

Über die Michael-Reaktion mit Chinolacetaten, 3. Mitt.

Von

W. Specht und F. Wessely

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Juli 1959)

Versuche, von o-Benzochinolacetaten ausgehend die hydroaromatischen (primären) Additionsprodukte der *Michael*-Reaktion zu erhalten, hatten bisher nur bei Ia und Ib mit Malonsäuredinitril Erfolg. Mit p-Benzochinolacetat VI gelingt die Darstellung der primären Additionsprodukte auch mit anderen Reaktionskomponenten, wie z. B. Malonsäurediäthylester.

In Fortsetzung früherer Untersuchungen^{1, 2} sollte das Verhalten stärker CH-acider Verbindungen gegen o-Chinolacetate geprüft werden. Wir wollten vor allem versuchen, die primären hydroaromatischen Addukte zu erhalten, wie sie bei der Einwirkung von Diazoalkanen auf Chinolacetate leicht zu fassen sind³. Diese Reaktion verläuft bei tiefen Temperaturen ohne jeden Katalysator.

Es ist uns aber bisher nur bei der Addition von Malonsäuredinitril an das 2-Methyl-o-benzochinolacetat (Ia) und das 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat (Ib) gelungen, die primären Addukte IIa und IIb zu fassen.

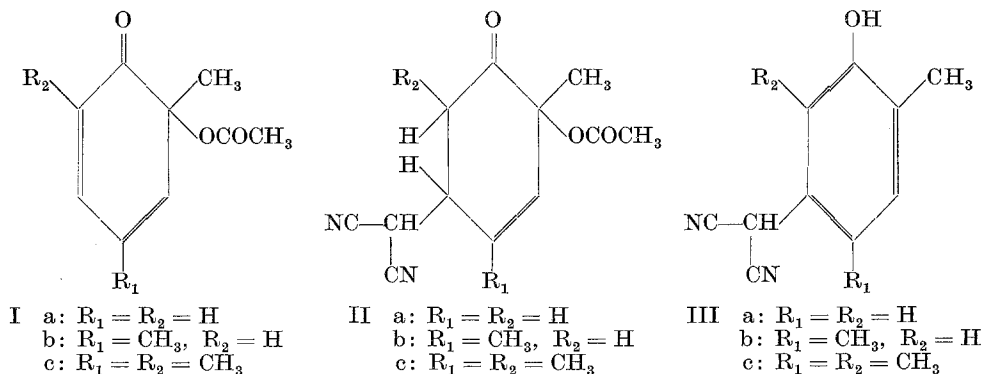
Dafür könnte außer der hohen CH-Acidität des Malonsäuredinitrils, die eine wesentlich geringere Menge des basischen Katalysators notwendig macht, auch die Tatsache verantwortlich sein, daß IIa und IIb sich bei der Reaktion als schwer lösliche Verbindungen abscheiden und damit der unter Essigsäureabspaltung verlaufenden Aromatisierung schwerer zugänglich sind. Gegen letzteres spricht aber die Tatsache, daß bei der Einwirkung einer äquimolaren Menge Piperidin auf eine Lösung von IIa in Methylenchlorid kein aromatisches Produkt erhalten werden konnte. Hierbei war die Haupt-

¹ F. Langer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 298 (1957).

² F. Langer, F. Wessely, W. Specht und P. Klezl, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

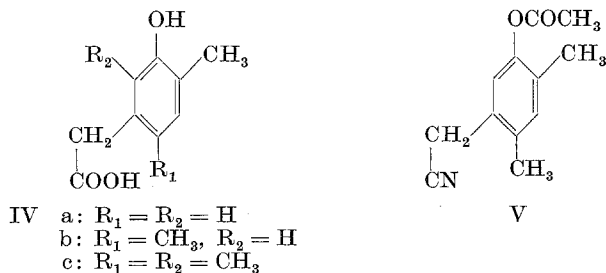
³ F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller und P. Klezl, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

menge des IIa unverändert isoliert worden, während eine kleine Menge in rückläufiger Reaktion in 2-Methyl-o-chinolacetat und Malonsäuredinitril gespalten worden war. Auf keinen Fall erhielten wir IIIa.



