

Hermann Stetter und Eduard Smulders

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XLVIII¹⁾

Über monofunktionelle stickstoffhaltige Derivate des Adamantans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 2. Dezember 1970)



Ausgehend von *N*-[Adamantyl-(1)]-hydroxylamin (**3**) und/oder 1-Nitroso-adamantan (**4**) wurden 1.1'-Azoxyadamantan (**5**), die *N*-[Adamantyl-(1)]-nitrone **6–8** sowie die Hydroxylamine **9** und **10** erhalten. Eine ergiebige Darstellungsmethode für 1.1'-Azoadamantan (**14**) wurde in der Umsetzung von 1-Bromamino-adamantan (**13**) mit Kalium-*tert*-butylat gefunden. Nach der gleichen Methode wurde 2.2'-Azoadamantan (**18**) dargestellt.

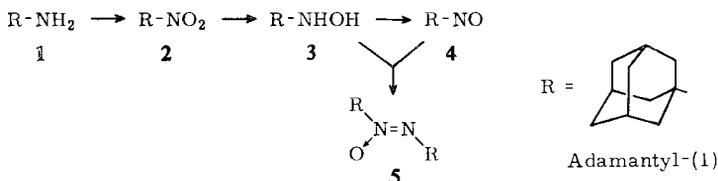
Compounds with Urotropin Structure, XLVIII¹⁾

Monofunctional Nitrogenous Derivatives of Adamantane

1.1'-Azoxyadamantane (**5**), the *N*-(1-adamantyl)nitrones **6–8** as well as the hydroxylamines **9** and **10** were obtained by conversions starting with *N*-(1-adamantyl)hydroxylamine (**3**) and/or 1-nitrosoadamantane (**4**). 1.1'-Azoadamantane (**14**) was synthesized in good yield by treatment of 1-(bromoamino)adamantane (**13**) with potassium *tert*-butoxide. By the same method 2.2'-azoadamantane (**18**) was obtained.



Ausgehend von 1-Nitro-adamantan (**2**), dessen Herstellung²⁾ wesentlich verbessert werden konnte, wurde *N*-[Adamantyl-(1)]-hydroxylamin (**3**) durch Reduktion gewonnen. Aus **3** wurde durch Dehydrierung 1-Nitroso-adamantan (**4**) leicht in einer Gesamtausbeute von 61 %, bezogen auf **2**, erhalten. Sowohl **3** als auch **4** wurden



bereits ohne nähere experimentelle Angaben erwähnt³⁾. Die Kondensation von **3** mit **4** lieferte in glatter Reaktion 1.1'-Azoxyadamantan (**5**). Diese Kondensation ließ sich im neutralen, sauren und alkalischen Medium durchführen.

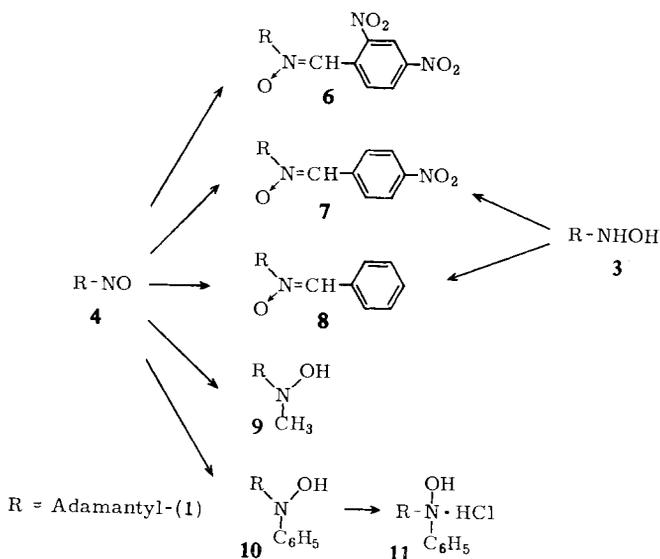
¹⁾ XLVII. Mittel.: H. Stetter, H. G. Thomas und K. Meyer, Chem. Ber. **103**, 863 (1970).

²⁾ 2a) H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz und C. Wulff, Chem. Ber. **92**, 226 (1960); 2b) G. Smith und H. D. Williams, J. org. Chemistry **26**, 2207 (1961).

