

Aminyloxide (Nitroxide), XXXV¹⁾

Das tricyclische Dimere eines Vinylaminyloxids (Vinylnitroxids) und seine Isomerisierung zu einem 2,4,7,9-Tetraoxa-5,10-diazatetracyclo[4.4.2.0^{3,12}.0^{8,11}]dodecan

Hans Günter Aurich*, Gerhard Baum, Werner Massa,
Klaus-Dieter Mogendorf und Michael Schmidt

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 13. Oktober 1983

Das Vinylaminyloxid **6** entsteht bei der Oxidation des Hydroxylamins **3** über die Zwischenstufen **4** und **5**. **6** dimerisiert unter Bildung der tricyclischen Verbindung **8**. **8** dissoziiert in Lösung bereits bei etwa 40°C unter Spaltung von vier Bindungen in das Radikal **6**. Durch längeres Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln, aber auch unter Protonenkatalyse bei Raumtemperatur, wird **8** in ein tetracyclisches Isomeres **9** umgewandelt. Die Struktur von **9** wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

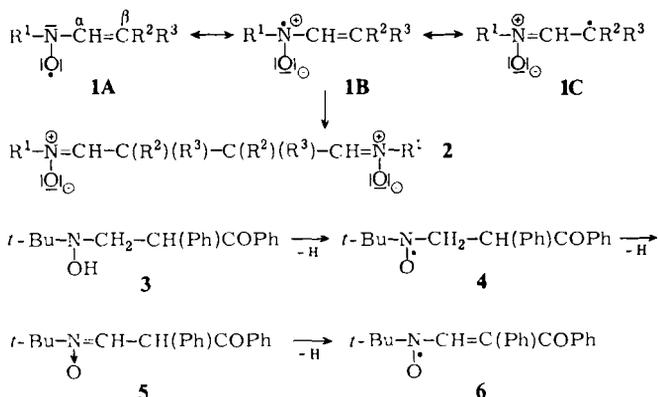
Aminyl Oxides (Nitroxides), XXXV¹⁾

The Tricyclic Dimer of a Vinyl Aminyl Oxide (Vinyl Nitroxide) and its Isomerization to give a 2,4,7,9-Tetraoxa-5,10-diazatetracyclo[4.4.2.0^{3,12}.0^{8,11}]dodecane

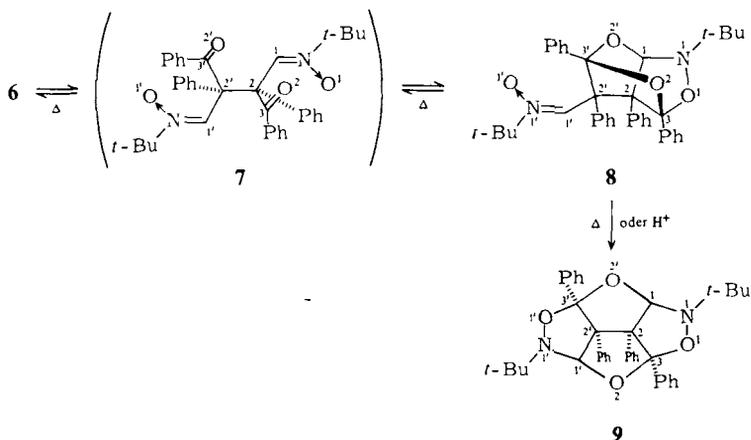
Vinyl aminyl oxide **6** is formed by oxidation of hydroxylamine **3** via the intermediates **4** and **5**. Dimerization of **6** yields the tricyclic compound **8**. In solution dissoziation of **8** occurs at approximately 40°C, four bonds being cleaved to afford radical **6**. By prolonged heating in various solvents as well as by proton catalysis at room temperature **8** is rearranged to give the tetracyclic isomer **9**, the structure of which has been confirmed by X-ray analysis.