Bei der Umsetzung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetates (Ic) mit Malonsäuredinitril trat mit geringen Mengen Katalysator keine Reaktion ein. Nach Zusatz einer mehr als äquimolaren Menge Piperidin wurde trotz schonender Aufarbeitung nur das schwer lösliche aromatische Produkt IIIc erhalten. Das hydroaromatische Additionsprodukt IIc war nicht darstellbar.

Auch die Verbindungen IIa und IIb lassen sich unter Essigsäureabspaltung aromatisieren. Dies erfolgt am besten auf thermischem Wege mit der durchschnittlichen Ausbeute von 80%. Bei dem Versuch, die Aromatisierung durch OH^- bei tiefen Temperaturen zu katalysieren, traten unerwartete Reaktionen ein, die mit einer CN^- -Abspaltung verbunden sind. Näher wurde diese interessante Reaktion und die dabei gebildeten Produkte noch nicht untersucht. Arbeitet man mit Alkali bei höheren Temperaturen, so erhält man die entsprechenden Hydroxyphenyl-essigsäuren IVa und IVb.

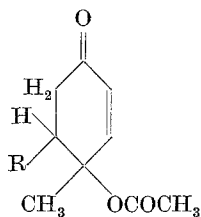
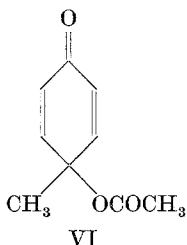


Eine andere eigentümliche, unseres Wissens noch nicht bekannte Reaktion beobachteten wir bei dem Versuch, Verbindung IIIb mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in der Hitze zu acetylieren. Wir erhielten

das 5-Acetoxy-2,4-dimethyl-benzylcyanid V. Bei der beschriebenen Reaktion wird also eine der beiden Nitrilgruppen in noch unbekannter Form abgespalten und gegen Wasserstoff ausgetauscht. Die Reaktion, die auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sowie mit Pyridin oder Chinolin bei Zimmertemp. eintritt, wird von uns an weiteren Beispielen noch näher untersucht werden. Ebenso werden wir über weitere Umsetzungen der Verbindungen IIa und IIb und IIIa—IIIc berichten.

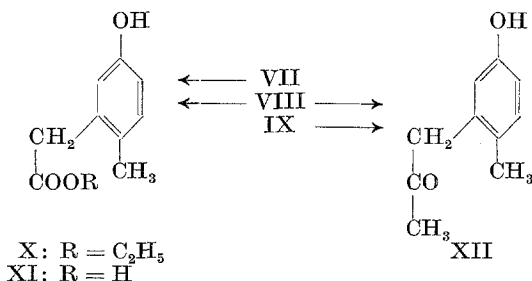
Die Konstitution von V wurde durch Acetylierung des (5-Hydroxy-2,4-dimethyl)-benzylcyanides² sichergestellt. Zur Konstitutionsermittlung von IIa, IIb und IIIc wurden diese Verbindungen in die bekannten Hydroxyphenylessigsäuren IVa—IVc^{1, 2} übergeführt.

Im Gegensatz zu den o-Chinolacetaten, die mit Malonsäurediäthylester, Acetessigsäureäthylester und Acetylaceton unter Bildung von aromatisierten Produkten reagieren^{1, 2}, addiert das 4-Methyl-p-benzo-chinolacetat (VI) unter sonst vergleichbaren Bedingungen diese aktiven Methylenkomponenten unter Bildung der hydroaromatischen Additionsprodukte VII—IX. Da diese nicht wie IIa und IIb thermisch aromatisierbar sind, erhält man sie sowohl als schwerlösliche Stoffe aus dem Reaktionsgemisch als auch bei der Aufarbeitung durch Destillation im Ölvakuum.



VII: R = CH(COOC₂H₅)₂
 VIII: R = CH(COCH₃)(COOC₂H₅)
 IX: R = CH(COCH₃)₂

Bei der Einwirkung von Alkali auf VII—IX tritt Aromatisierung ein, doch sind damit auch Veränderungen an der Gruppe R verbunden. VII gab bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali bei 0—5° und anschließender Decarboxylierung bei der Destillation den Äthylester X.