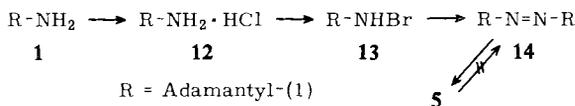
³⁾ J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts, T. A. J. W. Wajer und T. J. De Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **88**, 481 (1969).

Die *Kröhnke*-Reaktion von 1-Nitroso-adamantan (**4**) mit 1-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumperchlorat lieferte das *N*-[Adamantyl-(1)]-*C*-[2,4-dinitro-phenyl]-nitron (**6**). Durch basenkatalysierte Kondensation von 1-Nitroso-adamantan (**4**) mit *p*-Nitrobenzylchlorid wurde *N*-[Adamantyl-(1)]-*C*-[*p*-nitro-phenyl]-nitron (**7**) erhalten, während bei der Einwirkung von Phenyl diazomethan *N*-[Adamantyl-(1)]-*C*-phenyl-nitron (**8**) entstand. **7** und **8** ließen sich auch durch säurekatalysierte Kondensation von *N*-[Adamantyl-(1)]-hydroxylamin (**3**) mit *p*-Nitro-benzaldehyd bzw. Benzaldehyd gewinnen.

Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1-Nitroso-adamantan (**4**) ergab in glatter Reaktion *N*-Methyl-*N*-[adamantyl-(1)]-hydroxylamin (**9**). In der gleichen Weise führte die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid zu *N*-[Adamantyl-(1)]-*N*-phenyl-hydroxylamin (**10**).

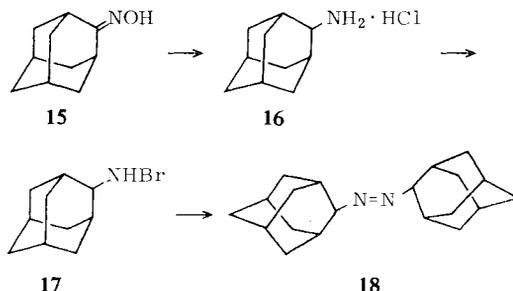


Alle Versuche zur Kondensation von 1-Amino-adamantan (**1**) mit 1-Nitroso-adamantan (**4**), sowie zur Reduktion von 1,1'-Azoxyadamantan (**5**) blieben ohne Erfolg. Das erwartete 1,1'-Azoadamantan (**14**), bisher⁴⁾ nur sehr schwierig und in geringen Ausbeuten zugänglich, konnte aus 1-Halogenamino-adamantanen mit Kalium-tert.-butylat erhalten werden. Die besten Ausbeuten ergab 1-Bromamino-adamantan (**13**).



⁴⁾ M. Prochazka, O. Ryba und D. Lim, Collect. czechoslov. chem. Commun. **33**, 3387 (1968).

Nach der gleichen Methode wurde ebenfalls, ausgehend von 2-Bromaminoadamantan (17), 2,2'-Azoadamantan (18) in guten Ausbeuten erhalten.



Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die spektrographischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit einem IR-Gitterspektrographen der Firma Leitz, UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II und NMR-Spektren mit dem Varian T-60.

Die Bezeichnung der Adamantyl-Protonen (β , γ , δ) bei den NMR-Daten ist die von Fort und Schleyer⁵⁾.

1-Nitro-adamantan (2): 60.4 g (0.4 Mol) *1-Amino-adamantan* (1) werden mit 41.6 g (0.35 Mol) Magnesiumsulfat (als Puffer) in 1300 ccm 80proz. Aceton suspendiert. Man erwärmt auf 25 bis 30° und gibt im Laufe von 4--5 Stdn. unter Rühren 316 g (2.0 Mol) *Kaliumpermanganat* zu. Man achtet darauf, daß die Temp. 35° nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 48 Stdn. bei 35° gerührt. Man saugt vom gebildeten Niederschlag scharf ab, wäscht den Filterkuchen in einem Becherglas mit ca. 700 ccm Aceton, vereinigt Filtrat und Waschlösung und destilliert das Aceton ab. Das Rohprodukt, das nunmehr in Wasser suspendiert vorliegt, wird in 250 ccm Äther aufgenommen und die wäßrige Phase noch einmal ausgeäthert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein fast weißer Rückstand, der bei 100°/10 Torr sublimiert wird. Ausb. 61.6 g (85%), Schmp. 157° (158°^{2b}), 173°^{2a}).

