

Indole und Indolalkaloide, XIX¹⁾**Bildung eines substituierten Dioxolanons mit Orthoesterstruktur bei der Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol mit Oxalylchlorid und Ethanol***Hans-Joachim Brunk*^{2)a}, *Helmut Fritz*^{*a} und *Erich Hädicke*^bInstitut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, undAmmoniaklaboratorium der BASF AG^b,
D-6700 Ludwigshafen am Rhein

Eingegangen am 25. Oktober 1982

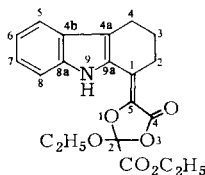
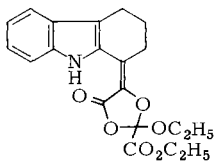
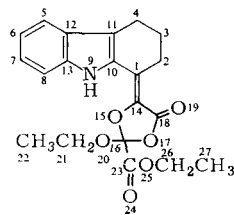
Durch Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol mit Oxalylchlorid und Nachbehandlung mit Ethanol läßt sich das Tetrahydrocarbazol-Derivat **1a** erhalten, das ein neuartiges Dioxolanon-System mit Orthoesterstruktur enthält. Formel **1a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Indoles and Indole Alkaloids, XIX¹⁾**Formation of a Substituted Dioxolanone Containing an Orthoester Structure on Treatment of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole with Oxalyl Chloride and Ethanol**

During the reaction of 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole with oxalyl chloride followed by treatment with ethanol the tetrahydrocarbazole derivative **1a** is formed, containing a novel dioxolanone system with orthoester structure. Formula **1a** was proved by X-ray analysis.

Tropft man eine Lösung von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol in Tetrahydrofuran unter Eiskühlung zu Oxalylchlorid, so erhält man nach Eindampfen ein rotbraunes Öl, das durch Einwirkung von Ethanol z. T. in eine gelbe, kristalline Substanz übergeht³⁾.

Aufgrund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten ist der erhaltenen Verbindung eine der beiden *Z/E*-isomeren Strukturen **1a** bzw. **1b** zuzuschreiben.

**1a****1b****1c**

Wegen der Neuartigkeit des ermittelten Dioxolanon-Systems und zur Klärung der *E/Z*-Isomerie hielten wir eine Röntgenstrukturanalyse für wünschenswert. Diese bestätigte die aus spektroskopischen Daten ermittelte Konstitution und das Vorliegen in der *Z*-Form **1a**.

Für die Diskussion der Spektren von (\pm)-2-Ethoxy-4-oxo-5-[(Z)-2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-1-yliden]-1,3-dioxolanon-2-carbonsäure-ethylester (**1a**) wird die in **1c** angegebene Numerierung verwendet.

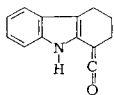
I. Spektroskopische Konstitutionsermittlung von **1a**

Aus dem *Massenspektrum* (Tab. 1) ergibt sich die Bruttoformel $C_{20}H_{21}NO_6$, die auch mit der Elementaranalyse in Übereinstimmung ist. Für die Konstitution **1** (**1a** bzw. **1b**) mit Substitution der Position 1 spricht insbesondere das Bruchstück bei $m/e = 197$ (Basispeak), dem wir die Struktur **A** (s. Tab. 1) zuordnen.

Tab. 1. Massenspektrum von **1a**^{a)}

m/e ^{b)}	Rel. Int. (%)	Bruttoformel	Diff. μ ^{c)}	Struktur
371.1355	5.3	$C_{20}H_{21}NO_6$	-1.4	M^+
343.1373	2.4	$C_{19}H_{21}NO_5$	-4.7	$[M - CO]^+$
326.1003	2.9	$C_{18}H_{16}NO_5$	-2.5	$[M - OC_2H_5]^+$
298.1040	2.3	$C_{17}H_{16}NO_4$	-3.9	$[M - CO_2C_2H_5]^+$
198.0886	18.3	$C_{13}H_{12}NO$	-3.3	$[A + H]^+$
197.0850	100.0	$C_{13}H_{11}NO$	0.9	A ^{d)}
196.0776	4.2	$C_{13}H_{10}NO$	1.4	$[A - H]^+$
170.0900	6.0	$C_{12}H_{12}N$	-7.0	$[B + H]^+$
169.0878	44.0	$C_{12}H_{11}N$	-1.4	$[A - CO]^+ = B^+$
168.0783	30.9	$C_{12}H_{10}N$	-3.0	$[B - H]^+$
167.0697	8.5	$C_{12}H_9N$	-3.8	$[Carbazol]^+ = C^+$
83.5431	2.7	$C_{12}H_9N$	6.4	C^{++}
45.0625	2.0	C_2H_5O	28.5	