Vinylaminyloxide **1** lassen sich durch die Grenzformeln **A** – **C** beschreiben. Für Vinylaminyloxide, die nicht wesentlich um die N–C_α-Bindung verdreht sind, konnte entsprechend der Grenzformel **C** ESR-spektroskopisch eine erhebliche Spindichte am β-C-Atom nachgewiesen werden²⁾. In den meisten Fällen wurde für solche Radikale eine Dimerisierung zu **2** unter Verknüpfung über die β-Positionen der Vinylgruppen gefunden^{2,3)}. Eine Dissoziation von Radikaldimeren **2** in Lösung konnte auch bei erhöhter Temperatur bisher nicht beobachtet werden.

Das Vinylaminyloxid **6** unterscheidet sich in dieser Hinsicht von den bisher untersuchten Vinylaminyloxiden. Es wurde durch Oxidation von *N*-(2-Benzoyl-2-phenylethyl)-*N*-*tert*-butylhydroxylamin (**3**) mit Bleidioxid erzeugt. ESR-spektroskopisch war dabei zunächst das Dialkylaminyloxid **4** nachweisbar, danach entstand das Vinylaminyloxid **6**, das eine Lebensdauer von etwa einer Stunde hat.



Wird die Oxidation von **3** im präparativen Maßstab in Chloroform mit Bleidioxid durchgeführt, so läßt sich in 91 proz. Ausbeute ein Dimeres isolieren, für das die Struktur **8** abgeleitet wurde. Daneben entsteht unter Abspaltung des Benzoylrests in geringer Menge 2,3-Diphenylbutan-1,4-diyliden-bis(*N*-*tert*-butylamin-*N*-oxid)^{3,4)}. Das intermediär gebildete *N*-(2-Benzoyl-2-phenylethyliden)-*N*-*tert*-butylamin-*N*-oxid **5** läßt sich unter diesen Bedingungen nicht isolieren.



Wahrscheinlich erfolgt die Bildung des Dimeren **8** in der Weise, daß zunächst wie im Falle der anderen Vinylaminyloxide zwei Moleküle **6** über ihre β -Positionen zu **7** miteinander verknüpft werden (C2-C2'). Eine intramolekulare [3+2+2]-Cycloaddition würde dann zur Ausbildung der drei C-O-Bindungen führen (O1-C3, O2-C3' und O2'-C1). Die unmittelbare Nachbarschaft der funktionellen Gruppen in **7** sollte für diese ungewöhnliche Reaktion verantwortlich sein.

Wichtige Hinweise auf die Struktur des Dimeren von **6** lieferten das Fehlen von Banden im Bereich der Carbonylabsorption im IR-Spektrum und das Auftreten zweier unterschiedlicher Signale für die Protonen der *tert*-Butylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 1.3$ und 1.05). Die ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 1) stützen die Struktur **8**, entscheidend für

ihre Zuordnung ist jedoch die Überführung des Dimeren in die isomere Verbindung **9**, deren Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse (s. u.) abgesichert worden ist⁵⁾.

In Lösung läßt sich bereits von etwa 40°C an die Dissoziation des Dimeren **8** in das monomere Vinylaminyloxid **6** ESR-spektroskopisch nachweisen. Bemerkenswert erscheint hierbei, daß diese Dissoziation, die immerhin die *Spaltung von vier Bindungen* erfordert, bereits unter so milden Bedingungen erfolgt. **8** dürfte damit eines der kompliziertesten Radikaldimeren sein, das mit seinem Monomeren im Gleichgewicht steht. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß in niedrig siedenden aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Tetrahydrofuran wird **8** unverändert zurückerhalten.

