sub> (p) | 196           | 57                |

\* Die HCl-Abspaltung wurde in diesem Falle mit Triäthylamin durchgeführt

*Ergänzung bei der Korrektur:* In jüngster Zeit konnten *H. Böhme* und *S. Ebel* [Chem. Ber. **98**, 1819 (1965)] den Beweis erbringen, daß beim Erhitzen von α-Cyanzimtsäure-N-methylamid durch intramolekulare *Michael*-Addition tatsächlich 1-Methyl-3-cyan-4-phenyl-acetidinon-(2) entsteht.

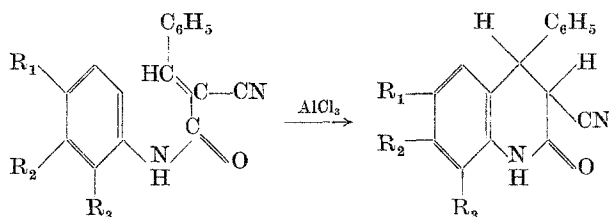
Hydrobenzamid reagiert mit der doppelstmolaren Menge Cyanacetylchlorid vorerst zu einem labilen Addukt XIII, das sich beim Erhitzen in analoger Reaktionsfolge zum Benzyliden-bis-(benzyliden-cyanessigsäureamid) XIV (81% d. Th.) umlagert.



Wie es zur Bildung von Derivaten des α-Cyanzimtsäureanilids aus den primär entstehenden Additionsprodukten (A) kommt, ist noch nicht klar ersichtlich. Es könnte u. a. vermutet werden, daß die Reaktion über einen labilen Vierring abläuft. Gegen diese intramolekulare Umlagerung unter Abgabe von HCl spricht aber folgender Befund: Setzt man zwei verschiedene *Schiffsche* Basen (z. B. Benzyliden-4-methoxyanilin und 4-Methoxybenzyliden-anilin) gleichzeitig mit Cyanacetylchlorid um, so bilden sich nicht nur 2 isomere α-Cyanzimtsäureanilide (X und XI), sondern, wie mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden kann, 4 verschiedene

Produkte (I, X, XI und XII). Die 4 Verbindungen, welche während der Reaktion durch Austausch der gekennzeichneten Phenylkerne entstehen können, wurden auf eindeutigem Wege dargestellt und als Vergleichssubstanzen für die chromatographische Untersuchung verwendet, womit bewiesen ist, daß bei der oben beschriebenen Reaktion tatsächlich diese 4 Körper nebeneinander gebildet werden.

In Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  können infolge der stark aktivierten  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung die Cyanzimtsäureanilide einen Ring zu 3-Cyan-4-phenyl-3,4-dihydrocarbostyrylen schließen (s. Tab. 3).



XV—XIX

Tabelle 3

| Nr.   | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub>  | Schmp.,<br>°C  | Ausb.,<br>% d.Th. |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------|
| XV    | H               | H               | H               | 185            | 80                |
| XVI   | CH <sub>3</sub> | H               | H               | 232            | 72                |
| XVII  | H               | H               | CH <sub>3</sub> | 236            | 75                |
| XVIII | H               | CH <sub>3</sub> | H               | 262 (u. Zers.) | 82                |
| XIX   | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | 256 (u. Zers.) | 78                |

Die Konstitution von XV ist durch Dehydrierung in alkal. Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu 3-Cyan-4-phenyl-carbostyryl beweisbar, da letzteres auch aus o-Aminobenzophenon und Cyanessigsäureäthylester synthetisiert werden kann. Hier sei eine interessante Arbeit von *Colonge* und *Chumbard*<sup>4</sup> erwähnt, die eine Cyclisierung von Zimtsäureanilid mit  $\text{AlCl}_3$  unter Abspaltung von Benzol zu Carbostyryl beschreibt.