^{a)} Temp. der Ionenquelle 200°C, Tiegeltemp. 130°C, Elektronenenergie 100 eV. – ^{b)} Die Tabelle enthält nur Peaks, deren rel. Int. $\geq 2\%$ ist. – ^{c)} Differenz $\mu = 10^3 \times (\text{Masse gef.} - \text{Masse ber.})$. – ^{d)} **A** =



Das *UV-Spektrum* (0.757 mg/100 ml 96proz. Ethanol) weist folgende Extrema auf: $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 263 (3.63)$ und $367 (4.04)$ sowie $\lambda_{\min} (\lg \epsilon) = 245 (3.50)$ und $298 \text{ nm} (3.20)$. Die langwellige Absorption bei 367 nm zeigt, daß ein höher konjugiertes Molekül vorliegt.

Im *IR-Spektrum* (KBr) sind für die Konstitution **1** besonders folgende Banden relevant: 3450 (NH), 1775 (C=O, 5-Ring-Lacton), 1760 (C=O, Ester), 1630 (C=C, konj.), 1000–1300 (mehrere intensive C–O-Absorptionen) und 740 cm^{-1} (*o*-disubst. Benzolkern).

Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 2) läßt sich auf der Basis von **1** lückenlos interpretieren. Insbesondere wird die Anwesenheit eines Chiralitätszentrums durch das Vorliegen eines ABX_3 -Systems für die Ethoxyprotonen der Estergruppe und eines 6-Spin-Systems für die Protonen der Positionen 2, 3 und 4 bestätigt. Daß die Ethoxy-Protonen der Orthoesterfunktion nicht ebenfalls als ABX_3 -, sondern nur als A_2X_3 -System erscheinen, obwohl sie noch näher am Chiralitätszentrum liegen, erscheint uns besonders erwähnenswert.

Tab. 2. 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **1a**^{a)}

Position	Spinsystem bzw. Multiplizität ^{b)}	δ-Wert ^{c)} (ppm)	Kopplungskonstanten (Hz) ^{c)}		
NH	„s“ (breit)	8.95			
Aromaten-H	5-Spin-System				
5-H	„d“	7.58	$J_{5,6} = 8.0$	$J_{5,7} = 1.0$	
			$J_{5,8} = 1.0$	$J_{5,9} = 1.0$	
6-H	„t“	7.12	$J_{6,7} = 7.0$	$J_{6,8} = 1.0$	
7-H	„t“	7.28	$J_{7,8} = 8.2$		
8-H	„d“	7.41			
OCH ₂ CH ₃ (Ester)	ABX ₃ ^{d)}				
H _A	„q“	4.36	$J_{AB} = -10.8$		
H _B	„q“	4.34	$J_{AX} = J_{BX} = 7.1$		
CH ₃	t	1.34 ^{e)}			
OCH ₂ CH ₃ (Orthoester)	A ₂ X ₃				
CH ₂		3.88	$J_{AX} = 7.1$		
CH ₃		1.36 ^{e)}			
Aliphaten-H	6-Spin-System ^{d)}				
2-H (A)	m (14 Linien aufgelöst)	3.16 3.00	$J_{AB} = -16.4$	$J_{AX} = 5.6$ $J_{BX} = 7.1$	$J_{AY} = 6.8$ $J_{BY} = 5.6$
2-H (B)		(2.01)			
3-H (X)	„quin“	(2.00)	$J_{XY} = (-13.7)$		
3-H (Y)		(2.91)			
4-H (C)	„t“	(2.90)	$J_{CD} = (-16.5)$	$J_{CX} = (5.8)$ $J_{DX} = (6.3)$	$J_{CY} = (6.3)$ $J_{DY} = (5.8)$

