HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER
und ERNST H. SCHWEIZER

Synthesen in der heterocyclischen Reihe, I[1]

Neue Synthesen 5-monosubstituierter Pyrimidine

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 12. September 1961)

5-Monosubstituierte Pyrimidine werden aus 2-substituierten 1.1.3.3-Tetraalkoxypropanen mit Formamid erhalten. Aus dem leicht zugänglichen 4-Hydroxy-5-carbäthoxy-pyrimidin läßt sich die 4-Chlor-Verbindung darstellen, deren katalytische Hydrierung zu 5-Carbäthoxy-pyrimidin führt. Daraus erhält man mit Ammoniak bzw. Hydrazin Pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid bzw. -hydrazid, deren Abbaureaktionen 5-Amino-pyrimidin ergeben.

In einer früheren Mitteilung[2] haben wir die Darstellung von 5-Brom-pyrimidin aus Pyrimidin und Brom und dessen Umsetzung mit Natriummethylat zum 5-Methoxy-pyrimidin bzw. mit Natrium-äthylmercaptid zum 5-Äthylmercapto-pyrimidin beschrieben. Die Synthese von 5-Alkyl- und 5-Aryl-pyrimidinen war uns durch Ringschlußreaktionen von α-Alkyl-β-dimethylamino-acroleinen mit Formamid gelungen[3]. Außerdem haben wir in geringer Ausbeute 5-Methyl-pyrimidin aus Propionaldehyd und Trisformaminomethan erhalten[4].

Da 5-Brom-pyrimidin nur mit Methylat und Mercaptid reagiert, ist es für weitere Austauschreaktionen zur Darstellung 5-monosubstituierter Pyrimidine nicht geeignet. Im folgenden beschreiben wir Direktsynthesen 5-monosubstituierter Pyrimidine aus einfachen Grundkörpern.

Nachdem uns die Darstellung des freien Pyrimidins u. a. aus Malondialdehyd-acetal und Formamid gelungen war[5], haben wir nunmehr am C-2 substituierte Malondialdehyd-acetale mit Formamid umgesetzt. Zunächst wurde 1.1.3.3-Tetramethoxy-2-carbäthoxy-propan (I) durch Metallierung von 1.1.3.3-Tetramethoxypropan mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäure-äthylester in 15-proz. Ausbeute dargestellt.

Versuche, die Kaliumverbindung abzufangen, sind fehlgeschlagen. Die in der Literatur beschriebenen Metallierungen derartiger Verbindungen gelingen nur, wenn das Salz mesomeriestabilisiert ist[6].

---

[1] Wir beginnen mit dieser Mitteilung in Weiterführung unserer Säureamid-Arbeiten eine fortlaufende Reihe unserer Untersuchungen auf dem heterocyclischen Gebiet.

[2] H. BREDERECK, R. GOMPPER und H. HERLINGER, Chem. Ber. **91**, 2832 [1958].

[3] H. BREDERECK, H. HERLINGER und J. RENNER, Chem. Ber. **93**, 230 [1960].

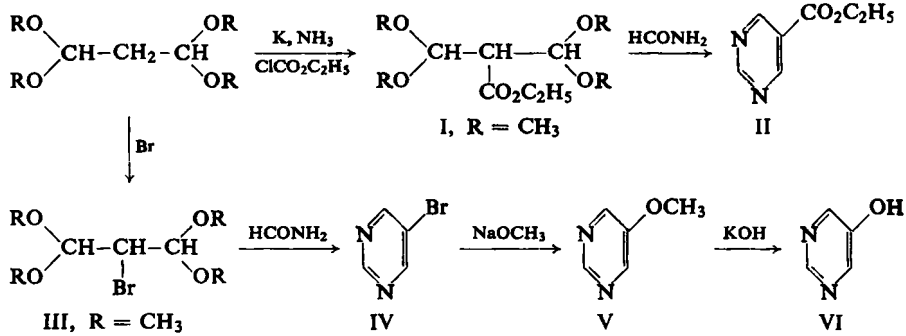
[4] H. BREDERECK, R. GOMPPER und B. GEIGER, Chem. Ber. **93**, 1402 [1960].

[5] H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. MORLOCK, Chem. Ber. **90**, 942 [1957].

[6] T. M. HARRIS und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1160 [1959].