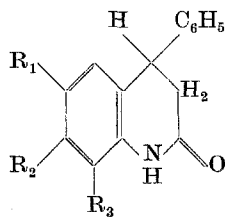
Vom 3-Cyan-4-phenyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XV) aus läßt sich durch saure Verseifung der Cyangruppe unter gleichzeitiger Decarboxylierung 4-Phenyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XX) gewinnen, welches bereits auf anderem Wege<sup>5,6</sup> erhalten worden ist. Der aufgezeigte Weg ist allgemein zur Herstellung von solchen Carbostyrylen geeignet (s. Tab. 4).

In Analogie zu der oben erwähnten Synthese von 3-Cyan-4-phenyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XV) kann man aus  $\alpha$ -Cyanzimtsäure-phenylester mit  $\text{AlCl}_3$  unter gleichzeitiger Dehydrierung 3-Cyan-4-phenylcumarin synthetisieren. Diese Beobachtung steht in gewissem Einklang mit einem

<sup>4</sup> J. *Colonge* und R. *Chumbard*, Bull. Soc. chim. France **1953**, 982.

<sup>5</sup> E. F. M. *Stephenson*, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2557.

<sup>6</sup> G. W. *Pesold* und F. V. K. v. *Reiche*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 465 (1957).



XX—XXIV

Tabelle 4

| Nr.   | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub>  | Schmp.,<br>°C | Ausb.,<br>% d.Th. |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|
| XX    | H               | H               | H               | 180           | 98                |
| XXI   | CH <sub>3</sub> | H               | H               | 185           | 96                |
| XXII  | H               | H               | CH <sub>3</sub> | 136           | 98                |
| XXIII | H               | CH <sub>3</sub> | H               | 256           | 95                |
| XXIV  | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | 170           | 99                |

Hinweis von *Christian* und *Amin*<sup>7</sup>, die auf ähnliche Art 4-Phenyl-3,4-dihydrocoumarin aus Zimtsäure-phenylester erhalten haben.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma J. R. Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet. Dank sagen möchten wir auch Herrn Dr. R. W. Schmid, Basel, für die Ausführung der Spektren.

### Experimenteller Teil

#### 1. $\alpha$ -Cyanzimsäureanilid (I)

a) Zu einer Lösung von 18,0 g Benzalanilin in 60 ml Benzol fügt man langsam unter Rühren 10,0 g Cyanacetylchlorid hinzu. Die Mischung erwärmt sich stark, und es fällt eine gelbe Kristallmasse aus. Anschließend wird 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad gehalten, wobei HCl entweicht. Beim Abkühlen kristallisiert I aus. Ausb. 23,0 g (94% d. Th.). Aus Äthanol blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 199°.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 77,39, H 4,87, N 11,28.

Gef. C 77,43, H 4,88, N 11,47.

b) 1,6 g Cyanessigsäureanilid und 1,1 g Benzaldehyd werden so lange auf 250° erhitzt, bis keine Wasserdampfentwicklung mehr erfolgt. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer Kristallmasse. Ausb. quantitativ. Aus Äthanol blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 199°.

#### 2. $\alpha$ -Cyanzimsäure-o-toluidid (II)

Unter analogen Reaktionsbedingungen entstehen aus 3,9 g Benzyliden-o-toluidin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol nach 1 ½ stdg. Rückflußkochen 4,5 g II (86% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 137°.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 77,80, H 5,37. Gef. C 77,95, H 5,45.

<sup>7</sup> C. M. Christian und G. C. Amin, Chem. Zbl. 1964, Nr. 1, S. 109, Ref. 0892.

3.  *$\alpha$ -Cyanzimsäure-m-toluidid (III)*

Analog aus 3,9 g Benzyliden-m-toluidin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol. Ausb. 4,0 g (76% d. Th.). Aus Äthanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 138°.

$C_{17}H_{14}N_2O$ . Ber. C 77,80, H 5,37. Gef. C 77,97, H 5,17.

