

Über die sensibilisierte [2 + 2]-Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Phenanthren

Walter Ried*, Helmut Schinzel und Arthur H. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., Laboratorium Niederrad,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Walter Schuckmann*¹⁾ und Hartmut Fuess

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt/M.,
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 1

Eingegangen am 4. April 1979

Bei der sensibilisierten [2 + 2]-Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (2) an Phenanthren (1) wird selektiv nur ein Produkt isoliert, dessen *exo*-Konfiguration 3 eine Röntgenstrukturanalyse beweist. 3 ist ein maskiertes α -Diketon, dessen Hydrolyse bzw. Ammonolyse über eine Benzilsäure-Umlagerung zum α -Hydroxycyclopropanecarbonsäure-System 6 und 8 führt.

Stereoselectivity in the Photosensitized [2 + 2] Cycloaddition Reaction of Dichlorovinylene Carbonate to Phenanthrene

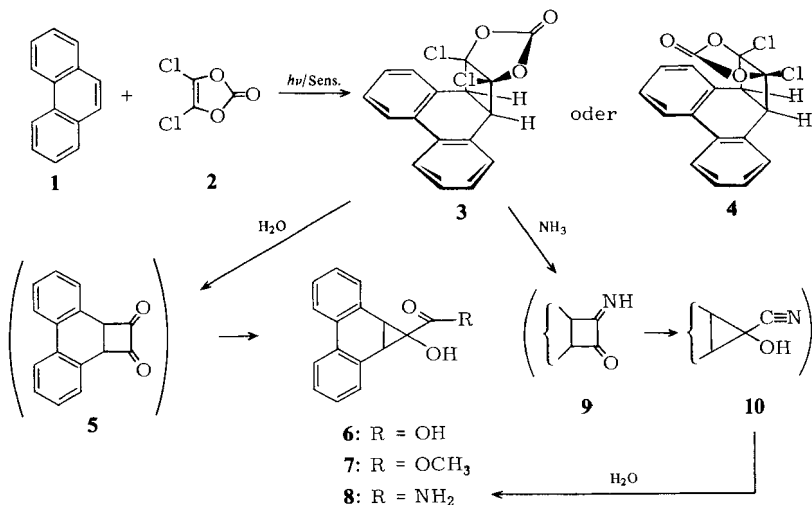
In the [2 + 2] cycloaddition reaction of dichlorovinylene carbonate (2) to phenanthrene (1) only one product 3 is selectively isolated. Its *exo*-configuration is proved by single crystal X-ray structure analysis. 3 is a masked α -diketone. Hydrolysis or ammonolysis lead after a benzylic acid rearrangement to an α -hydroxycyclopropanecarboxylic acid system 6 and 8.

Bei der ersten Photocycloaddition eines Olefins an Phenanthren erhielten Bryce-Smith und Vickery (1961)¹⁾ mit Maleinsäureanhydrid im Sinne einer [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion ein 9,10-Dihydrocyclobutaphenanthren-Derivat. Die Darstellung von Dichlorvinylencarbonat wurde bereits mehrfach beschrieben²⁻⁴⁾. Umsetzungen dieser Verbindung mit Benzol und Naphthalin wurden erstmals von Scharf und Klar^{5,6)} sowie Lechtken und Hesse³⁾ vorgenommen. Scharf⁷⁾ gab eine zusammenfassende Darstellung der Anwendung von Dichlorvinylencarbonat in der organischen Synthese.

Photoreaktion von Dichlorvinylencarbonat mit Phenanthren

Die photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Phenanthren wurde mit Hilfe einer Tauchlampe in einer Apparatur aus Pyrexglas unter Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten n-Hexan und Cyclohexan, als Sensibilisatoren Benzophenon oder Acetophenon, wobei sich die Kombination n-Hexan/Acetophenon bewährt hat. Das Reaktionsprodukt fiel aus n-Hexan in Form eines hellgelben Pulvers aus. Dünnschichtchromatographie der Mutterlauge zeigte, daß nur eine Verbindung gebildet wird.

*¹⁾ Gegenwärtige Adresse: NCGG – UFPA (Universidade Federal do Pará), Caixa Postal 1611, 66.000 Belém-Pará-Brasilien.