Dagegen hat sich **8** in siedendem Methanol nach 3 h nahezu vollständig in das Isomere **9** umgewandelt. Auch nach mehrstündigem Rückflußkochen in höher siedenden aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol entsteht **9** als Hauptprodukt.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Signale (400 MHz) von **8** und **9** in CDCl₃ (δ -Werte in ppm bezogen auf TMS)

Position	1/1'	2/2'	3/3'	<i>t</i> -Bu	Phenyl
8	92.4	77.3	109.5	58.4 (s);	135.7 – 131.7
	(d, <i>J</i> = 178 Hz)			27.5 (q)	(4 s)
	130.7	66.1	107.9	71.5 (s);	129.4 – 126.4
	(d, <i>J</i> = 161 Hz)			27.6 (q)	(11 d) ^{a)}
9	101.4	83.0	118.3	58.0 (s);	141.3 + 136.5
	(d, <i>J</i> = 167 Hz)			27.4 (q)	(2 s) 129.4 – 125.7 (6 d)

a) Die Signale zweier C-Atome fallen zusammen.

Die Umwandlung von **8** in **9** ohne Bildung weiterer Nebenprodukte gelingt auch bei Raumtemperatur unter sauren Bedingungen (Methanol/Salzsäure, Ether/Salzsäure oder Benzol/Eisessig). Damit wird deutlich, daß **9** ein direktes Umwandlungsprodukt von **8** ist und nicht über das Radikal **6** gebildet wird. Sowohl die protolytische als auch die thermische Umwandlung von **8** in **9** läßt sich über eine heterolytische Öffnung der stark gespannten Bindung zwischen O2 und C3' mit anschließender Bindungsbildung zwischen O2 und C1' sowie O1' und C3' deuten.

Das IR-Spektrum von **9** zeigt erwartungsgemäß keine Bande im Bereich der Carbonylabsorption, sein ¹H-NMR-Spektrum weist nur ein Signal für die *tert*-Butylprotonen auf (δ = 1.55), und im ¹³C-NMR-Spektrum findet man neben den Signalen der Phenyl- und *tert*-Butyl-C-Atome nur noch drei Signale (Tab. 1).

Kristallstrukturanalyse von **9**

Ein durch Auskristallisieren aus Ether gewonnener farbloser Einkristall von **9** wurde auf einem 4-Kreis-Diffraktometer röntgenographisch bei Raumtemperatur (291 K) untersucht. Die wichtigsten Kristalldaten, Meß- und Auswertebedingungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **9** (C₃₈H₄₀N₂O₄)

<i>Kristalldaten</i>	
Habitus	6-eckige Tafel, Seite 0.5, Höhe 0.4 mm
Gitterkonstanten	$a = 956.5(1)$ pm, $b = 1598.7(4)$ pm, $c = 2101.8(7)$ pm $V = 3214.0 \cdot 10^{-30}$ m ³ (= Å ³)
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60), $Z = 4$
Dichte	$d_c = 1.217$ gcm ⁻³
<i>Intensitätsmessung</i>	
Gerät	4-Kreis-Diffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius)
Strahlung	Mo-K α , graphitmonochromatisiert
Scan-Modus	ω -Scan
Scan-Winkel	(1.2 + 0.35 tg Θ)° und jeweils 25% vor und nach dem Reflex zur Untergrundmessung
Meßzeit	variabel, max. 60 s/Reflex
Meßbereich	2° < Θ < 28° h : 0 bis 12, k : 0 bis 21, l : 0 bis 27
Reflexzahl	Gesamt 3860, davon 2531 unabhängige mit $F_o > 2\sigma$ verwandt
<i>Auswertung</i>	TR 440-Anlage im Rechenzentrum der Universität Marburg
Programme	System STRUX ⁶⁾ mit Programmen MULTAN ⁷⁾ , SHELX ⁸⁾ und ORTEP ⁹⁾

Die Lösung der Struktur erfolgte durch „Direkte Methoden“ und nachfolgende Verfeinerungs- und Differenz-Fourier-Rechnungen. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden die schwereren Atome mit anisotropen, die H-Atome mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren im Block-Diagonal-Matrix-Verfahren verfeinert. Unter Verwendung von Gewichten $w = k/\sigma_{F_o}^2$ (σ = Standardabweichung aus der Zählstatistik, k wurde zu 2.1 verfeinert) resultierten die Zuverlässigkeitsfaktoren

$$R_w = \frac{\sum |w\Delta|}{\sum \sqrt{w}} |F_o| = 0.046 \text{ und}$$

$$R_g = \frac{|\sum w\Delta^2|}{\sum wF_o^{2,1/2}} = 0.046.$$

$$(\Delta = ||F_o| - |F_c||)$$

Die auf diesem Strukturmodell beruhenden Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgeführt¹⁰⁾.