^{a)} Int. Standard TMS; Lösungsmittel CDCl₃; Meßtemp. ca. 30 °C. – ^{b)} Multiplizitätsangaben in Anführungszeichen beziehen sich auf die im Spektrum sichtbare Linienzahl bei einer Auflösung von 0.5 Hz und einem Abszissenmaßstab von 50 Hz cm⁻¹. – ^{c)} Die in Klammern stehenden δ- und *J*-Werte wurden durch Simulation ermittelt, die übrigen durch Auswerten der Signalpositionen bei einer Auflösung von 0.25 Hz. – ^{d)} Die δ- und *J*-Werte des ABX₃- und des 6-Spin-Systems wurden durch Spektrensimulation bestätigt. – ^{e)} Zuordnung durch Spinentkopplung.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Spektrum von **1a**^{a)}

δ-Wert ^{b)} (ppm)	Rel. Int. ^{b)} (%)	Position	δ-Wert ^{b)} (ppm)	Rel. Int. ^{b)} (%)	Position
163.0 (s)	20.1	23	111.7 (s/d)	70.5	16/8
160.5 (s)	17.5	18	78.7	17.9	
137.8 (s)	32.4	13	77.3	15.8	
128.6 (s)	28.7	10	75.9	14.6	
127.3 (s)	26.3	14	63.5 (t)	43.0	26
126.1 (s)	30.7	12	59.7 (t)	44.4	21
125.0 (d)	38.0	6	23.3 (t/t)	95.3	2/4
121.2 (s)	40.3	1	21.4 (t)	40.0	3
119.9 (s/d)	100.0	11/5	14.7 (q)	46.3	27
119.4 (d)	35.5	7	13.9 (q)	40.7	22

^{a)} Int. Standard TMS; Lösungsmittel CDCl₃. – ^{b)} Aus ¹H-breitbandenkoppeltem Spektrum, Multiplizitäten aus ¹H-off-resonanz-entkoppeltem Spektrum.

Mit den Ergebnissen der ¹³C-NMR-Spektroskopie (Tab. 3) konnte die Konstitution **1** weiter gesichert werden. Man findet vier aromatische CH-Gruppen, die drei aliphatischen CH₂-C-Atome von **1** sind nur in zwei Signale aufgelöst. Die beiden OCH₂- und

CH₃-C-Atome sowie die beiden Carbonyl-C-Atome zeigen ihre Resonanzen bei den erwarteten δ -Werten. Aliphatische quartäre C-Atome absorbieren normalerweise im Bereich 35 – 60 ppm. Das drei Sauerstoffatome tragende C-Atom eines Orthoesters wird durch die induktive Wirkung der drei O-Alkylgruppen stark entschirmt, so daß das Signal erst bei ca. 115 ppm (Orthoessigsäure-trimethylester: $\delta = 115.0^{4)}$ erscheint. Das C-Atom unseres Orthoesters, das noch weiterer Beeinflussung durch die Acylierung eines Sauerstoffatoms und die Anwesenheit einer Ethoxycarbonylgruppe ausgesetzt ist, absorbiert bei 111.7.

II. Röntgenstrukturanalysen von 1a*) 5)

Durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln entstehen unterschiedliche Kristallmodifikationen. Aus Cyclohexan/Benzol kristallisiert 1a triklin (α -Modifikation); aus Aceton/Wasser (auch aus Acetonitril/Wasser) entsteht eine monokline β -Modifikation. Wir führten Röntgenstrukturanalysen von beiden Modifikationen durch. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen den Aufbau der beiden Modifikationen. Die gemittelten Bindungsabstände und -winkel beider Modifikationen sind in der Tab. 4 angegeben. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet.

