

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Kofler Mikroheitzisch (Firma Reichert, Wien), unkorrr..

1) Bestrahlungsversuche

Belichtungsansätze, verwendete Apparatur usw. vgl.³⁾ Der Sensibilisator Bengalrosa D (Standard Fluka, Fluka AG Buchs, Schweiz) oder Methylenblau (Merck, Darmstadt) wurde in solchen Mengen zugegeben, daß die Lösung eben gefärbt war. Der nach Beendigung der Versuche vorhandene Niederschlag wurde gesammelt und wie beschrieben aufgearbeitet.

Zur präp. DC wurde Kieselgel PF₂₅₄ (Merck) verwendet (weitere DC-Angaben vgl.¹⁵⁾. Fließmittel: Benzol/Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff/Äthanol/Essigester 10 : 4 : 4 : 1 : 1.

2) 2-Acetyl-3-anilino-4-oxo-valeriansäure-anilid (7 bzw. ringtautomere Formen)

Die Verbindung fiel beim Bestrahlen einer Lösung von 8 g (0,42 mol) Phenazon*) in 500 ml Wasser aus, wenn ein Sensibilisator anwesend war. (Begasung: N₂ oder O₂). Reinigung durch präp. DC. Ausbeute 1,3 g (20 % d. Th.) Schmp. 215° (Methanol/Wasser).

C₁₉H₂₀N₂O₃ (324,4) Ber.: C 70,35 H 6,22 N 8,64; Gef.: C 70,47 H 6,20 N 8,63; Mol.-Masse 324 (ms).

MS (% rel. Int > 10 %): 324 (M⁺; 12), 281 (73; M⁺ - 43; M* gef.: 243,5; ber. = 243,71), 237 (14; m/e 281 - 44; M* gef.: 200; ber.: 199,89), 176 (12), 144 (38; m/e 237 - 93; M* gef.: 87; ber.: 87 (49), 134 (45), 120 (15), 106 (100), 104 (42), 91 (13), 77 (97), 51 (47), 42 (25).

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 235 nm; log ϵ : 4,02

Im Filtrat des Reaktionsansatzes konnten bei N₂-Begasung 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-imidazolin-5-on (1) und bei O₂-Begasung 1, 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-hydroxy-hydantoin (2) und 1,3-Di-phenyl-4-methyl-4-hydroxy-hydantoin (3) dc nachgewiesen werden (vgl.¹⁾).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

15 J. Reisch und W.F. Ossenkop, *Pharmaz. Ztg.* 116, 1472 (1971).

* Verwendet wurde Antipyrin^R der Farbwerke Hoechst AG, vormals Lucius & Brüning.

Anschrift: Prof. Dr. Dr. med. J. Reisch, 4400 Münster, Hittorfstraße 58-62

[Ph 603]

Hans Möhrle und Christian-Michael Seidel

Dehydrierung N-sekundärer cyclischer Aminale und Acylaminale

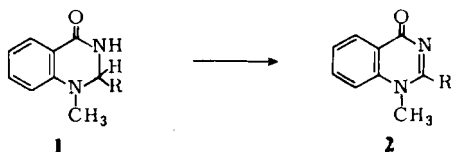
Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 9. Juni 1975).

Die Dehydrierung von 1,2-Dihydro-4(3H)chinazolinonen mit Quecksilber(II)-AcDTA-Komplex liefert die entsprechenden 1,2-Dehydroverbindungen, cyclische Aminale ergeben die analogen Amidine.

Dehydrogenation of N-Secondary Cyclic Aminals and Acylaminals

The dehydrogenation of 1,2-dihydro-4(3H)quinazolinones with mercuric EDTA complex gives the corresponding 1,2-dehydroderivatives. Cyclic aminals yield the analogous amidines.