Bei Einwirkung von wäßrigem Alkali bei erhöhter Temperatur entstand die Säure XI. VIII gab bei der Säurespaltung ebenfalls XI, bei der Ketonspaltung XII, dessen Konstitution damit festgelegt ist. Da auch IX bei der alkalischen Spaltung XII ergibt, ist bei allen drei Addukten VII—IX die gleichartige Konstitution bewiesen.

Diese folgt aus der Bromat-titration von XI nach *B. Smith*⁴: Es wurden 1,96 (ber. 2) freie o- oder p-Stellen gefunden. Auf Grund dieses Ergebnisses, des IR-Spektrums und der Tatsache, daß XI kein Lacton bildet, ergibt sich die Konstitution einer (5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-essigsäure.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium (Pd. Dr. *G. Kainz*) des II. Chemischen Institutes ausgeführt. Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

Experimenteller Teil

A. Umsetzungen von o-Chinolacetaten mit Malonsäuredinitril

a) 2-Methyl-o-chinolacetat (Ia)

[4-Acetoxy-4-methyl-cyclohexen-(5)-on-(3)-yl]-malonsäuredinitril (II a): 1,66 g Ia (10 mMol) und 0,66 g Malonsäuredinitril (10 mMol) lösten wir in 5 ml absol. Methanol und versetzten diese Lösung tropfenweise mit 0,4 ml Triäthylamin (ca. 3 mMol) bei Zimmertemp., wobei sich die Lösung orange färbte. Die sich bald darauf abscheidenden Kristalle wurden nach 5 Min. abfiltriert und die Mutterlauge im Wasserstrahlvakuum auf die Hälfte eingedampft, wobei sich weitere Kristalle abschieden. Aus Methanol erhielten wir II a als farblose Kristalle in 88,2% Ausb. Schmp. 158—159°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 62,06, H 5,21, N 12,06.

Gef. C 61,76, H 5,36, N 12,28.

(3-Hydroxy-4-methyl-phenyl)-malonsäuredinitril (III a): 0,232 II a (1 mMol) wurden bei 130° Badtemp. und 10 Torr 1 Stde. erhitzt und dann bei 0,005 Torr destilliert. Zwischen 110 und 120° Badtemp. gingen 0,14 g eines fast farblosen Öles über, welches beim Erkalten kristallisierte und, aus Äther-Petroläther umgelöst, 0,13 g farblose Kristalle III a vom Schmp. 95—96° ergab. Ausb. 75,7% d. Th.

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69,75, H 4,68, N 16,27.

Gef. C 69,65, H 4,80, N 16,41.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung III a: 0,15 g III a wurden mit 9 ml 10proz. NaOH 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert und mit HCl (1:1) angesäuert, mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die äther. Lösung extrahierten wir mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung. Die wäßrige Schicht wurde wieder mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Äther-

⁴ *B. Smith*, Acta Chem. Scand. **11**, 839 (1957).

extrakt dampften wir im Wasserstrahlvakuum ein und decarboxylierten den Rückstand bei 150° Badtemp. und 12 Torr. Durch Sublimation bei 120° Badtemp. und 0,01 Torr erhielten wir farblose Kristalle vom Schmp. 108—109° (Äther-Petroläther), die durch Mischschmp. mit einem authentischen Präparat¹ als (3-Hydroxy-4-methylphenyl)-essigsäure (IVa) identifiziert wurden.

b) 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat (Ib)

[4-Acetoxy-2,4-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5)-yl-]malonsäuredinitril (IIb): Zu einer Lösung von 2,70 g Ib (15 mMole) und 0,99 g Malonsäuredinitril (15 mMole) in 10 ml absol. Äther wurden 0,3 g Triäthylamin (ca. 3 mMole) zugetropft, wobei sich die Lösung unter Rotfärbung erwärmte. Bald darauf schieden sich farblose Kristalle ab, die aus Methylenchlorid-Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 143—144°. Ausb. 67,5% d. Th.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 63,40, H 5,73, N 11,38.

Gef. C 63,89, H 6,07, N 11,34.

Aus der eingedampften Mutterlauge konnten wir durch Destillation bei 0,1 Torr und 140—165° Badtemp. 0,5 g IIIb erhalten, so daß die Gesamtausbeute bei der Umsetzung sich zu 86,8% d. Th. berechnet.