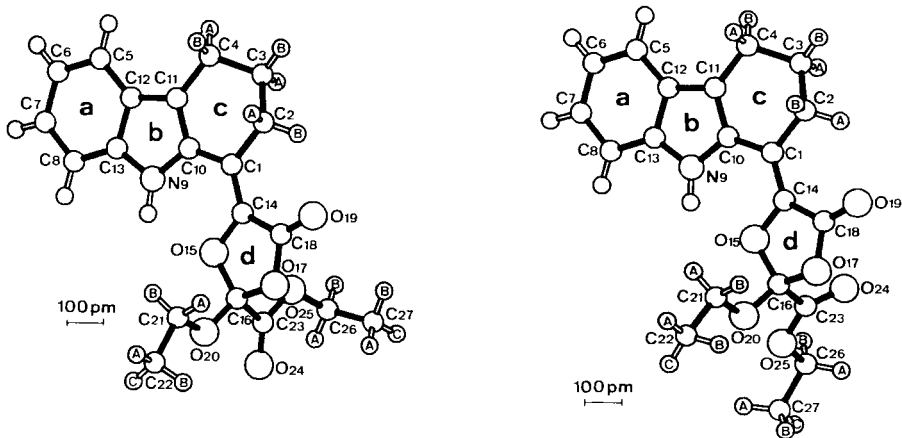


Abb. 1 (links). Struktur der α -Modifikation von 1a

Abb. 2 (rechts). Struktur der β -Modifikation von 1a

Bei der β -Modifikation ist das Atom C(3) fehlgeordnet. Es wurde in C(3) und C(3') aufgespalten (Abstand C(3) – C(3') 100(1) pm). Das Atom C(3) liegt 48 pm unter der besten Ebene durch die Ringe a + b, C(3') 52 pm darüber. Die Wasserstoffatome an C(2), C(3) und C(4) sind ebenfalls fehlgeordnet.

Die Bindungsabstände und -winkel beider Modifikationen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein und haben normale Werte. Alle Atome der Ringe a, b, c und d sind außer C(3) (bzw. C(3')) fast koplanar. Dies zeigen die besten Ebenen durch die Atome der einzelnen Ringe und ihre Interplanarwinkel (Tab. 5 und 6).

*) E. Hädicke.

Tab. 4. Gemittelte Bindungsabstände und -winkel der Nichtwasserstoffatome von **1a**