Mit siedendem Formamid reagiert I in Gegenwart von Ammoniumformiat als saurem Katalysator unter Ringschluß zu 5-Carbäthoxy-pyrimidin (II) (Ausb. 45%). Einfacher und mit besseren Ausbeuten verläuft die Darstellung 5-substituierter Pyrimidine über 2-Brom-1.1.3.3-tetramethoxy-propan (III). III haben wir durch Bromierung von 1.1.3.3-Tetramethoxy-propan mit Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff[7] in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd in einer Ausbeute von 30%, mit elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 50° unter UV-Bestrahlung[8,9] jedoch in einer Ausbeute von 75% erhalten.

Die Umsetzung der Bromverbindung III mit Formamid führt direkt zu 5-Brompyrimidin (IV).



Mit der berechneten Menge Wasser entsteht aus III in nahezu quantitativer Ausbeute Brommalondialdehyd, der sich zum Hydroxymalondialdehyd verseifen läßt.

Das aus 5-Brom-pyrimidin (IV) erhältliche 5-Methoxy-pyrimidin (V)[2] haben wir mit gepulvertem Kaliumhydroxyd in Äthylenglykol in das 5-Hydroxy-pyrimidin (VI) übergeführt. Damit liegt eine mit guten Ausbeuten verlaufende Synthese vor, die — verglichen mit der 6-Stufen-Reaktion von J. H. CHESTERFIELD und Mitarbb.[10] — eine wesentliche Vereinfachung darstellt.

Eine zweite Darstellungsmöglichkeit 5-monosubstituierter Pyrimidine beruht auf dem Substituentenaustausch geeigneter, mehrfach substituierter Pyrimidine. Als Ausgangsprodukt haben wir das bereits früher kurz beschriebene 4-Hydroxy-5-carbäthoxy-pyrimidin (VII)[11] eingesetzt. VII läßt sich aus Malonsäure-diäthylester und Trisformaminomethan durch 2 stdg. Erhitzen auf 180° (40% Ausb.) darstellen. Auch mit homologen Malonsäureestern, dem Diäthyl- und dem Dibutylester gelingt der Ringschluß zu den entsprechenden 4-Hydroxy-5-carbalkoxy-pyrimidinen in 40- bzw. 51-proz. Ausbeute.

---

[7] K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN und E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 [1942].

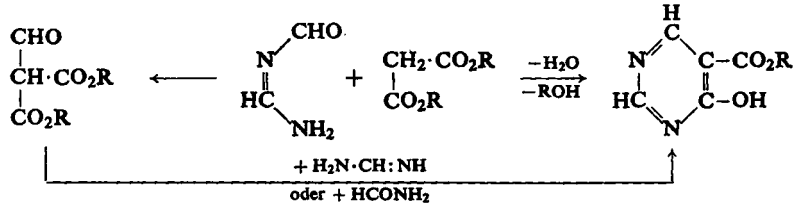
[8] B. EISTERT und F. HAUPTER, Chem. Ber. **93**, 264 [1960].

[9] GENERAL ANILINE & FILM CORP. (Erf.: R. F. KLEINSCHMIDT), Franz. Pat. 980 968, C. **1952**, 3405.

[10] J. H. CHESTERFIELD, J. F. W. MCOMIE und M. S. TUTE, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4590; J. F. W. MCOMIE und J. H. CHESTERFIELD, Chem. and Ind. **1956**, 1453.

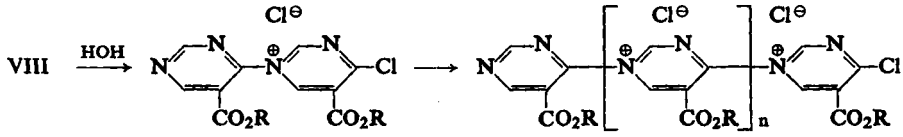
[11] H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. G. v. SCHUH und G. THEILIG, Angew. Chem. **71**, 770 [1959], dort irrtümlich als „4-Hydroxy-pyrimidin-5-carbonsäure" bezeichnet!

Die Bildung der 4-Hydroxy-5-carbalkoxy-pyrimidine kann man auf zweierlei Weise deuten: Trisformaminomethan liefert beim Zerfall[12] intermediär Formylformamidin, das sich entweder direkt mit Malonsäureester unter Pyrimidinringschluß kondensiert oder zunächst den Malonsäureester an der CH_2-Gruppe in die *C*-Formylverbindung überführt, die dann mit Formamidin (aus Formylformamidin nach Abspaltung von CO) oder mit Formamid[5] (aus dem Zerfall des Trisformaminomethans) das Pyrimidinderivat ergibt.