(5-Hydroxy-2,4-dimethyl-phenyl)-malonsäuredinitril (IIIb): 0,48 g Verbindung IIb wurden bei 10 Torr durch 1stdg. Erhitzen auf 150° Badtemp. aromatisiert. Die anschließende Destillation bei 0,3 Torr und 140—165° Badtemp. ergab 0,33 g eines farblosen Öles, aus dem sich durch Lösen in Benzol-Petroläther 0,29 g farblose Kristalle (80% d. Th.) vom Schmp. 101° gewinnen ließen.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Ber. C 70,95, H 5,41, N 15,05.

Gef. C 70,82, H 5,33, N 14,84.

(5-Acetoxy-2,4-dimethyl)-benzylcyanid (V): 0,3 g IIIb kochten wir mit 1 ml absol. Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand bei 0,1 Torr destilliert, wobei zwischen 100 und 140° Badtemp. 0,17 g eines fast farblosen Öles übergingen. Dieses ergab aus einer Lösung in Methanol im CO₂-Alkohol-Kältebad Verbindung V als farblose Kristalle vom Schmp. 51—52°. Der Mischschmp. mit einem aus (5-Hydroxy-2,4-dimethyl)-benzylcyanid durch Acetylierung erhaltenen Präparate zeigte keine Depression des Schmp.

$C_{12}H_{13}NO_2$. Ber. C 70,91, H 6,45, N 6,89.

Gef. C 71,19, H 6,70, N 6,98.

Dieselbe Verbindung V erhielten wir auch bei direkter Destillation des rohen Acetylierungsgemisches, weiters durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Verbindung IIIb in der Hitze und bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin oder Chinolin bei Zimmertemp.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung IIIb: 0,1 g Verbindung IIIb erhitzen wir mit 5 ml 25proz. NaOH 5 Stdn. unter Rückfluß und säueren die Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. mit verd. HCl (1:1) an. Nach Sättigung mit NaCl wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei 135 bis 140° Badtemp. decarboxyliert. Die Sublimation des Rückstandes bei 0,05 Torr und 120—140° Badtemp. ergab in 82,6% Ausb. farblose Kristalle,

die durch Mischschmp. mit einem authentischen Präparat² als (5-Hydroxy-2,4-dimethyl-phenyl)-essigsäure (IVb) identifiziert wurden.

c) 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat (Ic)

(3-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-phenyl)-malonsäuredinitril (IIIc): Eine Lösung von 1,94 g Ic (10 mMol) und 0,99 g Malonsäuredinitril (15 mMole) in 3 ml absol. Methanol wurde mit 2 ml Piperidin versetzt, wobei Erwärmung und Rotfärbung auftrat. Nach 5 Min. Schütteln destillierten wir das Methanol bei 10 Torr und Zimmertemp. ab und nahmen den Rückstand in 5 ml Methylenchlorid auf. Zweimaliges Ausschütteln mit je 10 ml verd. HCl (1:1) entfernte das Piperidin. Dabei färbte sich die organische Phase dunkelgrün, die beim Waschen mit NaHCO₃-Lösung wieder die ursprünglich gelbe Farbe annahm. Das CH₂Cl₂ dampften wir nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der Lösung bei 10 Torr und Zimmertemp. ab. Der hellbraune Rückstand (1,94 g) wurde mit 2 ml Äther versetzt, wobei sich 0,4 g farblose Kristalle vom Schmp. 115—116° abschieden, die in 10proz. NaOH löslich waren und mit CO₂ wieder ausgefällt werden konnten. Die Mutterlauge ergab bei der Destillation (0,01 Torr) bei 75—100° Badtemp. 0,52 g nicht umgesetztes Chinolacetat und bei 105—120° Badtemp. noch 0,59 g der oben erhaltenen Kristalle. Gesamtausb. 0,99 g (67,5%, bez. auf umgesetztes Chinolacetat). Farblose Kristalle (IIIc) vom Schmp. 115—116° (Methanol, Äther).

C₁₂H₁₂N₂O. Ber. C 71,98, H 6,04, N 13,99.