Bindungsabstände (pm)			
C(1)-C(2)	150.8(6)	C(1)-C(10)	144.0(4)
C(1)-C(14)	134.1(5)	C(2)-C(3)	150.1(7)
C(3)-C(4)	150.2(6)	C(4)-C(11)	149.4(5)
C(5)-C(6)	136.6(6)	C(5)-C(12)	140.3(5)
C(6)-C(7)	138.8(7)	C(7)-C(8)	138.0(5)
C(8)-C(13)	139.0(5)	C(10)-C(11)	137.6(5)
C(10)-N(9)	138.7(4)	C(11)-C(12)	141.6(5)
C(12)-C(13)	140.9(5)	C(13)-N(9)	137.2(4)
C(14)-C(18)	145.4(4)	C(14)-O(15)	139.0(4)
C(16)-C(23)	152.6(6)	C(16)-O(15)	142.4(4)
C(16)-O(17)	142.3(4)	C(16)-O(20)	134.9(4)
C(18)-O(17)	137.3(4)	C(18)-O(19)	120.0(4)
C(21)-C(22)	145.5(6)	C(21)-O(20)	145.1(4)
C(23)-O(24)	119.1(5)	C(23)-O(25)	130.8(5)
C(26)-C(27)	146.9(6)	C(26)-O(25)	146.7(5)
Bindungswinkel (Grad)			
C(2)-C(1)-C(10)	114.7(4)	C(2)-C(1)-C(14)	121.3(4)
C(10)-C(1)-C(14)	124.1(3)	C(1)-C(2)-C(3)	114.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	114.0(4)	C(3)-C(4)-C(11)	110.6(4)
C(6)-C(5)-C(12)	119.0(4)	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.9(4)	C(7)-C(8)-C(13)	117.0(4)
C(1)-C(10)-C(11)	124.2(3)	C(1)-C(10)-N(9)	126.8(3)
C(11)-C(10)-N(9)	109.0(3)	C(4)-C(11)-C(10)	122.2(4)
C(4)-C(11)-C(12)	130.6(3)	C(10)-C(11)-C(12)	107.3(3)
C(5)-C(12)-C(11)	134.2(3)	C(5)-C(12)-C(13)	118.8(4)
C(11)-C(12)-C(13)	107.2(3)	C(8)-C(13)-C(12)	122.2(4)
C(8)-C(13)-N(9)	129.8(4)	C(12)-C(13)-N(9)	108.0(3)
C(1)-C(14)-C(18)	130.1(3)	C(1)-C(14)-O(15)	122.5(3)
C(18)-C(14)-O(15)	107.3(3)	C(23)-C(16)-O(15)	109.7(3)
C(23)-C(16)-O(17)	107.1(3)	C(23)-C(16)-O(20)	109.4(3)
O(15)-C(16)-O(17)	105.9(3)	O(15)-C(16)-O(20)	112.2(3)
O(17)-C(16)-O(20)	112.5(3)	C(14)-C(18)-O(17)	107.1(3)
C(14)-C(18)-O(19)	132.1(3)	O(17)-C(18)-O(19)	120.9(4)
C(22)-C(21)-O(20)	108.9(4)	C(16)-C(23)-O(24)	122.2(4)
C(16)-C(23)-O(25)	112.3(3)	O(24)-C(23)-O(25)	125.6(4)
C(27)-C(26)-O(25)	108.5(4)	C(14)-O(15)-C(16)	108.8(3)
C(16)-O(17)-C(18)	109.8(3)	C(16)-O(20)-C(21)	115.4(3)
C(23)-O(25)-C(26)	116.2(3)	C(10)-N(9)-C(13)	108.6(3)

Tab. 5. Beste Ebenen durch die Ringe a + b und d der α -Modifikation von **1a**

- a) Abstand der Atome von den entsprechenden Ebenen (pm)
- Die Atome in Klammern wurden nicht zur Berechnung der Ebenen verwendet.
- I) Ebene durch die Atome der Ringe a + b
- | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|---------|
| C(5) | -1.11 | C(6) | 0.20 | {C(1) | -6.55} | {C(2) | -11.79} |
| C(7) | 1.37 | C(8) | -0.14 | {C(3) | 58.82} | {C(4) | 5.57} |
| N(9) | 0.08 | C(10) | -0.01 | | | | |
| C(11) | 1.55 | C(12) | -0.56 | | | | |
| C(13) | -1.37 | | | | | | |
- II) Ebene durch die Atome des Rings d
- | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| C(14) | 2.52 | O(15) | -5.59 | {O(19) | 2.64} |
| C(16) | 6.46 | O(17) | -5.04 | | |
| C(18) | 1.65 | | | | |
- b) Gleichungen der Ebenen (X, Y, Z in pm)
- I) $0.8540 X - 0.4024 Y + 0.3296 Z = 184.10$
- II) $0.8925 X - 0.2734 Y + 0.3587 Z = 213.23$
- c) Winkel zwischen Ebene I und II: 7.9 Grad

Tab. 6. Beste Ebenen durch die Ringe a + b und d der β -Modifikation von **1a**

a) Abstand der Atome von den entsprechenden Ebenen (pm)

I) Ebene durch die Atome der Ringe a + b

C(5)	0.40	C(6)	-0.42	{C(1)	7.23}	{C(2)	11.80}
C(7)	0.01	C(8)	-0.06	{C(3)	-47.99}	{C(3')}	51.66}
N(9)	-0.35	C(10)	0.29	{C(4)	-0.83}		
C(11)	-0.53	C(12)	0.22				
C(13)	0.44						

II) Ebene durch die Atome des Rings d

C(14)	-1.30	O(15)	4.72	{O(19)	-6.53}
C(16)	-6.39	O(17)	5.80		
C(18)	-2.82				

b) Gleichungen der Ebenen (X, Y, Z in pm)