Im Kristall liegen die Moleküle von **9** (Abb. 1) auf zweizähligen Achsen parallel zur y -Richtung, besitzen mithin C₂-Symmetrie. Beide Enantiomere sind je zweifach in der Elementarzelle vorhanden.

Der tetracyclische Kern kann als Ausschnitt aus einem Dodekaeder angesehen werden. Jedoch sind nur die Fünfringe C2–C2'–C1'–O2–C3 und C2–C2'–C3'–O2'–C1 praktisch eben (max. Abweichung von der „besten“ Ebene: 8.6 pm). Sie sind um einen Interplanarwinkel von 109.7° gegeneinander geneigt. Die beiden anderen Fünfringe (C2–C3–O1–N1–C1 u. äq.) sind stark verdrillt: O1 liegt 20.8 pm über, N1 49.3 pm unter der durch die drei C-Atome C1, C2, C3 aufgespannten Ebene.

Am Rande der durch den Tetracyclus geformten „Schüssel“ entsteht durch diese Verdrillung eine Anhäufung von 4 O-Atomen mit interatomaren Abständen von O1–O2: 229 pm, O1–O2': 293 pm, O1–O1': 309 pm, O2–O2': 379 pm, was interessante Komplexbildungseigenschaften möglich erscheinen läßt. Wohl bedingt durch den Einbau mehrerer elektronegativer Heteroatome in ein ohnehin gespanntes Ring-

system treten extrem lange C–C-Abstände von 157.3(2) (C2–C2') und sogar 158.6(2) pm (C2–C3) auf. Wegen starker anisotroper thermischer Schwingungen in den Phenylresten und *tert*-Butylgruppen sind die Bindungslängen teilweise zu niedrigeren Werten hin verfälscht. Für die wenig und näherungsweise isotrop schwingenden Atome des tetracyclischen Kerns ist dieser Effekt nicht von Bedeutung.

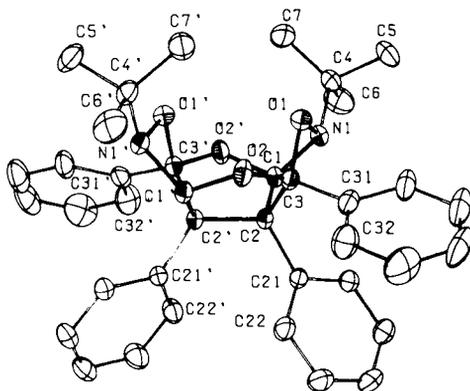


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). C₂-Achse etwa vertikal in der Zeichenebene

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **9**. Winkel in den Phenylresten 117.4–121.9°

C1 – C2	153.8(2)	N1 – C1 – O2'	116.3(2)
– N1	143.7(2)	– C2	103.9(2)
– O2'	143.2(2)	C2 – C1 – O2'	108.4(2)
C2 – C3	158.6(2)	C1 – C2 – C2'	105.1(2)
– C2'	157.3(2)	– C21	114.5(2)
– C21	152.5(2)	– C3	101.8(2)
C3 – O1	143.2(2)	C21– C2 – C2'	120.0(2)
– O2	139.4(2)	– C3	110.0(2)
– C31	152.5(3)	C3 – C2 – C2'	103.4(2)
O1 – N1	146.5(2)	C2 – C3 – C31	118.1(2)
N1 – C4	148.6(2)	– O1	104.5(2)
O2 – C1'	143.2(2)	– O2	107.6(2)
C4 – C5	152.6(4)	O1 – C3 – O2	108.2(2)
– C6	153.2(4)	– C31	110.4(2)
– C7	151.6(4)	C3 – O1 – N1	103.5(2)
C21 – C22	137.9(3)	C1 – N1 – O1	103.2(2)
– C26	139.0(2)	– C4	121.2(2)
C22 – C23	138.6(3)	O1 – N1 – C4	108.9(2)
C23 – C24	137.2(3)	C3 – O2 – C1'	113.3(2)
C24 – C25	136.0(3)	N1 – C4 – C5	106.6(2)
C25 – C26	138.5(3)	– C6	105.8(2)
C31 – C32	137.1(3)	– C7	114.5(2)
– C36	138.7(3)	C5 – C4 – C6	109.8(3)
C32 – C33	140.4(5)	– C7	109.6(3)
C33 – C34	136.0(5)	C6 – C4 – C7	110.4(3)
C34 – C35	135.0(5)		
C35 – C36	137.1(4)		