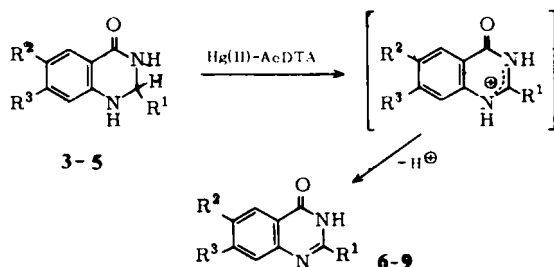
Im Zuge einer neuen Synthese für Arborin und strukturanaloge 4(1H)Chinazolinone wurden N(1)-tertiäre 2,3-Dihydro-4(1H)chinazolinone **1** mit Quecksilber(II)-AeDTA zu den entsprechenden Acylamidinen **2** dehydriert¹⁾.



Dabei dürfte nach den bisherigen Erfahrungen die Dehydrierung am tertiären Stickstoff eintreten und die primäre "Imoniumstruktur" sich unter Protonenabgabe zum 4(1H)Chinazolinon stabilisieren²⁾.

Die Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung sekundärer Aminfunktionen ist bisher lediglich von Knabe³⁾ am Beispiel der in 1-Stellung substituierten Tetrahydroisochinoline untersucht worden, wobei neben wechselnden Mengen unveränderter Ausgangssubstanz jeweils ein Gemisch der korrespondierenden Didehydro- bzw. Tetradehydroverbindung anfiel.

Uns interessierte in diesem Zusammenhang, ob auch N(1)-sekundäre Acylaminale vom Typ der 1,2-Dihydro-4(3H)chinazolinone durch Umsatz mit Hg(II)-AeDTA zu den entsprechenden Acylamidinen reagieren, und wir dehydrierten deshalb die Acylaminale **3–5** sowie das strukturanaloge Diureticum Quinethazon mit 6 Oxidationsäquivalenten Hg(II)-AeDTA, wobei in allen Fällen die entsprechenden 1,2-Dehydroverbindungen **6–9** reaktionseinheitlich in relativ guten Ausbeuten zugänglich waren.

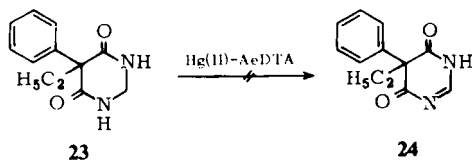


1 H. Möhrle und Chr.-M. Seidel, Mh. Chem., im Druck.

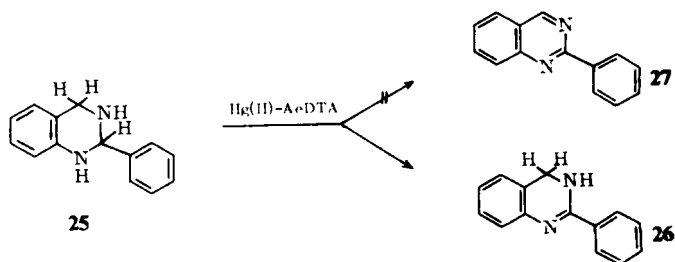
2 H. Möhrle, Arch. Pharmaz. 299, 122 (1966).

3 J. Knabe und H. Roloff, Arch. Pharmaz. 298, 561 (1965).

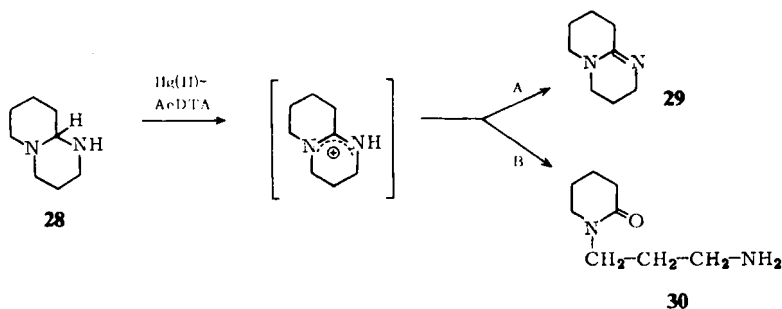
Das an N(1) und N(3) mit einer im Intermediärprodukt **23** leicht abspaltbaren Abgangsgruppe disubstituierte Dimethylol-Acylaminal **22** konnten wir analog zu dem bereits aus **3** erhaltenen 4(3H)Chinazolinon (**6**) dehydrieren.