I) $0.9446 X + 0.2931 Y + 0.1480 Z = 467.17$

II) $0.9501 X + 0.1742 Y + 0.2589 Z = 377.26$

c) Winkel zwischen Ebene I und II: 9.3 Grad

Die beiden Modifikationen α und β unterscheiden sich durch die unterschiedliche Anordnung der beiden Seitenketten am Dioxolanonring. Vor allem die Carbonsäureethylestergruppe hat eine unterschiedliche Konformation in beiden Modifikationen. Nur bei der α -Modifikation kann sich zwischen dem Carbonylsauerstoffatom O(24) dieser Kette und N(9^b) eines Nachbarmoleküls ($I: -x, -y, 1-z$) eine lange Wasserstoffbrückenbindung (O(24) \cdots N(9^b) 300 pm, O(24) \cdots H(9^b) - N(9^b) 141.4°) im Kristall ausbilden. Die intermolekularen Abstände sind sonst alle größer als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Herrn Dr. G. Zimmermann danken wir für seine Unterstützung bei der Ermittlung der NMR-Daten, Frau H. Pradella vom Beilstein-Institut Frankfurt am Main gilt unser Dank für ihre Beratung bei der Nomenklaturfrage.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 270. - ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90. - IR-Gerät: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521. - UV-Gerät: Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Spektrometer 124. - Massenspektrometer: Finnigan-MAT, Typ 212.

(\pm)-2-Ethoxy-4-oxo-5-[(Z)-2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-1-yliden]-1,3-dioxolan-2-carbonsäure-ethylester (**1a**): Die Lösung von 10 g 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (58.5 mmol) in 150 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung langsam (ca. 1 Tropfen/s) in 50 ml Oxalylchlorid getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man unter Eiskühlung 50 ml Ethanol zu. Mehrmaliges Eindampfen (Rotationsverdampfer) bei 30°C und Wiederaufnehmen in Ethanol führt zu einer zunehmenden Verfestigung des nach dem ersten Eindampfen zunächst zurückbleibenden rotbraunen Öls. Man versetzt schließlich den Rückstand mit 20 ml Ethanol, rührt gründlich durch, saugt die feste Substanz ab und erhält 2.6 g **1a** als Rohprodukt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in wenig Essigester aufgenommen und an einer Säule (140 \times 3.5 cm, Kieselgel zur Säulenchromatographie, 0.063–0.2 mm, 70–230 mesh, Fa. Woelm) mit Essigester als Fließmittel chromatographiert. Aus der ersten die Säule verlassenden braunen Zone (DC-Kontrolle) lassen sich durch Auflösung des nach Abdampfen des Fließmittels zurückbleibenden rotbraunen Öls in wenig Ethanol und zweitägiges Aufbe-

wahren im Kühlschrank weitere 1.2 g **1a** gewinnen. Die vereinigten Rohprodukte werden zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 2.8 g (13%) gelbe Nadeln, Schmp. 145 °C (unkorr.). $R_F = 0.65$ (Essigester, DC-Fertigplatten Sil G-25 UV₂₅₄, Fa. Macherey-Nagel), gelber Fleck (Eigenfarbe), im UV-Licht bei 366 nm: gelber Fleck mit hellblau fluoreszierendem Rand.

$C_{20}H_{21}NO_6$ (371.4) Ber. C 64.67 H 5.71 N 3.77 Gef. C 64.72 H 5.69 N 3.86

Röntgenstrukturanalysen der α - und β -Modifikation von **1a**

Charakteristische Daten der beiden Modifikationen enthält Tab. 7. Die Reflexintensitäten wurden bei 22 °C mit einem Syntex-P2₁-Einkristalldiffraktometer im Bereich $0 \leq \Theta \leq 115^\circ$ mit $\Theta/2\Theta$ -Abtastungen (Scanbreite 3.2°, Scangeschwindigkeit 4–30° min⁻¹) und Cu-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessen. Das Reflexprofil wurde nach dem *Lehmann-Larson*-Algorithmus⁶ mit einem Programm von *D. Schwarzenbach* analysiert. Eine Lorentzpolarisationskorrektur wurde ausgeführt, aber keine Absorptionskorrektur. Alle Auswertungen wurden mit dem Kleinrechner ECLIPSE S/200 und dem Programmsystem SHELXTL⁷ durchgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurden über direkte Methoden, die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Bei der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung wurden 442 bzw. 280 sehr schwache Reflexe ($I \leq 2\sigma_I$) und bei der β -Modifikation zusätzlich ein schwacher falsch gemessener Reflex (1,3,0) nicht berücksichtigt.