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren^{a)} für **9**. In Klammern die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.6218(2)	0.2063(1)	0.6887(1)	0.0451(10)	0.0392(9)	0.0251(7)	-0.0019(7)	-0.0007(7)	0.0018(8)
C2	0.4932(2)	0.2547(1)	0.7127(1)	0.0391(9)	0.0349(8)	0.0236(6)	0.0004(5)	-0.0016(6)	-0.0009(7)
C3	0.3710(2)	0.1898(1)	0.6997(1)	0.0457(10)	0.0352(9)	0.0289(7)	0.0037(6)	-0.0064(7)	-0.0054(8)
O1	0.4412(1)	0.1143(1)	0.6816(1)	0.0602(8)	0.0345(6)	0.0411(6)	0.0002(5)	-0.0054(6)	-0.0055(6)
N1	0.5639(2)	0.1443(1)	0.6468(1)	0.0558(9)	0.0384(7)	0.0301(6)	-0.0060(6)	-0.0039(7)	0.0022(7)
O2	0.3028(1)	0.1755(1)	0.7573(1)	0.0464(7)	0.0551(7)	0.0303(6)	0.0073(5)	-0.0045(5)	-0.0179(6)
C4	0.6478(2)	0.0711(1)	0.6258(1)	0.0827(15)	0.0447(10)	0.0372(9)	-0.0117(8)	-0.0046(10)	0.0152(11)
C5	0.5648(4)	0.0289(2)	0.5727(1)	0.1231(27)	0.0609(15)	0.0586(14)	-0.0293(13)	-0.0246(17)	0.0189(18)
C6	0.7840(3)	0.1073(2)	0.5989(2)	0.0854(21)	0.0795(18)	0.0823(18)	-0.0219(16)	0.0191(16)	0.0231(17)
C7	0.6787(5)	0.0081(2)	0.6779(1)	0.1385(29)	0.0538(14)	0.0542(14)	-0.0052(12)	-0.0051(18)	0.0355(18)
C21	0.4643(2)	0.3362(1)	0.6774(1)	0.0410(10)	0.0336(8)	0.0295(7)	0.0027(6)	-0.0037(7)	-0.0031(7)
C22	0.3747(2)	0.3960(1)	0.7013(1)	0.0609(12)	0.0515(11)	0.0350(9)	0.0052(8)	0.0051(9)	0.0126(10)
C23	0.3357(3)	0.4650(1)	0.6656(1)	0.0853(17)	0.0511(11)	0.0539(12)	0.0052(9)	0.0045(11)	0.0246(13)
C24	0.3856(3)	0.4747(1)	0.6048(1)	0.0879(17)	0.0477(11)	0.0534(11)	0.0180(10)	-0.0030(12)	0.0104(12)
C25	0.4725(2)	0.4159(1)	0.5799(1)	0.0815(16)	0.0535(11)	0.0369(9)	0.0141(8)	0.0056(10)	-0.0032(12)
C26	0.5122(2)	0.3470(1)	0.6155(1)	0.0616(12)	0.0402(9)	0.0322(8)	0.0020(7)	0.0040(8)	-0.0031(10)
C27	0.2602(2)	0.2127(1)	0.6505(1)	0.0485(11)	0.0438(9)	0.0421(9)	0.0115(8)	-0.0136(8)	-0.0127(9)
C28	0.1414(3)	0.2549(2)	0.6679(1)	0.0555(14)	0.0395(17)	0.0683(14)	0.0050(13)	-0.0182(12)	0.0037(13)
C29	0.0444(3)	0.2781(2)	0.6210(2)	0.0575(17)	0.0677(23)	0.1197(28)	0.0146(21)	-0.0272(19)	0.0080(18)
C30	0.0664(4)	0.2578(2)	0.5589(2)	0.0886(22)	0.1137(24)	0.0613(19)	0.0482(18)	-0.0509(19)	-0.0315(20)
C31	0.1828(4)	0.2155(2)	0.5421(1)	0.0825(19)	0.1095(21)	0.0549(14)	0.0275(14)	-0.0307(14)	-0.0276(18)
C32	0.2797(3)	0.1928(2)	0.5869(1)	0.0710(16)	0.0745(15)	0.0287(10)	0.0133(10)	-0.0188(10)	-0.0195(13)