Das zur Ausbildung eines N-mercurierten Komplexes nicht befähigte N(1),N(3)-diskundäre Diacylaminal ("Amidal") Primidon (Mylepsinum®) (**23**) ließ sich dagegen erwartungsgemäß nicht mit Hg(II)-AcDTA in das korrespondierende Dehydroderivat **24** überführen.

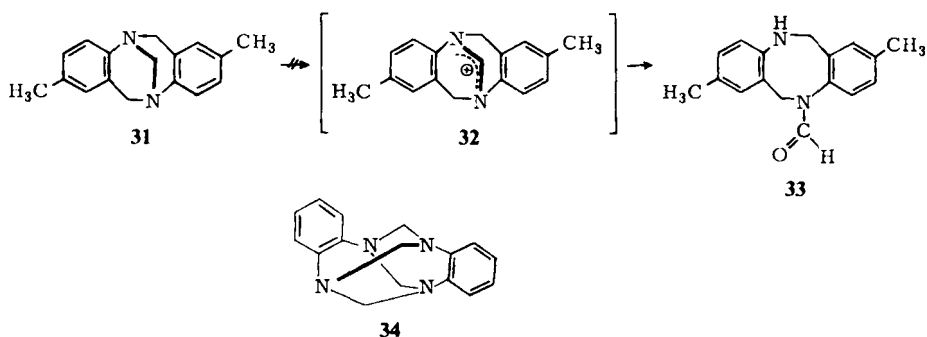


Überraschend verlief die Hg(II)-AcDTA-Dehydrierung des N(1),N(3)-diskundären Tetrahydro-chinazolins **25**, die beim Einsatz von 8 Oxidationsäquivalenten Dehydrierungsreagens ausschließlich das Didehydroderivat **26** und nicht entsprechend den Ergebnissen von *Knabe* für die Tetrahydroisochinolinreihe die aromatische Tetradehydroverbindung **27** lieferte.



Die Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung des dem Perhydro-Chinazolin-System isomeren 1,5-Diazabicyclo[4,4,0]decans **28**, das wir nach Yamazaki und Mitarbeitern⁴⁾ über 4 Stufen aus 2-Chlorpyridin und 3-Aminopropanol darstellten, führte abhängig von der Art der Aufarbeitung (A, B) des Reaktionsansatzes entweder zum "erwarteten" 1,5-Diazabicyclo[4,4,0]dec-5-en (**29**) oder zu dessen Hydrolyseprodukt N-(3-Aminopropyl)-2-piperidon (**30**).

So ergab die Ätherextraktion des unter starker Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigten Dehydrierungsansatzes (A) ein stark basisch reagierendes Öl, das in das Perchlorat übergeführt wurde und dem aufgrund der Elementaranalyse, des bei m/e 138 registrierten Molekülions und des IR-Spektrums die Struktur des bicyclischen Amidins **29** zugeordnet wurde. Die Ätherperforation des mit 20proz. Natronlauge ohne vorherige Kühlung alkalisierten Ansatzes (B) lieferte dagegen das ebenfalls ölige N-(Aminoalkyl)-2-piperidon **30**, dessen Struktur aus der Elementaranalyse des Perchlorats, der bei m/e 156 registrierten Molmasse und dem IR-Spektrum abgeleitet wurde, das mit einer Schlüsselbande bei 1610 cm^{-1} (Schulter bei 1630 cm^{-1}) die Valenzschwingung der Lactam-Carbonylgruppe wiedergibt. Den Gültigkeitsbereich der *Bredt'schen* Regel für "hydrolysestabile" N-verbrückte bicyclische N-ditertiäre Aminale vom Typ des 2,8-Dimethyl-5,11-methano-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]diazocins (**31**) ("Trögersche Base") bestätigte der erfolglose Versuch, **31** durch Umsatz mit Hg(II)-AeDTA über die "verbotene" Amidiniumstruktur **32**, in der die Doppelbindung am Kopf des Bicyclus läge, mit gekoppelter hydrolytischer Ringöffnung in das N-Formyl-Derivat **33** überzuführen.