Die Umwandlung der 4-Hydroxy-5-carbalkoxy-pyrimidine in die entsprechenden 4-Chlor-Verbindungen gelingt mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Triäthylamin (ca. 65% Ausb.). Mit Diäthyl- bzw. Dimethylanilin als Acceptor erfolgt keine Reaktion. Bei der Isolierung der Chlorverbindung muß wäßrig saures Medium vermieden werden, da die Halogenverbindung sofort hydrolytisch gespalten wird. Das 4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin (VIII) zersetzt sich bereits an der Luft und bildet wasserunlösliche Substanzen.

In Analogie zu den Untersuchungen von J. P. WIBAUT und F. W. BROEKMAN[13] an 4-Chlor- und 4-Brom-pyrimidin dürfte es sich dabei um höher molekulare Verbindungen handeln, deren Entstehung auf mehrfach wiederholte nucleophile Substitution unter Quartärsalzbildung zurückzuführen ist.



Mit Methanol bildet 4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin (VIII) innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur das 4-Methoxy-Derivat (IX). Diese besondere Reaktionsfähigkeit des Halogens gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern läßt sich leicht erklären. Es ist einmal die aktivierende Wirkung der N-Atome, die mit derjenigen der *o*- bzw. *p*-ständigen Nitrogruppen in Chlornitrobenzolen vergleichbar ist[14], zum anderen der aktivierende Einfluß der Carboxyl-[15] bzw. *o*-ständigen Carbalkoxygruppe, denn das 4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin (VIII) kann als vinyloges Chlor-

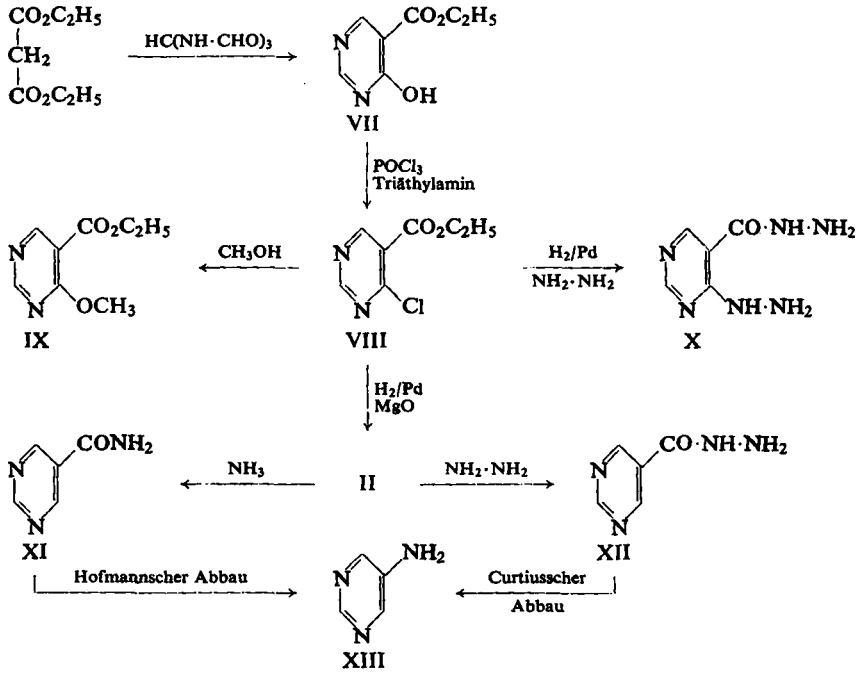
12) Wird demnächst veröffentlicht.

13) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 593 [1959].

14) N. V. SIDGWICK in Organic Chemistry of Nitrogen, S. 522, Oxford University Press 1937.

15) K. W. ROSENMUND und H. HARMS, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2226 [1920]; W. R. H. HURTLEY, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1870.

ameisensäureester-Derivat betrachtet werden. Schließlich kommt noch als wesentlicher Faktor der Einfluß der Säurekatalyse hinzu[16].



Bei der Umsetzung von VIII mit Wasser oder Alkohol handelt es sich um eine autokatalysierte Reaktion, bedingt durch die bei der Umsetzung entstehende Salzsäure und die dadurch erfolgende Protonierung des heterocyclischen Stickstoffs.