C₁₀H₁₅NO₂ (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73
Gef. C 66.51 H 8.28 N 7.69

Mol.-Gew. 188.0 (osmometr. in Aceton)

IR (KBr): NO₂ 1365 und 1525/cm.

N-[Adamantyl-(1)]-hydroxylamin (3): Zur Lösung von 80.0 g (442 mMol) 2 und 37.0 g (683 mMol) Ammoniumchlorid in 1500 ccm 85proz. Methanol werden 87.0 g (1.33 Mol) *Zinkstaub* unter kräftigem Rühren auf einmal zugegeben. Die Temp. steigt dabei bis 40°. Unter stetem Rühren erhitzt man nun 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert noch heiß von ZnO und überschüssigem Zink, wäscht mit 100 ccm siedendem Methanol und engt das Filtrat auf 500 ccm ein. Beim Abkühlen scheiden sich 37.0 g (50%) farblose glänzende Nadeln ab. Diese werden abgesaugt, das Filtrat auf 200 ccm eingengt, alkalisiert und der ausgefallene Niederschlag mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über K₂CO₃ und Abdestillieren des

⁵⁾ R. C. Fort, jr. und P. von R. Schleyer, J. org. Chemistry 30, 789 (1965).

Lösungsmittels erhält man nochmals 27.5 g (37%) **3**, das aus Methanol umkristallisiert wird. Schmp. 202°. Die Substanz reduziert *Tollens*-Reagenz momentan.

$C_{10}H_{17}NO$ (167.2) Ber. C 71.81 H 10.25 N 8.38

Gef. C 71.68 H 10.08 N 8.28

Mol.-Gew. 178.2 (osmometr. in Aceton)

1-Nitroso-adamantan (**4**): In einem Dreihalskolben legt man eine mit 10 ccm konz. *Salzsäure* versetzte Lösung von 40 g (134 mMol) $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ in 100 ccm Wasser vor. Unter Rühren tropft man während zwei Stdn. eine Lösung von 46.0 g (275 mMol) **3** in 85 ccm konz. *Salzsäure* und 550 ccm Wasser ein. Durch Kühlen mit Leitungswasser hält man bei 18–22°. Nach beendeter Zugabe nimmt man das ausgefallene Rohprodukt mit 500 ccm Chloroform auf und wäscht die organische Schicht mit *n* NaOH und Wasser neutral. Dabei schlägt die Farbe der Chloroformlösung von Grün nach Kornblumenblau um. Man trocknet über $CaCl_2$. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende fast farblose Rückstand wird bei 110°/10 Torr sublimiert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 31.8 g (70%). Schmp. 179.5° (zugeschmolzene Kapillare).

$C_{10}H_{15}NO$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48

Gef. C 72.49 H 9.16 N 8.55

Mol.-Gew. 160.5 (osmometr. in Aceton)

IR (KBr): NO 1242 und 1523/cm.

NMR ($CDCl_3$): τ_γ 7.75 (m); τ_β 8.10 (d); τ_δ 8.22 (d).

UV (Äthanol): λ_{max} 206 nm ($\lg \epsilon$ 3.51).

1,1'-Azoxyadamantan (**5**)

a) 4.5 g (27 mMol) **3** und 4.1 g (25 mMol) **4** werden mit 1.0 g KOH in 200 ccm Äthanol 20 Min. unter Rückfluß gekocht; die anfänglich stark blaue Lösung entfärbt sich dabei. Man engt auf ca. 50 ccm ein und saugt ab. Aus Äthanol erhält man 5.9 g (75%) kristallisiertes **5**. Schmp. 293°.

$C_{20}H_{30}N_2O$ (314.5) Ber. C 76.39 H 9.62 N 8.91

Gef. C 76.53 H 9.72 N 9.00

Mol.-Gew. 310.0 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 1465/cm (Azoxygruppe).

NMR ($CDCl_3$): $\tau(\beta + \gamma)$ 7.88 (d); τ_δ 8.28 (s).

b) 5.5 g (33 mMol) **4**, 6.0 g (36 mMol) **3** und 1 ccm *Eisessig* in 100 ccm Äthanol werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und abkühlen gelassen. Man saugt ausgefallenes **5** ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 7.8 g (75%).

c) 0.5 g (3 mMol) **3** und 0.5 g (3 mMol) **4** in 50 ccm Cyclohexan werden 42 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus verd. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (70%).