Als unter den Reaktionsbedingungen der Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung "hydrolyseinstabil" erwies sich das N-verbrückte tricyclische Aminal **34**⁵⁾, das sich unmittelbar nach Reaktionsbeginn bei sofortiger Hg-Abscheidung unter Abspaltung von Formalddehyd zu zersetzen begann. Die anschließende Aufarbeitung des Ansatzes ergab

4 T. Yamazaki, M. Nagata, H. Araki und F. Nahara, J. pharmac. Soc. Japan, 88, 212 (1968).

5 G. Volpp, Chem. Ber. 95, 1493 (1962).

eine geringe Menge des "unspezifischen" Dehydrierungsproduktes Benzimidazol neben nicht näher untersuchten dunkler gefärbten öligen Reaktionsprodukten, wobei nicht entschieden werden kann, ob Benzimidazol als "unmittelbares" Dehydrierungsprodukt von 34 oder als Dehydrierungsprodukt des durch alternative Rekombination der Hydrolyseprodukte 1,2-Phenylendiamin und Formaldehyd gebildeten intermediären Amins des 1,2-Dihydrobenzimidazols anzusehen ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Kofler-Schmp. Mikroskop, unkorrt.

DC: Kieselgel F 254 DC-Alufolien "Merck", Laufstrecke 10 cm.

Fließmittel 1: Benzol/Äthylacetat (50 + 50); Fließmittel 2: Aceton/Methanol/konz. Ammoniak (50 + 50 + 0,5)

Detektion: UV-Lösung bei 254 nm; Jod; Dragendorff's Reagens.

4-(3H)Chinazolinon (6)

1 g 1,2-Dihydro-4-(3H)chinazolinon (3)⁶⁾ wurde mit 6 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA (aus 4,4 g HgO und 7,5 g Dinatrium-AeDTA) 90 Min. dehydriert. Zur Isolierung des Dehydrierungsproduktes wurden die organischen Lösungsmittel wie üblich aus dem Gesamtfiltrat i. Vak. abdestilliert und die verbleibende wässrige Phase i. Vak. stark eingengt und mit Ammoniak alkalisiert. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde aus Wasser/Methanol umkristallisiert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,370 g (101 % d. Th.). Ausbeute: 940 mg (94 % d. Th.). Schmp.: 215–217° (Lit.⁷⁾: 216°. DC: R_f = 0,16 (Fließmittel 1) IR-Spektrum (KBr): 1680–1690 cm⁻¹ (CO-Val.) NMR-Spektrum (DMSO-d₆): 7,3–8,3 ppm (5H, komplexes Multiplett mit deutlichem Singulett bei 8,13 ppm (= H-2, H-5-H-8), 12,27 ppm (1H, breites Singulett, austauschbar, NH). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 146,2 Gef.: 146.

2-Methyl-4-(3H)chinazolinon (7)

1 g 1,2-Dihydro-2-methyl-4-(3H)chinazolinon (4)⁸⁾ wurde mit 6 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Aufarbeitung analog 6. Farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,272 g (103 % d. Th.). Ausbeute: 950 mg (95 % d. Th.); Schmp. 234° (Lit.⁹⁾: 236–237°. DC: R_f = 0,17 (Fließmittel 1) IR-Spektrum (KBr): 1680–1690 cm⁻¹ (CO-Val.) NMR-Spektrum (DMSO-d₆): 2,42 ppm (3H, Singulett, CH₃), 7,28–7,97 ppm (3H, Multiplett, H-6–H-8), 8,15 ppm (1H, stark angespaltenes Dublett, H-5), 12,10 ppm (1H, breit, austauschbar, NH). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 160,1 Gef.: 160.