4.  *$\alpha$ -Cyanzimsäure-p-toluidid (IV)*

Analog aus 3,9 g Benzyliden-p-toluidin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol. Ausb. 4,2 g (80% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 162°.

$C_{17}H_{14}N_2O$ . Ber. C 77,80, H 5,37. Gef. C 77,95, H 5,50.

5.  *$\alpha$ -Cyanzimsäure-2,4-dimethylanilid (V)*

Analog aus 4,2 g Benzyliden-2,4-dimethylanilin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 25 ml Benzol. Ausb. 4,6 g (84% d. Th.). Aus Äthanol hellgelbe Haare vom Schmp. 156°.

$C_{18}H_{16}N_2O$ . Ber. C 78,25, H 5,83, N 10,18.  
Gef. C 78,21, H 5,84, N 10,02.

6.  *$\alpha$ -Cyanzimsäure-2,5-dimethylanilid (VI)*

Analog aus 4,2 g Benzyliden-2,5-dimethylanilin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 25 ml Benzol bei 3stdg. Rückflußkochen. Ausb. 3,5 g (64% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Spieße vom Schmp. 132°.

$C_{18}H_{16}N_2O$ . Ber. C 78,25, H 5,83, N 10,18.  
Gef. C 78,32, H 5,79, N 10,19.

7.  *$\alpha$ -Cyanzimsäure-m-chloranilid (VII)*

Analog aus 4,3 g Benzyliden-3-chloranilin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol (2 Std. unter Rückfluß). Ausb. 4,5 g (78% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 183°.

$C_{16}H_{11}ClN_2O$ . Ber. Cl 12,41. Gef. Cl 12,66.

8.  *$\alpha$ -Cyanzimsäurecyclohexylamid (VIII)*

3,8 g Benzylidencyclohexylamin und 2,8 ml Triäthylamin werden in 80 ml absol. Äther gelöst und unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 2,0 g Cyanacetylchlorid in 40 ml trockenem Äther dazugetropft. Die filtrierte Lösung hinterläßt beim Einengen einen Rückstand, der durch Reiben kristallin erstarrt. Ausb. 0,5 g (10% d. Th.). Aus Cyclohexan farblose Platten vom Schmp. 155°.

$C_{16}H_{18}N_2O$ . Ber. C 75,59, H 7,08, N 11,02.  
Gef. C 75,41, H 7,12, N 11,01.

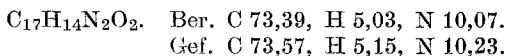
9.  *$\alpha$ -Cyanzimsäure- $\beta$ -naphthylamid (IX)*

Analog aus 4,6 g Benzyliden- $\beta$ -naphthylamin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 25 ml Benzol. Ausb. 4,5 g (58% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Schuppen vom Schmp. 176°.

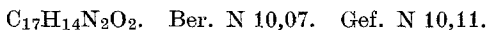
$C_{20}H_{14}N_2O$ . Ber. C 80,55, H 4,69, N 9,38.  
Gef. C 80,42, H 4,70, N 9,31.

10. *α-Cyanzimsäure-p-anisidid (X)*

Analog aus 4,2 g Benzyliden-p-anisidin und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol (1 Stde. Rückfluß). Ausb. 5,0 g (91% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 159°.

11. *α-Cyan-p-methoxyzimsäureanilid (XI)*

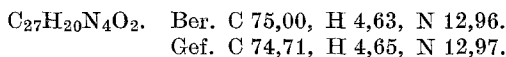
Analog aus 2,1 g 4-Methoxybenzyliden-anilin und 1,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol. Ausb. 1,5 g (53% d. Th.). Aus Äthanol gelbe Tafeln vom Schmp. 170°.

12. *α-Cyan-p-methoxyzimsäure-p-anisidid (XII)*

Analog aus 2,4 g p-Methoxybenzyliden-p-anisidin und 1,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol. Ausb. 1,7 g (57% d. Th.). Aus Äthanol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 196°.