Bei der Hydrierung von VIII mit Palladium/Aktivkohle in Gegenwart von Magnesiumoxyd in alkoholischer Lösung neutralisiert das Magnesiumoxyd die entstehende Salzsäure und verhindert dadurch die im sauren Reaktionsmedium erfolgende Kernhydrierung des Pyrimidins[17]. Man erhält eine hellgelbe, magnesiumhaltige, wasserlösliche Verbindung mit hohem Schmelzpunkt, die nach Neutralisieren mit Essigsäure 5-Carbäthoxy-pyrimidin (II) ergibt. Die magnesiumhaltige Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid auf II.

II läßt sich mit Ammoniak in Pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid (XI) umwandeln, mit Hydrazinhydrat in Pyrimidin-carbonsäure-(5)-hydrazid (XII).

Bei dem Versuch, aus VIII in Gegenwart von Hydrazin durch katalytische Hydrierung in einem Schritt zum Pyrimidin-carbonsäure-(5)-hydrazid (XII) zu gelangen, haben wir bei gleichzeitiger Substitution des Chlors 4-Hydrazino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-hydrazid (X)[18] erhalten.

[16] C. K. BANKS, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1127 [1944].
[17] N. WHITTAKER, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1646.
[18] II. Mitteil.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und E. H. SCHWEIZER, Chem. Ber. **95**, [1962], im Druck.

Schließlich ist es uns auch gelungen, durch Hofmannschen Abbau von XI bzw. durch Curtiusschen Abbau von XII das 5-Amino-pyrimidin (XIII) darzustellen, das bisher ebenfalls nur in einer Mehrstufenreaktion zugänglich war[19,20].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1.3.3-Tetramethoxy-2-carbäthoxy-propan (I): Eine Lösung von 16.4 g *1.1.3.3-Tetramethoxy-propan* in 50 ccm Äther läßt man der Lösung von 4 g Kalium in 300 ccm flüss. Ammoniak bei −70° zutropfen, rührt danach 2 Stdn., läßt das Ammoniak verdunsten, gibt 10.8 g *Chlorameisensäure-äthylester* in 50 ccm Äther langsam zu, rührt weitere 2 Stdn., destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand fraktioniert. Ausb. 3.5 g (15% d. Th.), $Sdp._{12}$ 62–62.5°.

$C_{10}H_{20}O_6$ (236.3) Ber. C 50.84 H 8.53 Gef. C 51.73 H 8.40

5-Carbäthoxy-pyrimidin (II): a) Man läßt zu einer Mischung von 100 ccm *Formamid*, 2 g Ammoniumformiat und einer Spur Wasser 3.5 g *I* innerhalb 6 Stdn. bei 180–190° zutropfen, hält das Gemisch noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur und destilliert den dabei entstehenden Alkohol über eine Kolonne ab. Durch Zugabe von 10-proz. Natronlauge bringt man das Reaktionsgemisch auf das Doppelte seines Volumens, extrahiert über Nacht mit Äther, trocknet die äther. Lösung über Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand fraktioniert. Ausb. 1 g (45% d. Th.), $Sdp._{14}$ 108°, Schmp. 38–39°.

$C_7H_8N_2O_2$ (152.1) Ber. C 55.25 H 5.30 N 18.41 Gef. C 55.45 H 5.31 N 18.43

b) Aus 4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin (VIII) (s. u.) durch katalyt. Hydrierung. Palladium/Aktivkohle-Katalysator[21]: Eine Mischung von 2 ccm 10-proz. Palladiumchloridlösung, 4 g aktivierter Aktivkohle, 27 g Natriumacetat und 100 ccm Wasser wird ca. 1 Stde. hydriert, abgesaugt und bei ständiger Bedeckung durch Lösungsmittel mit Wasser, Alkohol und absol. Alkohol gewaschen. 10 g *VIII* (s. u.) in 100 ccm absol. Äthanol werden in Gegenwart des alkoholfeuchten Katalysators und von 4.4 g frisch geglühtem Magnesiumoxyd hydriert (Wasserstoffaufnahme: 1320 ccm), der Katalysator wird abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Aus dem Rückstand wird Magnesium als Hydroxychinolat und Chlor als Silberchlorid bestimmt.