^{a)} ... fixiert nach $\exp[-2^{-2}(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*h^*)]$, in Einheiten von 10^{-20} \AA^2 .

Wir danken den Herren Prof. Dr. H. Perst und Priv.-Doz. Dr. St. Berger für wertvolle Hinweise und Diskussionen zu NMR-spektroskopischen Fragen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: ESR: Varian EE 9 und EE 12. – ¹H-NMR: Varian T 60. – ¹³C-NMR: Bruker WH 400. – MS: Varian 711. – IR: Beckman IR-33. Simulation der ESR-Spektren: Spektro-System 100 der Firma Varian.

a) *Nachweis der Radikale 4 und 6 bei der Oxidation von 3*: Eine etwa 10^{-3} M Lösung von **3** in CH_2Cl_2 wird im ESR-Rohr mit PbO_2 unterschichtet. Die durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Auftauen entgaste Probe wurde dann ganz kurz geschüttelt und ESR-spektroskopisch vermessen.

Zunächst entsteht das *N*-(2-Benzoyl-2-phenylethyl)-*N*-tert-butylaminyloxid (**4**): $a^{\text{N}} = 15.5$ G; $a^{\text{H}} = 14.6$ G (1H); $a_{\alpha\text{-C}}^{\text{H}} = 13.5$ G (1H). – Nach mehrfachem kräftigem Schütteln bildet sich anstelle des Spektrums von **4** das ESR-Spektrum des *N*-(2-Benzoyl-2-phenylvinyl)-*N*-tert-butylaminyloxids (**6**) aus: $a^{\text{N}} = 8.8$ G; $a_{\alpha\text{-C}}^{\text{H}} = 2.85$ G (1H), $a_{\text{o,p-Ph}}^{\text{H}} = 1.7$ G (3H), $a_{\text{m-Ph}}^{\text{H}} = 0.65$ G (2H).

b) *Nachweis des Vinylaminyloxids 6 bei der Dissoziation von 8*: Eine Probe von **8** wird in einem Lösungsmittel (z. B. in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Tetrahydrofuran, Ether, Aceton, Benzol, Methanol) gelöst und die Lösung erwärmt. Die ESR-Spektren dieser Proben stimmen überein mit dem, das bei der Oxidation von **3** erhalten wurde. Dabei zeigen die Kopplungskonstanten die übliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel; z. B. findet man in Tetrahydrofuran $a^{\text{N}} = 8.55$ G; $a_{\alpha\text{-C}}^{\text{H}} = 2.8$ G; $a_{\text{o,p-Ph}}^{\text{H}} = 1.6$ G; $a_{\text{m-Ph}}^{\text{H}} = 0.6$ G.

N-(2-Benzoyl-2-phenylethyl)-*N*-tert-butylhydroxylamin (**3**): Zu einer Lösung von 1.35 g (15 mmol) *N*-tert-Butylhydroxylamin in 25 ml Ether werden 3.2 g (15 mmol) Methylendesoxy-

benzoin gegeben. Bei 0°C kristallisiert **3** aus. Farbloser Feststoff, Schmp. 109–111°C, Ausb. 3.8 g (85%). – MS: $m/e = 297$ (M^+) (Felddesorption).