6 G. Pala und A. Mantegani, Gazz. chim. ital. 94, 595 (1964).

7 A. Kreutzberger und M.U. Uzbek, Arch. Pharmaz. 305, 171 (1972).

8 H. Böhme und H. Boing, Arch. Pharmaz. 293, 1011 (1960).

9 K.H. Boltze, H.-D. Dell, H. Lehwald, D. Lorenz und M. Rüberg-Schweer, Arzneimittel-Forsch. 13, 689 (1963).

1,2-Dehydro-Quinethazon (8)

1 g Quinethazon wurde mit 6 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 120 Min. dehydriert, wobei sich das Dehydrierungsprodukt bereits während der Reaktion abschied. Aufarbeitung wie bei 6. Farblose feine Nadeln aus Äthanol/Wasser. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 760 mg (109 % d. Th.). Ausbeute: 920 mg (92 % d. Th.); Schmp. 309–311° (Lit.¹⁰): 310–312°. IR-Spektrum (KBr): 1680–1690 cm⁻¹ (CO-Val.) NMR-Spektrum a) CF₃COOD: 1,67 ppm (3H, Triplett, -CH₂-CH₃), 3,33 ppm (2H, Quadruplett, -CH₂-CH₃), 8,13 ppm (1H, Singulett, H-8), 9,10 ppm (1H, Singulett, H-5). b) DMSO-d₆: ca. 7,80 ppm (2H, Singulett, austauschbar, SO₂NH₂), 12,53 ppm (1H, breites Singulett, NH). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 287,7 Gef.: 287.

2-Phenyl-4(3H)chinazolinon (9)

1 g 1,2-Dihydro-2-phenyl-4(3H)chinazolinon (5)⁸ wurde mit 6 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 90 Min. dehydriert. Aufarbeitung analog 6. Farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 966 mg (108 % d. Th.). Ausbeute: 920 mg (92 % d. Th.); Schmp. 235° (Lit.¹¹): 235°. DC: Rf = 0,84 (Fließmittel 1) IR-Spektrum (KBr): 1660–1680 cm⁻¹ mit Schulter bei 1690 cm⁻¹ (CO-Val.). NMR-Spektrum (DMSO-d₆): 7,6–8,77 ppm (9H, aromat. Protonen), 12,97 ppm (1H, breit, NH). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 222,3 Gef.: 222.

3-Methyl-4(3H)chinazolinon (14)

1 g 1,2-Dihydro-3-methyl-4(3H)chinazolinon (10)¹² wurde mit 6 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 90 Min. dehydriert. Farblose Nadeln aus Wasser/Äthanol. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,220 g (98 % d. Th.). Ausbeute: 670 mg (67 % d. Th.); Schmp.: 105–106° (6 Tage bei 40° über P₂O₅ i. Feinvak. getrocknet) (Lit.¹³): 106–107°. DC: Rf = 0,29 (Fließmittel 1) IR-Spektrum (KBr): 1660 cm⁻¹ (breit, CO-Val.) NMR-Spektrum (CDCl₃): 3,57 ppm (3H, Singulett, N-CH₃), 7,27–7,83 ppm (3H, Multiplett, H-6–H-8), 8,03 ppm (1H, Singulett, H-2), 8,27 ppm (1H, Doppeldublett, H-5). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 160,1 Gef.: 160.

2,3-Dimethyl-4(3H)chinazolinon (15)

1 g 1,2-Dihydro-2,3-dimethyl-4(3H)chinazolinon (11)¹² wurde mit 6 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 90 Min. dehydriert. Farblose Nadeln aus Wasser/Äthanol. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 989 mg (87 % d. Th.). Ausbeute: 740 mg (74 % d. Th.); Schmp. 108° (Lit.⁹): 109°. DC: Rf = 0,30 (Fließmittel 1); IR-Spektrum (KBr): 1660 cm⁻¹ (CO-Val.). NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,60 ppm (3H, Singulett, C(2)-CH₃), 3,60 ppm (3H, Singulett, N-CH₃), 7,23–7,83 ppm (3H, Multiplett, H-6–H-8), 8,23 ppm (1H, angespaltenes Dublett, H-5). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 174,2 Gef.: 174.