$C_7H_8N_2O_2 \cdot Mg(OH)Cl$ (228.9) Ber. Mg 10.62 Cl 15.49 Gef. Mg 10.26 Cl 14.91

Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Essigsäure neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers fraktioniert destilliert. Ausb. 6.2 g (75% d. Th.), $Sdp._{12}$ 105.5–106.5°.

2-Brom-1.1.3.3-tetraäthoxy-propan: Der Lösung von 110 g *1.1.3.3-Tetraäthoxy-propan* in 180 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff läßt man bei 40° in Gegenwart einer UV-Eintauchlampe allmählich 80 g *Brom* zutropfen, trägt das Gemisch nach vollständiger Entfärbung unter starkem Rühren in überschüss. Natriumhydrogencarbonatlösung ein, trennt die organische Schicht ab, trocknet sie über Natriumsulfat und destilliert nach Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert über eine Kolonne. Ausb. 111 g (75% d. Th.), $Sdp._{14}$ 134–135°, Lit.[9]: $Sdp._{12}$ 130–132°.

2-Brom-1.1.3.3-tetramethoxy-propan (III): Eine Mischung von 4.45 g *N-Brom-succinimid*, 4.1 g *1.1.3.3-Tetramethoxy-propan*, eine Spur Dibenzoylperoxyd und 20 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird langsam erwärmt. Nach Erreichen der Siedetemperatur setzt die Um-

19) R. O. ROBLIN JR., P. S. WINNEK und J. P. ENGLISH, J. Amer. chem. Soc. **64**, 567 [1942].
20) N. WHITTAKER, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1565.
21) H. BREDERECK, H. HERLINGER und I. GRAUDUMS, Chem. Ber. **95**, 54 [1962].

setzung plötzlich exotherm ein. Als Kriterium für ihre Beendigung gilt das Verschwinden des spezifisch schwereren Bromsuccinimids am Boden. Nach Abkühlen wird vom Succinimid abgesaugt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 1.8 g (30% d. Th.), $Sdp._{10}$ 103–105°, Lit.[9]: $Sdp._{12}$ 110–114°.

Brommalondialdehyd: 15 g *2-Brom-1.1.3.3-tetraäthoxy-propan* werden mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 0.9 g Wasser 12 Stdn. bei Raumtemperatur kräftig gerührt, die gebildeten Kristalle abgesaugt und mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Ausb. 4.55 g, Schmp. 141–143°. Man läßt das Filtrat eindunsten und sublimiert den Rückstand. Ausb. 2.25 g, Schmp. 145°, Lit.[9]: 148° (Zers.). Gesamtausb. 6.8 g (87% d. Th.).

5-Brom-pyrimidin (IV): Aus 30 g *2-Brom-1.1.3.3-tetraäthoxy-propan*, 100 g *Formamid*, 20 g Ammoniumformiat und 2 ccm Wasser, wie bei der Darstellung von II (nach a)) beschrieben, jedoch wird mit Chloroform extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt farbloses *IV* zurück, das i. Vak. sublimiert wird. Ausb. 10.1 g (64% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach l. c.[2] erhaltenen Verbindung 75–76°.

5-Hydroxy-pyrimidin (VI): 4.5 g *5-Methoxy-pyrimidin*[2], 10 g trockenes, gepulvertes Kaliumhydroxyd und 60 ccm Äthylenglykol werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Essigsäure neutralisiert, mit Dioxan extrahiert, der Dioxan-Extrakt eingeengt, der kristalline Niederschlag abgesaugt und sublimiert. Ausb. 1.8 g (46% d. Th.), Schmp. 209–211° (Lit.[10]: 211–212° (Zers.)).

4-Hydroxy-5-carbomethoxy-pyrimidin: 72.6 g *Trisformaminomethan*, 66 g *Malonsäure-dimethylester* und 8.6 g *p*-Toluolsulfonsäure werden am Steigrohr langsam auf 180° erhitzt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Die im Kühlschrank ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser unter Aktivkohle-Zusatz umkristallisiert. Ausb. 36 g (47% d. Th.), Schmp. 209°.

$C_6H_6N_2O_3$ (154.1) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.18 Gef. C 46.22 H 4.01 N 18.35

4-Hydroxy-5-carbäthoxy-pyrimidin (VII): Aus 72.6 g *Trisformaminomethan*, 80.1 g *Malonsäure-diäthylester* und 8.6 g *p*-Toluolsulfonsäure, wie vorstehend beschrieben. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 29 g, Schmp. 186°. Die Substanz ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Nach Abdestillieren des Formamids i. Vak. aus der Mutterlauge läßt sich eine zweite Fraktion isolieren, die aus Wasser umkristallisiert wird, Ausb. 5.9 g, Schmp. 189–190°, Gesamtausb. 34.9 g (41% d. Th.).