Analyse und Spektren bestätigten die Entstehung eines 1:1-Adduktes, ermöglichten jedoch keine Entscheidung zwischen den beiden möglichen *cis*-verknüpften Stereoisomeren (**3** und **4**). Die Zuordnung des Photoaddukts zur *endo*- (**4**) oder *exo*-Form (**3**) ist durch ¹H-NMR nicht möglich, da sich der Einfluß der Chloratome bzw. des Carbonat-rings auf die chemische Verschiebung der Protonen in 9,10-Stellung des Phenanthrenrestes nicht abschätzen läßt. Zur Strukturauflärung haben wir eine Röntgenanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse des Cycloadduktes **3**

Fraktioniertes Umkristallisieren des Rohproduktes aus absolutem Benzol ergibt das Photoaddukt **3** in Form farbloser Quader. Präzessionsaufnahmen zeigten monokline Symmetrie und als Raumgruppe *I2/c* oder *Ic* mit einem monoklinen Winkel von 116°. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen erwies sich eine Zelltransformation als zweckmäßig, um einen monoklinen Winkel zu erhalten, der näher an 90° liegt. Damit ergab sich *C2/c* als endgültige Raumgruppe. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkeleinstellungen von 20 gut zentrierten Reflexen eines automatischen Hilger-Watts-Diffraktometers verfeinert. Sie betragen $a = 1836.5(1)$, $b = 1179.6(2)$, $c = 1413.2$ pm, $\beta = 106.87(5)^\circ$, $V = 2929 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$.

Die Intensitätsmessung erfolgte mit $\Theta/2\Theta$ -Scan auf einem automatischen Hilger-Watts Vierkreisdiffraktometer und mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung bis $\sin \Theta/\lambda = 0.53$. Es wurden 1849 symmetrieunabhängige Reflexe schrittweise vermessen und durch Profilanalyse⁸⁾ auf Untergrundbeiträge korrigiert. 239 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden bei den folgenden Rechnungen nicht berücksichtigt.

Die Lösung der Struktur gelang durch symbolische Addition mit den Programmen SINGEN und PHASE des X-RAY-Systems⁹⁾, das auch für die weiteren Rechnungen Verwendung fand.

Bei der Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate erhielten die Cl-Atome Korrekturwerte für anomale Dispersion ($f' = 0.35$, $f'' = 0.70$). Die Positionen aller Wasserstoffatome ergaben sich aus Differenz-Fourier-Synthesen. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden sie mit isotropen Temperaturfaktoren variiert, während die schweren Atome anisotrope Temperaturfaktoren erhielten.