13. *Benzyliden-bis-(benzylidencyanessigsäureamid) (XIV)*

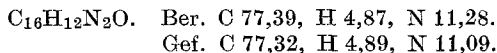
Analog aus 3,0 g Hydrobenzamid und 2,0 g Cyanacetylchlorid in 20 ml Benzol nach 2 stdg. Rückflußkochen. Ausb. 3,5 g (81% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 191°.

14. *α-Cyanzimsäure-N-methylamid?*

30 ml einer 33proz. wäßr. Methylaminlösung werden 3mal mit je 100 ml Äther ausgeäthert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man fügt unter Kühlung eine äther. Lösung von 3,8 g 2-Cyanzimsäurechlorid hinzu. Nach Filtrieren des Methylaminhydrochlorids wird die Lösung eingengt und durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Ausb. 3,5 g (92% d. Th.).

15. *3-Cyan-4-phenyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XV)*

2,5 g I werden mit 5,3 g  $\text{AlCl}_3$  und 2,5 g NaCl fein verrieben und 3 Min. bei 135° in Schmelze gehalten. Nach dem Abkühlen zersetzt man vorsichtig mit verd. HCl, saugt den roten Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol unter Zusatz von A-Kohle um. Farblose Nadeln vom Schmp. 185°. Ausb. 2,0 g (80% d. Th.).

16. *3-Cyan-4-phenyl-6-methyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XVI)*

Ein fein verriebenes Gemisch von 2,8 g IV und 5,3 g  $\text{AlCl}_3$  wird in der Schmelze bei 135° zur Reaktion gebracht. Nach kurzer Zeit läßt man abkühlen,

zersetzt mit verd. HCl und saugt den roten Niederschlag ab. Ausb. nach dem Umkristallisieren 2,0 g (72% d. Th.). Aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 232°.

$C_{17}H_{14}N_2O$ . Ber. C 77,86, H 5,35, N 10,69.

Gef. C 78,02, H 5,22, N 10,85.

17. *3-Cyan-4-phenyl-8-methyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XVII)*

Analog aus 3,6 g II und 8,0 g  $AlCl_3$  3 Min. bei 130°. Ausb. nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 2,7 g (75% d. Th.). Farblose Blättchen vom Schmp. 236°.

$C_{17}H_{14}N_2O$ . Ber. C 77,86, H 5,35. Gef. C 77,73, H 5,21.

18. *3-Cyan-4-phenyl-7-methyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XVIII)*

Analog aus 2,8 g III und 5,3 g  $AlCl_3$  1 Min. bei 140°. Ausb. nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 2,3 g (82% d. Th.). Farblose Nadeln, Schmp. 262° (Zers.).

$C_{17}H_{14}N_2O$ . Ber. C 77,86, H 5,35. Gef. C 77,88, H 5,21.

19. *3-Cyan-4-phenyl-6,8-dimethyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XIX)*

Analog aus 4,5 g V und 8,5 g  $AlCl_3$  (2 Min. bei 140°). Ausb. nach Umkristallisieren 3,5 g (78% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 256° (Zers.).

$C_{18}H_{16}N_2O$ . Ber. C 78,27, H 5,79. Gef. C 78,35, H 5,69.

20. *3-Cyan-4-phenylcarbostyryl*

a) 3,0 g XV werden in 15 ml 2 n NaOH in der Hitze gelöst und 5 ml 10proz.  $H_2O_2$ -Lösung hinzugefügt. Hierauf hält man 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Beim Neutralisieren mit verd. Essigsäure fällt das Produkt aus. Ausb. 2,8 g (93% d. Th.). Aus Äthanol—Wasser (1:1) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 271°.

$C_{16}H_{10}N_2O$ . Ber. C 78,04, H 4,06, N 11,38.

Gef. C 77,90, H 4,07, N 11,28.

b) Man erhitzt 2,0 g o-Aminobenzophenon und 2,4 g Cyanessigsäure-äthylester im Ölbad auf 200—220°, bis der Ansatz kristallin geworden ist. Ausb. nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 0,9 g (36% d. Th.). Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 271°.