2-Phenyl-3-methyl-4(3H)chinazolinon (16)

1 g 1,2-Dihydro-2-phenyl-3-methyl-4(3H)chinazolinon (12)⁸ wurde mit 6 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 120 Min. dehydriert. Farblose feine Nadeln aus Äthanol. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 770 mg (91 % d. Th.). Ausbeute: 870 mg (87 % d. Th.); Schmp.: 130–131° (Lit.¹⁴):

10 E. Cohen, B. Klarberg und J. R. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 82, 2731 (1960).

11 H. Stephen und G. Wadge, J. chem. Soc. (London) 1956, 4420.

12 G. Bonola et. al., J. med. Chem. 11, 1136 (1968).

13 R. Gompper, Chem. Ber. 93, 198 (1960).

14 Y. Hagiwara, M. Kurihara und N. Yoda, Tetrahedron (London) 25, 783 (1969).

132,5–133,5°). NMR-Spektrum (CDCl_3): 3,50 ppm (3H, Singulett, N-CH_3), 7,33–7,87 ppm (8H, Multiplett, arom. Protonen), 8,37 ppm (1H, angenähertes Dublett, H-5). Mol.-Gew.(ms): Ber.: 236,2 Gef.: 236.

Dehydrierung von 1,2-Dihydro-Methaqualon (13)

1 g 1,2-Dihydro-Methaqualon (13)¹⁵ wurde mit 6 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 90 Min. dehydriert. Farblose Kristalle aus Äthylacetat/Petroläther. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 652 mg (82 % d. Th.). Ausbeute: 780 mg (78 % d. Th.); Schmp.: 114–115°; IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem 17.

1,2,3,9-Tetrahydro-pyrrolo[2,1-b]chinazolin-9-on (20)

1 g Acylaminal 18 (durch NaBH_4 -Reduktion des entspr. Acylamidins⁶) wurde mit 6 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Die Aufarbeitung ergab 650 mg eines gelblichen Öls, das sehr langsam im Vakuumexsiccator durchkristallisierte und nach dem DC hauptsächlich aus dem Dehydrierungsprodukt 20 neben wenig Ausgangsaminal 18 bestand. Schwach gelbliche Nadeln aus Cyclohexan. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 798 mg (75 % d. Th.) Schmp.: 108–109°. IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem 20, das durch Aminolyse von Butyrolacton mit Anthranilsäureamid erhalten wurde¹⁶.

6,7,8,11-Tetrahydro-9H-pyrido[2,1-b]chinazolin-11-on (21)

1 g Acylaminal 19 (durch NaBH_4 -Reduktion des entspr. Acylamidins⁶) wurde mit 6 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Ausbeute: 745 mg eines gelben Öls, das nach dem DC aus dem Dehydrierungsprodukt 21 und wenig Ausgangsaminal 19 bestand. Farblose bis schwach gelbliche Kristalle aus Hexan. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 790 mg (80 % d. Th.). Schmp.: 96–97°. IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem 21, das durch Aminolyse von Valerolacton mit Anthranilsäureamid erhalten wurde¹⁶.

Dehydrierung von 1,2-Dihydro-1,3-bis(hydroxymethyl)-4(3H)chinazolinon (22)

1 g 22¹⁷ wurde mit 6 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 90 Min. dehydriert. Farblose feine Nadeln aus Wasser/Methanol. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,086 g (112 % d. Th.). Ausbeute: 650 mg (92 % d. Th.); Schmp.: 215–216°. DC: Rf = 0,16 (Fließmittel 1) IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem 4(3H)Chinazolinon (6), das durch Hg(II)-AeDTA -Dehydrierung von 3 erhalten wurde.