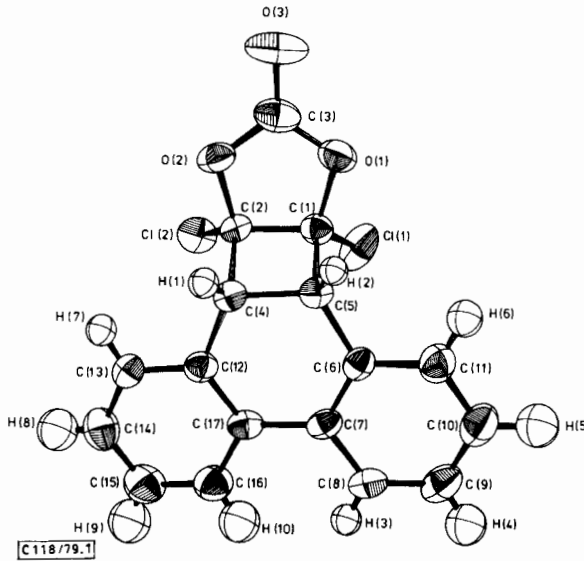


Abb. 1. Molekülstruktur und Numerierung der Atome des Cycloadduktes 3

Tab. 1. Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen (bzw. isotropen) Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3$) von 3 (Standardabweichungen in Klammern). Die thermischen Parameter sind gegeben als $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	.4446(1)	.2472(2)	-.4158(2)	30(1)	35(1)	42(2)	2(1)	13(1)	-2(1)
C(2)	.4022(1)	.3189(2)	-.3264(2)	34(1)	30(1)	34(1)	-6(1)	15(1)	-1(1)
C(3)	.4897(2)	.4091(3)	.0860(2)	38(2)	57(2)	53(2)	11(1)	24(1)	19(1)
C(4)	.3334(1)	.3312(2)	-.3688(2)	34(1)	28(1)	38(1)	-7(1)	16(1)	-2(1)
C(5)	.3794(1)	.2677(2)	.4637(2)	35(1)	35(1)	30(1)	-4(1)	12(1)	-7(1)
C(6)	.3437(1)	.1647(2)	.4942(2)	38(2)	35(1)	32(1)	3(1)	18(1)	0(1)
C(7)	.2757(1)	.1208(2)	.4352(2)	38(2)	33(1)	40(2)	1(1)	23(1)	-2(1)
C(8)	.2482(2)	.0213(2)	.4683(2)	45(2)	40(2)	59(2)	-6(1)	28(2)	-5(2)
C(9)	.2871(2)	-.0293(3)	.5561(2)	64(2)	40(2)	70(2)	6(2)	39(2)	16(2)
C(10)	.3538(2)	.0155(3)	.6141(2)	64(2)	52(2)	57(2)	12(2)	30(2)	18(2)
C(11)	.3819(2)	.1138(3)	.5831(2)	46(2)	54(2)	44(2)	5(1)	18(1)	5(2)
C(12)	.2598(1)	.2782(2)	.3107(2)	35(1)	42(2)	36(2)	0(1)	16(1)	-1(1)
C(13)	.2174(2)	.3319(3)	.2257(2)	43(2)	57(2)	48(2)	-3(2)	12(1)	14(2)
C(14)	.1500(2)	.2879(3)	.1689(2)	53(2)	86(3)	46(2)	-4(2)	-2(2)	12(2)
C(15)	.1232(2)	.1885(3)	.1980(2)	50(2)	83(3)	55(2)	-22(2)	-2(2)	-3(2)
C(16)	.1634(2)	.1354(3)	.2831(2)	48(2)	55(2)	53(2)	-17(1)	10(2)	-3(2)
C(17)	.2330(1)	.1774(2)	.3417(2)	36(2)	37(2)	38(2)	-7(1)	17(1)	-6(1)
O(1)	.4876(1)	.3084(2)	-.0398(1)	32(1)	78(1)	43(1)	11(1)	9(1)	-2(1)
O(2)	.0524(1)	.9189(1)	.1621(1)	40(1)	30(1)	63(1)	7(1)	22(1)	1(1)
O(3)	.0582(1)	.9798(2)	.4387(2)	54(1)	79(2)	91(2)	-38(1)	40(1)	-43(1)
Cl(1)	.4682(1)	.1076(1)	.3968(1)	84(1)	43(1)	86(1)	26(1)	55(1)	17(1)
Cl(2)	.3878(1)	.2684(1)	.2068(1)	54(1)	68(1)	36(1)	-5(1)	19(1)	-11(1)

	x	y	z	U		x	y	z	U
H(1)	.326(1)	.407(2)	.381(1)	26(6)	H(6)	.429(1)	.145(1)	.624(2)	43(7)
H(2)	.399(1)	.315(2)	.517(1)	22(6)	H(7)	.238(1)	.398(2)	.211(2)	38(7)
H(3)	.205(1)	-.004(2)	.433(2)	32(6)	H(8)	.124(2)	.320(2)	.113(2)	62(8)
H(4)	.264(2)	-.095(2)	.572(2)	58(8)	H(9)	.079(2)	.156(3)	.161(2)	77(10)
H(5)	.381(2)	-.020(2)	.680(2)	63(9)	H(10)	.142(2)	.068(3)	.300(2)	66(10)

C118/79, Tab. 1

Die abschließende Übereinstimmung zwischen beobachteten und gemessenen Strukturparametern ergab $R(F) = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.035$ und $R_w(F) = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.042$.

Die Molekülstruktur und die Numerierung der Atome ist in Abb. 1 angegeben, die Strukturparameter sind in Tab. 1, die Abstände und Winkel in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in **3** (in Klammern Standardabweichung)