$C_7H_8N_2O_3$ (168.1) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.66 Gef. C 49.87 H 4.80 N 16.79

4-Hydroxy-5-carbobutoxy-pyrimidin: Aus 54.5 g *Trisformaminomethan*, 81 g *Malonsäure-dibutylester* und 6.45 g *p*-Toluolsulfonsäure, wie bei der Darstellung von 4-Hydroxy-5-carbomethoxy-pyrimidin beschrieben. Ausb. 27 g (36% d. Th.), Schmp. 159.5°.

$C_9H_{12}N_2O_3$ (196.2) Ber. C 55.09 H 6.17 N 14.28 Gef. C 54.78 H 6.25 N 14.44

4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin (VIII): Man versetzt 30.24 g *VII* mit 18.3 g Triäthylamin, dann rasch mit 180 ccm *Phosphoroxychlorid* und erhitzt am Steigrohr $2^1/_2$ Stdn. auf 140°, destilliert das überschüss. Phosphoroxychlorid i. Vak. quantitativ ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf, gibt unter Eiskühlung einen Überschuß an Natriumcarbonat zu und neutralisiert unter kräftigem Rühren die eisgekühlte Lösung rasch mit einer wäßr. Natriumcarbonatlösung. Die Benzolschicht wird abgetrennt, die wäßr. Schicht zweimal mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten benzolischen Auszüge werden über „Sikkon" getrocknet, und nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 21.5 g (64% d. Th.), $Sdp._{0.05}$ 74–75°.

$C_7H_7ClN_2O_2$ (186.6) Ber. C 45.07 H 3.78 N 15.02 Gef. C 44.87 H 3.91 N 14.78

4-Chlor-5-carbobutoxy-pyrimidin: Aus 17 g *4-Hydroxy-5-carbobutoxy-pyrimidin*, 8.8 g Triäthylamin und 120 ccm *Phosphoroxychlorid*, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 12.1 g (65% d. Th.), $Sdp._{0.7}$ 98–101°.

$C_9H_{11}ClN_2O_2$ (214.6) Ber. C 50.37 H 5.17 N 13.06 Gef. C 49.77 H 5.80 N 12.62

Pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid (XI): 2 g *II* werden mit 20 ccm flüssigem *Ammoniak* 8 Stdn. bei 60° im Bombenrohr umgesetzt; nach Verdunsten des Ammoniaks erhält man 1.6 g (98% d. Th.) eines farblosen Pulvers, Schmp. 213–214°. Farblose Plättchen aus wenig Butanol, Schmp. 215° (Lit.[22]: 210–213°).

Pyrimidin-carbonsäure-(5)-hydrazid (XII): 3.04 g *II*, 50 ccm Äthanol und 5 ccm *Hydrazinhydrat* werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, überschüss. Hydrazinhydrat und Alkohol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Wasser/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (54% d. Th.), Schmp. 124° (Lit.[23]: 122–123°).

5-Amino-pyrimidin (XIII): a) 2.46 g *XI* werden in 60 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst und auf 0° abgekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man 28 ccm Natriumhypochlorit-Lösung (12–13% aktives Chlor) zutropfen, erwärmt die klare Lösung langsam auf 80°, erhitzt 1/2 Stde. auf 100°, engt das Reaktionsgemisch zur Trockne ein, extrahiert mit Benzol und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 1.15 g (61% d. Th.), Schmp. 170–171° (Lit.[20]: 171–172°).

b) Der Lösung von 2.76 g *XII* in 50 ccm 10-proz. Essigsäure läßt man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in 50 ccm 10-proz. Essigsäure zutropfen, saugt den gebildeten Niederschlag ab, trocknet ihn gut und zersetzt ihn in 20 ccm absol. Benzol durch langsames Erhitzen auf 80°. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der krist. Niederschlag abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1 g (58% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 171°.

---

[22] M. P. V. BOARLAND und J. F. W. MCOMIE, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1218.

[23] H. VANDERHAEGHE und M. CLAESEN, Bull. Soc. chim. belges **66**, 276 [1957]; C. A. **52**, 1178 [1958].