Gef. C 72,16, H 6,02, N 14,03.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung IIIc: Die alkalische Verseifung unter üblichen Bedingungen ergab die bekannte (3-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-phenyl)-essigsäure (IVc) vom Schmp. 181° in 63% Ausb. Mischschmp. mit einem authentischen Präparat² zeigte keine Depression.

B. Umsetzungen des 4-Methyl-p-chinolacetates (VI)

a) mit Malonsäurediäthylester

[2-Acetoxy-2-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-yl]-malonsäurediäthylester (VII): Lösung A: 3,32 g VI (20 mMole) in 20 ml absol. Äther. Heterogenes Gemisch B: 1,0 g 50proz. Natriumsuspension in Toluol und 4,8 ml Malonsäurediäthylester in 40 ml absol. Äther. Lösung A wurde bei Zimmertemp. unter starkem Rühren zu B tropfenweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch schwach braun färbte. Nach 30 Min. Rühren neutralisierten wir mit Eisessig. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel bei Zimmertemp. im Vak. abdestilliert. Das Reaktionsprodukt C nahmen wir in Methanol auf und kühlten die Lösung im CO₂-Alkohol-Kältebad. Dabei schied sich VII in farblosen Kristallen ab. Durch Destillation der Mutterlauge bei 0,1 Torr und 130—160° Badtemp. konnte die Gesamtausb. auf 47,3% gebracht werden. Schmp. 113—114° (Methanol).

C₁₆H₂₂O₇. Ber. C 58,88, H 6,80. Gef. C 58,82, H 6,87.

(5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-essigsäure (XI): 0,2 g Verbindung VII versetzten wir mit 4 ml 10proz. NaOH und gaben bis zur klaren Lösung Alkohol zu. Nach 1stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol bei 12 Torr abdestilliert und die Säure XI wie üblich isoliert. Farblose Kristalle vom

Schmp. 170,5° (Äther) in 68,7% Ausb. Zur Analyse wurde die Substanz bei 0,05 Torr und 120° Badtemp. sublimiert.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,07, Äquiv.-Gew. 166,17.
Gef. C 64,96, H 6,04, Äquiv.-Gew. 171.

Bei der Verseifung des oben erwähnten, rohen Reaktionsproduktes C erhielten wir XI in 76,4% Ausb.

Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Verbindung VII in der Kälte: Das rohe Reaktionsprodukt C lösten wir in Äther und schüttelten 3mal mit eiskalter n-NaOH aus. Aus der äther. Lösung gewannen wir Verbindung VII in 46% Ausb. Die alkalische wäßrige Lösung wurde sofort in eiskalte 10proz. H_2SO_4 eingetropft und mit Äther extrahiert. Aus der äther. Phase zogen wir die sauren Anteile mit Na_2CO_3 -Lösung aus. Die äther. Lösung hinterließ beim Eindampfen nur Spuren eines gelben Öles, das nicht näher untersucht wurde. Aus der Carbonatlösung fällten wir die sauren Anteile mit 10proz. H_2SO_4 aus und lösten sie in Äther. Die gewaschene und getrocknete äther. Lösung wurde eingedampft und bei 12 Torr und 140° Badtemp. decarboxyliert. Die Destillation bei 0,1 Torr und 120–150° Badtemp. ergab ein gelbes Öl, aus welchem wir durch Lösen in Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 51–52° in 13% Ausb. (bezogen auf eingesetztes rohes Reaktionsprodukt C) erhielten: (5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-essigsäureäthylester (X). Mischschmp. mit dem aus der Säure XI in 92% Ausb. hergestellten Äthylester zeigte keine Depression.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,27. Gef. C 68,22, H 7,24.