N-[Adamantyl-(1)]-*C*-[2,4-dinitro-phenyl]-nitron (**6**): 3.3 g (0.02 Mol) **4** und 7.2 g (0.02 Mol) 1-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumperchlorat⁶⁾ in 175 ccm Äthanol und 60 ccm Wasser werden mit 20 ccm *n* NaOH versetzt, zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und zwei Tage stehen gelassen. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, mit 100 ccm Benzol und wenig Aktivkohle ausgekocht und heiß filtriert. Das Filtrat wird auf 30 ccm eingengt; beim Abkühlen fallen stark gelbe, glänzende Blättchen aus. Ausb. 4.5 g (65%). Schmp. 169.0° (Zers.).

$C_{17}H_{19}N_3O_5$ (345.4) Ber. C 59.12 H 5.55 N 12.17

Gef. C 59.00 H 5.62 N 12.22

Mol.-Gew. 352.0 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): NO_2 1340 und 1520; NO 1600/cm.

⁶⁾ F. Kröhnke und K. F. Gross, Chem. Ber. **92**, 22 (1959).

N-[*Adamantyl*-(1)]-*C*-[*p*-nitro-phenyl]-nitron (7)

Aus 4: 5.0 g (0.03 Mol) **4**, 5.15 g (0.03 Mol) *p*-Nitro-benzylchlorid und 2.5 g (0.045 Mol) Kaliumhydroxid in 450 ccm Methanol werden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende feste Rückstand wird mit Wasser frei von Kaliumhydroxid und Kaliumchlorid gewaschen; aus Äthanol 6.2 g (69%) goldgelbe Blättchen, Schmp. 208°.

$C_{17}H_{20}N_2O_3$ (300.4) Ber. C 67.98 H 6.71 N 9.33

Gef. C 67.91 H 6.98 N 9.47

Mol.-Gew. 309.0 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): NO_2 1340 und 1500; NO 1590/cm.

Aus 3: 5.0 g (0.03 Mol) **3**, 4.5 g (0.03 Mol) *p*-Nitro-benzaldehyd und 0.5 ccm Eisessig in 400 ccm Äthanol werden zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. scheiden sich 6.8 g **7** in gelben Blättchen und langen Nadeln aus. Durch Einengen der Mutterlauge lassen sich noch 1.3 g gewinnen. Ausb. 8.1 g (90%). Schmp. 208.5°. IR-Vergleich erweist das Nitron aus der Umsetzung von **3** als identisch mit dem aus **4**.

N-[*Adamantyl*-(1)]-*C*-phenyl-nitron (8)

Aus 4: Zur Lösung von 5.0 g (0.03 Mol) **4** in 100 ccm Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von Phenylldiazomethan⁷⁾ in Petroläther. Unter sofortiger Stickstoffentwicklung ohne merkliche Wärmetönung hellt sich die Farbe von Blau über Grün nach Gelb auf und ist zum Schluß orange bei Anwendung eines geringen Überschusses an Phenylldiazomethan. Nach beendeter Zugabe rührt man noch eine Stunde und läßt über Nacht stehen. Überschüssiges Phenylldiazomethan wird durch Rühren mit 40 ccm *n* CH₃CO₂H zerstört. Nach Phasentrennung, Neutralwaschen und Trocknen über Na₂SO₄ destilliert man das Lösungsmittelgemisch ab und erhält 7.0 g (91%) **8**, aus Essigester oder Dioxan farblose Blättchen vom Schmp. 116°.

$C_{17}H_{21}NO$ (255.4) Ber. C 79.96 H 8.29 N 5.49

Gef. C 80.16 H 8.31 N 5.41

Mol.-Gew. 257.0 (osmometr. in Benzol)

Aus 3: 5.0 g (0.03 Mol) **3**, 3.2 g (0.03 Mol) frisch dest. Benzaldehyd und 0.5 ccm Eisessig in 120 ccm Äthanol werden zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 6.9 g (90%) **8**, das aus Essigester umkristallisiert wird. Schmp. 116–117°. Durch IR-Vergleich erweist sich das Nitron identisch mit dem Produkt aus **4**.