C(1)-C(2)	153,2(3)	C(6)-C(7)	138,5(3)	C(2)-C(1)-C(5)	90,1(2)	C(5)-C(6)-C(7)	121,4(2)
C(1)-C(5)	155,7(4)	C(6)-C(11)	138,5(3)	C(2)-C(1)-C(1)	119,0(2)	C(5)-C(6)-C(11)	117,6(2)
C(1)-C(1)	174,4(3)	C(7)-C(8)	141,0(4)	C(2)-C(1)-O(1)	104,8(2)	C(7)-C(6)-C(11)	121,0(2)
C(1)-O(1)	141,8(3)	C(7)-C(17)	148,4(3)	C(5)-C(1)-C(1)	118,1(2)	C(6)-C(7)-C(8)	117,2(2)
C(2)-C(4)	155,3(4)	C(8)-C(9)	137,6(4)	C(5)-C(1)-O(1)	114,6(2)	C(6)-C(7)-C(17)	121,3(2)
C(2)-C(1)	173,9(3)	C(9)-C(10)	136,7(4)	C(1)-C(1)-O(1)	108,9(2)	C(8)-C(7)-C(17)	121,5(2)
C(2)-O(2)	142,6(3)	C(10)-C(11)	139,1(5)	C(1)-C(2)-C(4)	90,6(2)	C(7)-C(8)-C(9)	121,2(2)
C(3)-O(1)	135,0(4)	C(12)-C(13)	138,1(4)	C(1)-C(2)-C(1)	120,6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120,9(3)
C(3)-O(2)	133,4(3)	C(12)-C(17)	140,5(4)	C(1)-C(2)-O(2)	102,8(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118,9(3)
C(3)-O(3)	118,9(4)	C(13)-C(14)	136,7(4)	C(4)-C(2)-C(1)	119,7(2)	C(6)-C(11)-C(10)	120,7(2)
C(4)-C(5)	155,4(3)	C(14)-C(15)	137,9(5)	C(4)-C(2)-O(2)	113,1(2)	C(4)-C(12)-C(13)	118,5(2)
C(4)-C(12)	149,9(3)	C(15)-C(16)	136,7(4)	C(1)-C(2)-O(2)	108,2(2)	C(4)-C(12)-C(17)	121,5(2)
C(5)-C(6)	150,2(4)	C(16)-C(17)	139,7(4)	O(1)-C(3)-O(2)	111,3(2)	C(13)-C(12)-C(17)	119,9(2)
(C-H) _{Mittel}	0,93(2)			O(1)-C(3)-O(3)	124,1(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121,5(3)
				O(2)-C(3)-O(3)	124,6(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119,2(3)
				C(2)-C(4)-C(5)	89,4(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120,2(3)
				C(2)-C(4)-C(12)	117,0(2)	C(15)-C(16)-C(17)	121,8(3)
				C(5)-C(4)-C(12)	116,7(2)	C(7)-C(17)-C(12)	121,1(2)
				C(1)-C(5)-C(4)	89,6(2)	C(7)-C(17)-C(16)	121,6(3)
				C(1)-C(5)-C(6)	117,0(2)	C(12)-C(17)-C(16)	117,3(2)
				C(4)-C(5)-C(6)	117,7(2)	C(3)-O(1)-C(1)	109,6(2)
				(C-C-H) _{Mittel}	119,6	C(3)-O(2)-C(2)	111,0(2)

[C118/79, Tab. 2]

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse beweist die *exo*-Konfiguration des Photoaddukts (**3**). Die Abstände und Winkel im Phenanthreneil entsprechen den Werten, die für aromatische Kohlenwasserstoffe erwartet werden, wobei die etwas kurzen Bindungen von 136–137 pm auf die hohe thermische Bewegung dieses Molekülteils zurückzuführen sind. Verglichen mit Abständen und Winkeln in unsubstituiertem Phenanthren¹⁰ fällt neben der Verlängerung der 9,10-Bindung zwischen C(4) und C(5) (von 135,2 auf 155,4 pm), auch eine Verlängerung der beiden angrenzenden Bindungen auf (142,6 und 146,5 pm in Phenanthren und 149,9 und 150,2 pm im Addukt). Damit steht auch die Verkleinerung der Bindungswinkel im Ring von 120,8° auf 117,3° in Zusammenhang. Die anderen Teile des Phenanthrenmoleküls bleiben von der Addition des Dichlorvinylencarbonats unbeeinflusst. Die Bindungslängen im Vierring (durchschnittliche Länge 154,9 pm) sind gegenüber denen in Tetracyclobutan¹¹ (157,2 pm) wesentlich verkürzt, während die Bindungswinkel nicht mehr als 0,6° von 90° abweichen.

Hydrolyse und Ammonolysereaktion von **3**

Das bisher unbekanntes Photoaddukt **3** stellt ein maskiertes α -Diketon dar. Bei der Hydrolyse mit Aceton/Wasser konnte jedoch in keinem Fall das α -Diketon **5** isoliert werden, es ließ sich aber in Form von Monohydraten und als Chinoxalin abfangen. Ohne Zugabe von Abfangreagenzien geht **5** unter Ringverengung im Sinne einer Benzilsäure-Umlagerung in die α -Hydroxycyclopropan-carbonsäure **6** über. Dieser Reaktionsverlauf ist für 1,2-Cyclobutandion bekannt^{12, 13}. Das Produkt **6** läßt sich mit etherischer Diazomethanlösung in den entsprechenden Methylester **7** überführen.