Tab. 7. Kristall-Daten der Modifikationen α und β von **1a**

Modifikation umkristallisiert aus	α Cyclohexan und Benzol	β Wasser und Aceton
Größe des Kristalls [mm]	0.25 × 0.14 × 0.25	0.50 × 0.30 × 0.45
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [pm]	881.9 (2)	801.3 (3)
<i>b</i> [pm]	1035.9 (2)	1055.1 (7)
<i>c</i> [pm]	1150.3 (2)	2298.2 (9)
α [Grad]	111.09 (2)	90.0
β [Grad]	104.77 (2)	104.71 (3)
γ [Grad]	92.33 (2)	90.0
<i>V</i> [pm ³ 10 ⁹]	0.938	1.879
<i>d</i> [gcm ⁻³]	1.315	1.313
<i>Z</i>	2	4
μ [cm ⁻¹]	7.72	7.71
<i>F</i> (000)	392	784
Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	2389	2407

Die Fehlordnung der β -Modifikation bei C(3) wurde durch die Aufspaltung in C(3) und C(3') mit Besetzungsdichten von 0.687 (5) bzw. 0.313, gleichem isotropen Temperaturfaktor, gleichem Abstand von C(3) und C(3') an C(2) und C(4) von 148.5 (4) pm und der Aufspaltung der Wasserstoffatome an C(2), C(3) und C(4) mit entsprechenden Besetzungsdichten berücksichtigt.

Die Wasserstoffatome erhielten Temperaturfaktoren aus den entsprechenden Äquivalenten der C-Atome (CH 1.1 × $U_{\text{äquiv}}$; CH₂ 1.2 × $U_{\text{äquiv}}$; CH₃ 1.3 × $U_{\text{äquiv}}$) und wurden nach einer normalen Verfeinerung mit idealer Geometrie an die entsprechenden Kohlenstoffatome in einem C–H-Abstand von 96 pm fixiert und mit ihnen verschoben. Alle anderen Atome erhielten aniso-

trope Temperaturfaktoren. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 8 angegeben. Die Verfeinerung konvergierte und wurde bei einer maximalen Verschiebung/Standardabweichung von 0.02 bzw. 0.06 beendet. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur Maxima $\leq 0.29 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ bzw. $\leq 0.12 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Für die α -Modifikation beträgt der ungewichtete R -Faktor 0.037, der gewichtete R -Faktor 0.040 ($R_w = \Sigma w^{1/2} \Delta / \Sigma w^{1/2} |F_o|$) mit $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + g F_o^2)$ für $g = 0.00018$, wobei σ_{F_o} aus der Zählstatistik berechnet wurde. Für die β -Modifikation tragen die entsprechenden Werte $R = 0.052$ und $R_w = 0.058$ für $g = 0.00002$. Durch die Gewichtung ließen sich gleichverteilte Varianzen bezüglich $\sin \Theta$ und den Beträgen von F_o erreichen. Die Streufaktoren stammen von Cromer und Mann⁸⁾.