$C_{19}H_{23}NO_2$ (297.4) Ber. C 76.74 H 7.79 N 4.71 Gef. C 76.91 H 7.99 N 4.71

N-tert-Butyl-[(5-tert-butyl-1,3,7,8-tetraphenyl-2,4,9-trioxa-5-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]non-8-yl)-methylamin-N-oxid (**8**): Zu 20 g PbO_2 in 450 ml eiskaltem $CHCl_3$ werden 6 g (20 mmol) **3**, gelöst in 100 ml $CHCl_3$, innerhalb von 2 h unter kräftigem Rühren und Eiskühlung zugetropft. Nach weiteren 20 h Rühren bei Raumtemp. und Abfiltrieren vom Ungelösten wird das Filtrat eingengt und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Beim Abkühlen bilden sich farblose Kristalle von 2,3-Diphenylbutan-1,4-diyliden-bis(*N*-tert-butylamin-N-oxid)^{3,4)} vom Schmp. 169–171°C, Ausb. 0.32 g (8.5%). IR-Spektroskopischer Identitätsvergleich mit einer auf unabhängigem Wege erhaltenen Probe.

Nach Einengen der Etherlösung auf etwa ein Drittel scheidet sich **8** in farblosen Kristallen ab. Schmp. 163–164°C, Ausb. 5.37 g (91%). – ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.05$ (s, 9H); 1.30 (s, 9H); 6.15 (s, 1H); 6.30–8.00 (m, 21H). – MS: $m/e = 588$ (M^+) (Felddesorption).

5,10-Di-tert-butyl-3,8,11,12-tetraphenyl-2,4,7,9-tetraoxa-5,10-diazatetracyclo[4.4.2.0^{3,12}.0^{8,11}]-dodecan (**9**): 0.3 g **8** werden in 50 ml Methanol 3 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen. Beim Abkühlen auf –30°C scheiden sich farblose Kristalle von **9** ab. Schmp. 215–217°C, Ausb. 0.28 g (93%). – ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.55$ (s, 18H); 6.6 (s, 10H); 6.8 (s, 2H); 6.9–7.0 (m, 6H); 7.4–7.6 (m, 4H). – MS: $m/e = 588$ (M^+) (Felddesorption).

$C_{38}H_{40}N_2O_4$ (588.8) Ber. C 77.52 H 6.85 N 4.76 **8**: Gef. C 77.30 H 6.79 N 4.67

9: Gef. C 77.76 H 6.93 N 4.73

9 konnte aus **8** auch bei Raumtemp. unter sauren Bedingungen erhalten werden: Nach 1 h in Methanol/konz. Salzsäure mit 95% Ausb., nach 16 h in Ether/konz. Salzsäure mit 97% Ausb., nach 24 h in Benzol/Eisessig mit über 90% Ausb.

- 1) XXXIV. Mitteil.: H. G. Aurich, S. K. Duggal, P. Höhle, H.-G. Klingelhöfer und W. Weiss, Chem. Ber. **114**, 2440 (1981).
- 2) H. G. Aurich, K. Hahn und K. Stork, Chem. Ber. **112**, 2776 (1979).
- 3) H. G. Aurich, Can. J. Chem. **60**, 1414 (1982).
- 4) F. DeSarlo, A. Brandi und A. Guarna, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1982**, 1395.
- 5) Die Struktur von **8** ist nach Fertigstellung des Manuskripts auch direkt durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden; H. G. Aurich, G. Baum, W. Massa und K.-D. Mogenhoff, Acta Crystallogr., in Vorbereitung.
- 6) R. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- 7) P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York 1980.
- 8) G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 9) C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, Oak Ridge 1965.
- 10) Die vollständigen Unterlagen zu dieser Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50566, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[334/83]