Aus der Mutterlauge von Verbindung X erhielten wir Verbindung XI.

b) mit *Acetessigsäure-äthylester*

[2-Acetoxy-2-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-yl]-acetessigsäureäthylester (VIII): Lösung A: 3,32 g VI (20 mMole) in 20 ml absol. Äther. Suspension B: 0,5 g Na und 10 ml Acetessigsäureäthylester in 20 ml absol. Äther. Lösung A wurde unter Rühren bei Zimmertemp. zu B zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. versetzten wir mit 1,5 ml Eisessig in 5 ml absol. Äther. Beim Einengen der äther. Lösung schieden sich farblose Kristalle ab, die nach Waschen mit Wasser und Umlösen aus Äther-Petroläther einen Schmp. von 128–130° zeigten. Die Mutterlaugen wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand nach Entfernung der Salze mit Wasser aus Äther-Petroläther umkristallisiert, wobei eine weitere Menge an farblosen Kristallen VIII anfiel. Gesamtausb. 46,7% d. Th.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 60,80, H 6,80. Gef. C 60,72, H 6,82.

c) mit *Acetylaceton*

3-[2-Acetoxy-2-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-yl]-pentandion-(2,4) (IX): Zu einer Lösung von 1,66 g VI (10 mMol) und 1,5 g Acetylaceton in 5 ml absol. Methanol gaben wir bei Zimmertemp. 15 ml einer methanol. Natriummethylatlösung (enthaltend 10 mMol $NaOCH_3$) und erwärmten 2 Min. auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. wurde die Lösung mit Eisessig neutralisiert, das Methanol fast vollständig abgedampft und der Rückstand mit Äther eluiert. Aus der mit Wasser, $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschenen und getrockneten äther. Lösung destillierten bei 0,05 Torr und 90–100° Badtemp. 0,63 g Chinolacetat und bei 110–120° Badtemp. 1,46 g

eines farblosen glasigen Öles über. Aus diesem erhielten wir durch Lösen in Benzol-Petroläther IX in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 124°. Ausb. 80%, bezogen auf umgesetztes Chinolacetat. IX ist in Wasser unlöslich, in n-NaOH in der Kälte löslich, läßt sich aber nicht mehr durch Ansäuern regenerieren.

Reaktion mit FeCl_3 : blauviolett.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 63,14, H 6,81. Gef. C 63,18, H 6,84.

(5-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-propanon-(2) (XII): 0,2 g Verbindung IX wurden, wie unter Verbindung VIII beschrieben, mit Eisessig/ H_2SO_4 3 Stdn. erhitzt. Das durch Destillation erhaltene Öl wurde in das Semicarbazon übergeführt und ließ sich dadurch mit dem aus VIII durch Ketonspaltung erhaltenen Keton XII identifizieren.

Umsetzungen mit VIII

1. Aromatisierungsversuche

a) durch thermische Behandlung: Verbindung VIII wurde 30 Min. bei 12 Torr auf 175° erhitzt und dann bei 0,2 Torr destilliert, wobei wir zwischen 145—165° Badtemp. die eingesetzte Verbindung zurückgewannen.

b) durch Einwirkung von trockenem HCl-Gas: In eine Lösung von 0,5 g VIII in 20 ml absol. Äther wurde bei Zimmertemp. 1 Stde. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemp. blieben farblose Kristalle zurück, die sich als identisch mit dem eingesetzten Produkt erwiesen.

2. Säurespaltung: 0,5 g VIII versetzten wir mit 10 ml 25proz. NaOH, ließen die Lösung 12 Stdn. stehen und sättigten dann mit CO_2 . Nach dem Ausäthern wurde die äther. Lösung eingedampft, wobei nur geringe Spuren eines Öles zurückblieben. Die mit 20proz. H_2SO_4 angesäuerte wäßrige Lösung extrahierten wir mit Äther und erhielten aus der äther. Phase in 62% Ausb. die Säure XI.

3. Ketonspaltung: 0,3 g VIII versetzten wir mit 0,6 ml Eisessig, 0,2 ml Wasser und 0,6 ml konz. H_2SO_4 und erhitzten 3 Stdn. auf dem Wasserbade⁵. Anschließend wurde mit 20proz. NaOH gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht, mit CO_2 gesättigt und ausgeäthert. Bei der Destillation des Rückstandes (0,05 Torr und 140—150° Badtemp.) erhielten wir 0,12 g eines gelben Öles (XII), das nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Semicarbazon von XII: farblose Kristalle vom Schmp. 169—170° (Methanol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 59,71, H 6,83, N 18,99.
Gef. C 59,45, H 6,65, N 19,40.

⁵ B. E. Hudson und Ch. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3163 (1941).