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1a**

α -Modifikation von 1a				β -Modifikation von 1a					
	x/a	y/b	z/c	U		x/a	y/b	z/c	U
C(1)	2450(2)	2205(2)	3158(2)	43(1)	C(1)	2734(3)	8407(2)	663(1)	57(1)
C(2)	3328(3)	3336(2)	2933(2)	57(1)	C(2)	2163(4)	9718(3)	783(2)	86(2)
C(3)	4399(3)	2777(3)	2073(2)	66(1)	C(3)	1077(6)	9768(5)	1221(2)	84(1)
C(4)	3506(3)	1641(2)	776(2)	62(1)	C(3')	2266(16)	10086(7)	1408(3)	84(1)
C(5)	1953(3)	-1713(3)	-1074(2)	66(1)	C(4)	1772(4)	9084(3)	1795(1)	86(1)
C(6)	1248(3)	-3072(3)	-1579(2)	78(1)	C(5)	2571(4)	6403(4)	2620(1)	84(1)
C(7)	499(3)	-3597(3)	-881(3)	78(1)	C(6)	2980(5)	5207(4)	2838(1)	93(2)
C(8)	417(3)	-2770(2)	346(2)	66(1)	C(7)	3552(4)	4292(4)	2503(2)	88(1)
C(10)	2118(2)	854(2)	2115(2)	44(1)	C(8)	3720(4)	4535(3)	1932(1)	74(1)
C(11)	2546(2)	572(2)	991(2)	48(1)	C(10)	2798(3)	7509(3)	1142(1)	54(1)
C(12)	1921(2)	-840(2)	176(2)	51(1)	C(11)	2400(3)	7798(3)	1676(1)	63(1)
C(13)	1136(2)	-1389(2)	857(2)	51(1)	C(12)	2718(3)	6699(3)	2041(1)	63(1)
C(14)	1983(2)	2487(2)	4233(2)	43(1)	C(13)	3300(3)	5752(3)	1707(1)	58(1)
C(16)	942(3)	2084(2)	5722(2)	51(1)	C(14)	3180(3)	8134(2)	152(1)	54(1)
C(18)	2101(3)	3816(2)	5292(2)	53(1)	C(16)	4038(3)	6941(2)	-550(1)	57(1)
C(21)	-1800(3)	2160(3)	4906(2)	78(1)	C(18)	3363(3)	8958(3)	-337(1)	62(1)
C(22)	-3251(3)	2010(4)	5291(3)	107(2)	C(21)	7044(4)	6912(3)	-126(2)	98(2)
C(23)	2073(3)	1639(2)	6713(2)	55(1)	C(22)	8601(5)	6375(5)	-219(2)	155(3)
C(26)	4798(3)	1791(3)	7752(2)	85(2)	C(23)	2536(4)	6288(3)	-986(1)	63(1)
C(27)	5270(4)	3205(3)	8787(3)	112(2)	C(26)	1436(4)	4478(3)	-1546(2)	96(2)
O(15)	1163(2)	1479(1)	4468(1)	49(1)	C(27)	2129(5)	3324(4)	-1747(2)	130(2)
O(17)	1372(2)	3556(1)	6127(1)	60(1)	O(15)	3699(2)	6926(2)	31(1)	63(1)
O(19)	2650(2)	4981(2)	5499(1)	73(1)	O(17)	4018(3)	8233(2)	-721(1)	67(1)
O(20)	-550(2)	1743(2)	5726(1)	58(1)	O(19)	3090(3)	10069(2)	-429(1)	79(1)
O(24)	1681(2)	1237(2)	7449(2)	77(1)	O(20)	5545(2)	6366(2)	-545(1)	63(1)
O(25)	3534(2)	1830(2)	6662(2)	79(1)	O(24)	1179(3)	6821(2)	-1151(1)	107(1)
N(9)	1277(2)	-348(2)	2042(2)	49(1)	O(25)	2879(2)	5156(2)	-1145(1)	76(1)
					N(9)	3332(3)	6256(2)	1160(1)	57(1)

1) XVIII. Mitteilung: T. Vogel, H.-U. Huth und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 739.

2) Aus der geplanten Dissertation.

3) Die Mutterlauge enthält weitere Reaktionsprodukte, mit deren Isolierung und Strukturermittlung wir noch beschäftigt sind.

4) Data Bank, Vol. 1, S. 835, Bruker Physik 1976.

5) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50322, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

6) R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, J. Appl. Crystallogr. **7**, 488 (1972).

7) G. M. Sheldrick, SHELXTL Revision 3.0 (Juli 1981).

8) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).