3,4-Dihydro-2-phenyl-chinazolin (25)

1 g 1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenyl-chinazolin (25) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Zur Isolierung des Dehydrierungsproduktes wurde die nach dem Abdestillieren der organischen Lösungsmittel verbleibende wässrige Phase unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther extrahiert. Farblose Plättchen aus (Äther/Petroläther). Abgeschiedene Quecksilbermenge: 820 mg (85 % d. Th.). Ausbeute: 780 mg (78 % d. Th.); Schmp.: 141° (Lit.¹⁸); 142°). IR-Spektrum (KBr): ca. 3200 cm^{-1} (NH-Val.). DC: Rf = 0,58 (FM 2). NMR-Spektrum

15 K. Okumura, O. Toyonari und Y. Yamada, Japan. Patentschrift, ref.: C.A. 71, 3404 m, 1969.

16 H. Möhrle und Chr.-M. Seidel, Chem. Ber. 106, 1595 (1973).

17 J.R. Feldman und E.C. Wagner, J. org. Chemistry 7, 31 (1942).

18 W. Ried und P. Stahlhofen, Chem. Ber. 87, 1814 (1954).

(CDCl₃): 4,73 ppm (2H, Singulett, C(4)H₂), 5,2–6,0 ppm (1H, breit, NH), 6,8–8,0 ppm (9H, Multiplett, arom. Protonen). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 208,3 Gef.: 208.

Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von 1,5-Diazabicyclo[4,4,0]decan (28)

a) 1,5-Diazabicyclo[4,4,0]dec-5-en (29)

1 g 28 wurde mit 4 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Die nach dem Abdestillieren des Äthanol verbleibende Lösung wurde unter starker Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und 10 x mit je 40 ml Äther extrahiert. Der getrocknete Ätherextrakt ergab nach dem Eindampfen 610 mg (62 % d. Th.) eines farblosen Öls, das in wenig Äthanol aufgenommen und mit 70proz. Perchlorsäure bis zur sauren Reaktion versetzt wurde. Nach Zusatz von Äther kristallisierte in der Kälte das farblose Perchlorat aus, das aus absol. Äthanol unter Zusatz von absol. Äther umkristallisiert wurde. Schmp.: 127°. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,695 g (118 % d. Th.). DC: R_f = 0,08 (Fließmittel 2), Schwanzbildung. IR-Spektrum (KBr): 1640–1650 cm⁻¹ (CN-Val.). Mol.-Gew. (ms): Ber.: 138,2 (= M-HClO₄) Gef.: 138.

C₈H₁₄N₂ · HClO₄ (238,7) Ber.: C 40,26 H 6,34 N 11,74; Gef.: C 40,36 H 6,48 N 11,78.

b) N-(3-Aminopropyl)-piperidin-2-on (30)

1 g 28 wurde wie unter a) 60 Min. dehydriert. Die nach dem Abdestillieren des Äthanol verbleibende wässrige Phase wurde mit 20proz. Natronlauge alkalisiert und 48 Std. mit Äther perforiert. Der getrocknete Ätherextrakt lieferte 590 mg (= 53 % d. Th.) eines farblosen Öls, das wie unter a) in das Perchlorat übergeführt wurde. Farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp.: 177°. DC: R_f = 0,22 (Fließmittel 2), Schwanzbildung. IR-Spektrum (KBr): 1610 cm⁻¹ mit Schulter bei 1630 cm⁻¹ (CO-Val.) Mol.-Gew. (ms): Ber.: 156,2 (= M-HClO₄) Gef.: 156.

C₈H₁₆N₂O · HClO₄ (256,7) Ber.: C 37,43 H 6,68 N 10,91; Gef.: C 37,54 H 6,91 N 10,93.

Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von 34

1 g 34 wurde mit 8 Oxid-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 900 mg. Der Ansatz wurde nach dem Abdestillieren des Äthanol mit Ammoniak alkalisiert und mit Ammoniumsulfat gesättigt, worauf sich ein dunkelbraunes Öl abzuschcheiden begann, das durch Extraktion mit Chloroform abgetrennt wurde. Die Aufarbeitung des Chloroformextraktes lieferte ein dunkles Öl, aus dem nach Ätherzugabe eine farblose Substanz auskristallisierte. Ausbeute: 210 mg. IR-Spektrum des Rohproduktes deckungsgleich mit Spektrum von authentischem Benzimidazol.