N-Methyl-*N*-[*adamantyl*-(1)]-hydroxylamin (**9**): 10.5 ccm (0.03 Mol) einer 2.87 *m* äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung werden unter Rühren derart in eine Lösung von 5.0 g (0.03 Mol) **4** in 300 ccm absol. Äther eingetropft, daß das Gemisch unter Rückfluß leicht siedet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man unter Rühren noch eine Stunde unter Rückfluß, hydrolysiert das Gemisch mit *NH*₄*Cl*-Lösung und filtriert. Das Filtrat wird über K₂CO₃ getrocknet; es scheidet, auf –35° abgekühlt, nach einem Tag 3.3 g (61%) **9** in sehr kleinen, farblosen Kristallen aus. Schmp. 184–185°. Die Substanz reduziert *Tollens*-Reagenz momentan.

$C_{11}H_{19}NO$ (181.3) Ber. C 72.88 H 10.57 N 7.73

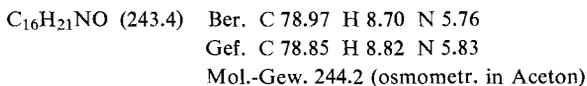
Gef. C 72.62 H 10.47 N 7.67

Mol.-Gew. 177.2 (osmometr. in Aceton)

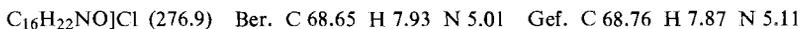
N-[*Adamantyl*-(1)]-*N*-phenyl-hydroxylamin (**10**): 14.5 ccm (35 mMol) einer 2.10 *m* äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung werden unter Rühren in eine Lösung von 5.0 g (30 mMol) **4** in 300 ccm absol. Äther getropft. Die Reaktion setzt sofort ein, wobei der Äther unter Rückfluß siedet und der Grignard-Komplex ausfällt. Anschließend erhitzt man unter Rühren noch

⁷⁾ H. Staudinger und A. Gaule, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1897 (1916).

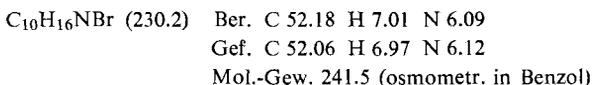
eine Stunde unter Rückfluß, hydrolysiert das Gemisch mit gesätt. NH_4Cl -Lösung und filtriert. Das Filtrat wird über K_2CO_3 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 6.8 g (93 %) **10**, das aus Äthanol, Benzol oder Aceton in farblosen Nadeln kristallisiert. Schmp. 146–147°. **10** reduziert *Tollens*-Reagenz momentan.



Hydrochlorid (11): Man löst **10** in absol. Äther, sättigt bei 0° mit *Chlorwasserstoff*, saugt vom gebildeten *Hydrochlorid* ab, wäscht mit absol. Äther HCl-frei und löst in absol. Benzol. Durch Zugabe von absol. Äther fällt das *Hydrochlorid* analysenrein in nahezu quantitativer Ausbeute. Schmp. 159° (Zers.). Das Salz wird von Wasser momentan und quantitativ hydrolysiert.

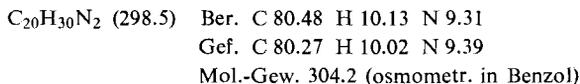


1-Bromamino-adamantan (13): In das auf 0° gekühlte Gemisch aus 2 l Äther und 253 ccm (273 mMol) 1.05 *m NaOBr*-Lösung (die noch 0.25 Mol NaOH/l enthält) wird unter Rühren die Lösung von 50.0 g (266 mMol) *1-Amino-adamantan-hydrochlorid (12)* in 250 ccm H_2O eingetropft. Durch Kühlen hält man die Temp. auf 0–2°. Man trennt die Phasen, wäscht dreimal mit je 100 ccm Wasser, trocknet 15 Min. über $CaCl_2$, engt auf 300 ccm ein, kühlt auf –70° und erhält 50.0 g (81 %) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 122° (Zers.).



IR (KBr): NBr 603; NH 3120/cm.