Bei der Umsetzung von **3** mit flüssigem Ammoniak erhält man ein α -Hydroxycyclopropancarboxamid **8**. Durch spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes gelang es, anhand der scharfen OH-Bande bei 3480 und einer markanten CN-Bande bei 2168 cm^{-1} ein α -Hydroxycyclopropancarbonitril (**10**) als Zwischenprodukt nachzuweisen. Das Auftreten dieser Zwischenstufe weist darauf hin, daß zunächst ein Monoimin **9** entsteht, aus dem sich durch eine Heterobenzilsäure-Umlagerung **10** bildet.

10 geht unter Addition von 1 Molekül Wasser in das stabile α -Hydroxycyclopropancarboxamid **8** über.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden. H. Sch. dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrograph 337, Perkin-Elmer. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte A 60 bzw. HA 100 von Varian Associates, interner Standard TMS, δ -Skala. — Lichtquelle: Labortauchlampe TQ 150, Original Hanau Quarzlampen GmbH. — CHN-Analysen: Modell 1104, Carlo Erba.

8c,11a-Dichlor-8b,8c,11a,11b-tetrahydro-exo-phenanthro[9,10';3,4]cyclobuta[1,2-d][1,3]dioxol-10-on (3): 5.34 g (30 mmol) Phenanthren, 4.65 g (30 mmol) Dichlorvinylencarbonat (**2**) und 3.60 g (30 mmol) Acetophenon werden in 600 ml absol. n-Hexan unter Stickstoffatmosphäre 50 h mit einer Labortauchlampe bestrahlt. Ein Teil des Photoadduktes **3** fällt aus, der Rest wird durch Einengen der Reaktionslösung erhalten. Aus Benzol erhält man 1.5 g (65%, bezogen auf umgesetztes Dichlorvinylencarbonat) farblose Tafeln, Schmp. 229°C . — IR: $3070\text{--}3010$ (CH), 2950 (CH), 1850 u. 1820 (CO) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$): $\delta = 4.66$ (2H/s), 7.04 bis 7.42 (6H/m), 7.84–7.98 (2H/m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (333.2) Ber. C 61.29 H 3.03 Gef. C 61.22 H 3.02

1-Hydroxy-1a,9b-dihydro-1H-cyclopropa[1]phenanthren-1-carbonsäure (6): 0.50 g (1.5 mmol) **3** werden in 20 ml Aceton/10 ml Wasser gelöst; nach 4 d bei Raumtemp. beträgt der pH-Wert der Lösung 1. Beim Einengen fällt **6** voluminös aus. Aus Aceton/Tetrachlormethan farblose Nadeln, 265 mg (70%), Schmp. $188\text{--}190^\circ\text{C}$. — IR: 3410 (OH), $3150\text{--}2450$ (OH), 1695 (OH) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, DMSO): $\delta = 3.89$ (1H/d, $J = 8$ Hz), 4.98 (1H/d, $J = 8$ Hz), 5.53 (br 1H/austauschbar), 7.20–7.58 (6H/m), 7.80–8.05 (2H/m), 12.40 (br. 1H/austauschbar).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (252.3) Ber. C 76.18 H 4.80 Gef. C 75.96 H 4.67

1-Hydroxy-1a,9b-dihydro-1H-cyclopropa[1]phenanthren-1-carbonsäure-methylester (7): Die Lösung von 300 mg (1.19 mmol) **6** in 40 ml Methanol wird bei Raumtemp. tropfenweise unter Rühren mit etherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Beim vorsichtigen Abrotieren des Lösungsmittels erhält man einen farblosen, klebrigen Rückstand, der sich beim Kochen in absol. n-Hexan unter Zusatz von wenig Methylenchlorid auflöst. Beim Stehenlassen fallen farblose, igelförmige Nadelbüschel aus. Ausb. 240 mg (76%), Schmp. 86°C . — IR: 3395 (OH), $3070\text{--}3035$ (CH), 2950 (CH), 2850 (OCH_3), 1725 (CO) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.58$ (3H/s), 3.93 (1H/d, $J = 8$ Hz), 5.06 (1H/d, $J = 8$ Hz), 7.08–7.50 (6H/m), 7.60–7.74 (2H/m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.10 H 5.46