21. *4-Phenyl-3,4-dihydrocarbostyryl-carbonsäureamid-(3)*

1,0 g XV wird in 20 ml 50proz.  $H_2SO_4$  aufgeschlämmt und so lange erhitzt, bis gerade alles gelöst ist. Beim Eingießen der abgekühlten Lösung in 250 ml Wasser fällt das Produkt kristallin aus. Ausb. 0,98 g (92% d. Th.). Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 230°.

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 72,20, H 5,26, N 10,52.

Gef. C 72,89, H 5,24, N 10,48.

22. *4-Phenyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XX)*

1,7 g XV werden in 20 ml 50proz.  $H_2SO_4$  gelöst und anschließend 7 Min. im Sieden gehalten. Man gießt diese Lösung nach dem Abkühlen in 300 ml



Wasser, wobei XX anfällt. Ausb. 1,5 g (98% d. Th.). Aus Wasser—Äthanol (1:2) farblose Blättchen vom Schmp. 180°.

$C_{15}H_{13}NO$ . Ber. C 80,69, H 5,87, N 6,27.  
Gef. C 80,67, H 5,89, N 6,38.

23. *4-Phenyl-6-methyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XXI)*

Eine Aufschlammung von 1,5 g XVI in 20 ml 50proz.  $H_2SO_4$  erhitzt man so lange zum Sieden, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen und Eingießen in 300 ml Wasser fällt XXI amorph aus. Ausb. 1,3 g (96% d. Th.). Aus Äthanol—Wasser (2:1) farblose Nadeln vom Schmp. 185°.

$C_{16}H_{15}NO$ . Ber. C 81,01, H 6,34. Gef. C 80,76, H 6,32.

24. *4-Phenyl-8-methyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XXII)*

Analog aus 0,9 g XVII. Ausb. 0,88 g (98% d. Th.). Aus Äthanol—Wasser farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 136°.

$C_{16}H_{15}NO$ . Ber. C 81,01, H 6,34. Gef. C 81,07, H 6,40.

25. *4-Phenyl-7-methyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XXIII)*

Analog aus 1,0 g XVIII. Ausb. 0,85 g (95% d. Th.). Aus Äthanol farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 256°.

$C_{16}H_{15}NO$ . Ber. C 81,01, H 6,34. Gef. C 81,02, H 6,49.

26. *4-Phenyl-6,8-dimethyl-3,4-dihydrocarbostyryl (XXIV)*

Analog mit 1,0 g XIX. Ausb. 0,92 g (99% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 170°.

$C_{17}H_{17}NO$ . Ber. C 81,27, H 6,77, N 5,58.  
Gef. C 81,21, H 6,91, N 5,59.

27.  *$\alpha$ -Cyanzimsäurephenylester*

Ein Gemisch von 3,2 g Cyanessigsäurephenylester und 3,6 g Benzalanilin erstarrt beim Erhitzen auf 70° nach 1 Min. zu einer Kristallmasse, die sich mit Äthanol anreiben läßt. Ausb. 4,9 g (98% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 122°.

$C_{16}H_{11}NO_2$ . Ber. C 77,11, H 4,41, N 5,62.  
Gef. C 77,08, H 4,56, N 5,85.

28. *3-Cyan-4-phenyl-cumarin*

2,0 g  $\alpha$ -Cyanzimsäure-phenylester werden mit 4,0 g  $AlCl_3$  fein verrieben, 1 Min. bei 140° in Schmelze gehalten und anschließend mit verd. HCl zersetzt. Aus Äthanol unter Zusatz von A-Kohle farblose Blättchen vom Schmp. 214°. Ausb. 1,4 g (68% d. Th.).

$C_{16}H_9NO_2$ . Ber. C 77,73, H 3,64, N 5,67.  
Gef. C 77,33, H 3,74, N 5,61.