1.1'-Azoadamantan (14): 38.0 g (340 mMol) *Kalium-tert.-butylat* werden bei 45° in 700 ccm absol. tert.-Butylalkohol gelöst. Man entfernt das Heizbad und gibt unter Rühren im Laufe von 40 Min. 68.0 g (295 mMol) **13** mittels eines Dosierapparates zu. Die exotherme Reaktion hält die Temp. auf 45–50°. Während der Zugabe fällt fein verteiltes KBr. Man destilliert das Lösungsmittel ab, bis ein dicker Brei zurückbleibt. Dieser wird nach Abkühlen mit 250 ccm Äther und 250 ccm Wasser geschüttelt. Man trennt die Phasen und äthert die wäßrige einmal nach. Die vereinigten Ätherextrakte werden fünfmal mit wenig Wasser gewaschen, mit 100 ccm 6proz. Salzsäure in drei Portionen extrahiert und anschließend neutral gewaschen. Man trocknet mit $MgSO_4$, vertreibt den Äther und erhält 35.0 g (81 %) **14** vom Schmp. 271–272° (in zugeschmolzener Kapillare) (aus Äthanol); (Lit.⁴⁾: Schmp. 286–294°. Die Schmelze zersetzt sich langsam unter Stickstoffentwicklung ab 290°. Aus dem HCl-Extrakt lassen sich nach Versetzen mit Natronlauge 6.5 g (15%) *1-Amino-adamantan (1)* gewinnen.



NMR ($CDCl_3$): τ_γ 7.85 (s); $\tau_{(\beta + \delta)}$ 8.25 (d).

Oxydation von 14: 1.0 g (3.3 mMol) **14** in 50 ccm Essigester werden mit 2.6 g einer 10proz. Lösung von *Peressigsäure* in Essigsäure versetzt und einige Tage stehengelassen. Man gibt 30 ccm Äther zu und wäscht mit Wasser, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser. Nach Trocknen über $CaCl_2$ und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 1.0 g (95 %) farblosen Rückstand, der aus Äthanol umkristallisiert wird. Schmp. und IR-Vergleich erwiesen die Identität mit authentischem *1.1'-Azoxyadamantan (5)*.

2-Amino-adamantan-hydrochlorid (16): Zu 11.7 g (71 mMol) *Adamantanon-oxim (15)*, in 250 ccm Methanol gelöst, gibt man eine Lösung von 1.0 g *Natriumhydroxid* in 10 ccm Methanol und ca. 1 g *Raney-Nickel* und hydriert bei Normaldruck. Nach ca. 8 Stdn. ist die berechnete H_2 -Menge aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator, säuert das Filtrat mit halbkonz. *Salzsäure* an und dampft zur Trockne ein. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 200 ccm Äthanol ausgekocht und heiß filtriert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 80 ccm eingeengt. Durch Zugabe von Äther fallen 7.9 g (59%) **16** in feinen Nadelchen. Schmp. $>350^\circ$ (Lit.⁸⁾: $>350^\circ$).

2-Bromamino-adamantan (17): 12.5 g (67 mMol) **16**, in 100 ccm Wasser gelöst, und 67 ccm (69 mMol) 1.03 *m NaOBr*-Lösung werden aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig zu 100 ccm Äther getropft, der bei $2-4^\circ$ gerührt wird. Man trennt die Phasen, wäscht mit Wasser und trocknet kurz über $CaCl_2$. Der Äther wird bei Raumtemp. i. Vak. abdestilliert, der gelbe Rückstand in wenig Benzin ($40-80^\circ$) aufgenommen und auf -75° abgekühlt. Es fallen 7.0 g (45%) **17** als blaßgelbe Kristalle. Schmp. $55-57^\circ$; die Schmelze wird bei $70-90^\circ$ wieder fest und zersetzt sich beftig bei 110° .

$C_{10}H_{16}NBr$ (230.2) Ber. C 52.18 H 7.01 N 6.09 Gef. C 51.99 H 7.03 N 6.14

IR (KBr): NH 3210; NBr 610/cm.

2,2'-Azoadamantan (18): 3.0 g (13 mMol) **17** und 2.0 g (17 mMol) *Kalium-tert.-butylat* werden wie bei 1.1'-Azoadamantan umgesetzt. Man erhält 1.1 g (57%) **18** (aus Essigester) und 0.8 g (41%) *2-Amino-adamantan*.

$C_{20}H_{30}N_2$ (298.5) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.31

Gef. C 80.55 H 9.92 N 9.44

Mol.-Gew. 300.3 (osmometr. in Benzol)

UV (n-Hexan): λ_{max} 370 nm ($lg \epsilon$ 1.38).

NMR ($CDCl_3$): $H_{2,2'}$ τ 6.55 (2 H); übrige H bei 7.67; 7.97; 8.10; 8.28; 8.50 (Multipletts).

⁸⁾ H. Stetter, H. Held und J. Mayer, Liebigs Ann. Chem. **658**, 151 (1962).