1-Hydroxy-1a,9b-dihydro-1H-cyclopropa[1]phenanthren-1-carboxamid (8): Zu 35 ml flüssigem Ammoniak (-65°C) gibt man 200 mg (0.60 mmol) **3**. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird zur Entfernung des entstandenen Ammoniumchlorids mit Wasser gewaschen. Aus Essigsäure-ethylester

fallen farblose Kristalle aus. Ausb. 136 mg (90%), Schmp. 168°C (Zers.). — IR: 3480 (OH), 3330 und 3190 (NH), 3070–3035 (CH), 1650 (CO), 1580 (NH) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, DMSO): $\delta = 3.11$ (2H/s), 5.61 (1H/s/austauschbar), 7.05–7.50 (8H/m/2H austauschbar), 7.85–8.20 (2H/m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.22 N 5.57 Gef. C 76.38 H 5.08 N 5.87

2a,10b-Dihydro-2-(*p*- bzw. *o*-tolylhydrazono)cyclobuta[1]phenanthren-1(2H)-on: 2.5 g Tolyhydrazinsulfat werden in 60 ml Wasser gegeben. Es wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Das Filtrat macht man mit verd. Natronlauge alkalisch, extrahiert mehrfach mit Diethylether, trocknet die organ. Phase über Natriumsulfat und rotiert ein. Die Lösung des freien gelben kristallinen Tolyhydrazins in 35 ml absol. Methanol wird mit 0.50 g (1.5 mmol) **3** bei Raumtemp. versetzt und über Nacht gerührt. Das ausgefallene Monohydraton wird abgesaugt. Aus Essigsäure-ethylester gelbe Nadelbüschel.

p-Tolyhydrazon: Ausb. 233 mg (46%), Schmp. 215–216°C (Zers.). — IR: 3285 (NH), 3070 bis 3020 (CH), 1705 (CO), 1535 cm^{-1} (CN).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 N 8.28

p: Gef. C 81.47 H 5.13 N 8.31

o: Gef. C 81.60 H 5.26 N 8.45

o-Tolyhydrazon: Ausb. 220 mg (44%), Schmp. 213–214°C (Zers.). — IR: 3320 (NH), 3070 bis 3020 (CH), 1702 (CO), 1540 cm^{-1} (CN).

Chinoxalin von **3**: Die Lösung von 408 mg (3 mmol) 3,4-Dimethyl-*o*-phenylendiamin in 40 ml absol. Methanol wird mit 333 mg (1 mmol) **3** versetzt. Nach 2 h wird das Chinoxalin abgesaugt und mit absol. Methanol nachgewaschen. Ausb. 57 mg (17%), Schmp. 193–194°C. — IR: 3060–3020 (CH), 1620–1570 cm^{-1} (CN, CC). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28$ (6H/s), 5.21 (2H/s), 7.1–7.4 (6H, m), 7.5–7.9 (4H, m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (334.4) Ber. C 86.20 H 5.43 N 8.38 Gef. C 85.50 H 5.47 N 8.48

Literatur

- ¹⁾ D. Bryce-Smith und B. Vickery, Chem. and Ind. **1961**, 429.
- ²⁾ H. D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, Angew. Chem. **80**, 194 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 215 (1968).
- ³⁾ P. Lechtken und G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **754**, 1 (1971).
- ⁴⁾ H. D. Scharf, W. Pinske, M. H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. **105**, 554 (1972).
- ⁵⁾ H. D. Scharf und R. Klar, Tetradron **1971**, 517.
- ⁶⁾ H. D. Scharf, H. Leismann, W. Erb, H. W. Gaidetzka und J. Aretz, Pure Appl. Chem. **41**, 581 (1975).
- ⁷⁾ H. D. Scharf, Angew. Chem. **86**, 567 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 520 (1974).
- ⁸⁾ H. Bartl und W. Schuckmann, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. **4**, 126 (1966).
- ⁹⁾ J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Anmon, C. Dickinson und S. R. Hall, The X-RAY system. Version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland 1972.
- ¹⁰⁾ M. I. Kay, Y. Okaya und D. E. Cox, Acta Crystallogr. **B27**, 26 (1971).
- ¹¹⁾ M. Harel und F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr. **B31**, 162 (1975).
- ¹²⁾ H. G. Heine, Chem. Ber. **104**, 2869 (1971).
- ¹³⁾ I. M. Conia und J. M. Denis, Tetrahedron Lett. **1971**, 2845.