

## REFERENCES

- [1] a) *P. de Mayo*, Accounts. chem. Res. 4, 41 (1971); b) *H. Meier*, Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», Vol. 4/5b, E. Müller, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, p. 924.  
 [2] *Y. Tamura, Y. Kita, H. Ishibashi & M. Ikeda*, Tetrahedron Letters 1972, 1977; Chem. Commun. 1973, 101.  
 [3] a) *M. Mellor, D.A. Otieno & G. Pattenden*, Chem. Commun. 1978, 138; b) *M.J. Begley, M. Mellor & G. Pattenden*, Chem. Commun. 1979, 235.  
 [4] *W. Oppolzer & T. Godel*, J. Amer. chem. Soc. 100, 2583 (1978).  
 [5] *W. Oppolzer & R.D. Wylie*, unpublished work.  
 [6] *E. Piers & J.R. Grierson*, J. org. Chemistry 42, 3755 (1977).  
 [7] *E.J. Corey, J.D. Bass, R. Le Mahieu & R.B. Mitra*, J. Amer. chem. Soc. 86, 5570 (1964).  
 [8] *T.S. Cantrell, W.S. Haller & J.C. Williams*, J. org. Chemistry 34, 509 (1969).  
 [9] *L.M. Jackman & S. Sternhell*, 'Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford 1969, chapter 2-2.  
 [10] *F.M. Schell & P.M. Cook*, J. org. Chemistry 43, 4420 (1978).

### 123. Azimine. III<sup>1)</sup>. Kristallstruktur von (1*E*, 2*Z*)- und (1*Z*, 2*E*)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin<sup>2)</sup>

von **Robert Moor**<sup>3)</sup>, **Rita Grieb**, **Alfred Niggli**

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,  
Sonneggstrasse 5, 8092 Zürich

und **Lienhard Hoesch** und **André S. Dreiding**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. *Edgardo Giovannini* zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

(28. II. 79)

#### Azimines. III<sup>1)</sup>. Crystal structure of (1*E*, 2*Z*)- and (1*Z*, 2*E*)-2,3-dimethyl-1-phthalimido-azimine<sup>2)</sup>

##### Summary

The structures of two diastereoisomeric 2,3-dimethyl-1-phthalimido-azimines, obtained by addition of phthalimido-nitrene to (*E*)-azomethane, have been determined by X-ray analysis. The major adduct **2a** forms rhombic (space group *Cmc*<sub>2</sub>), the minor one **2b** triclinic crystals (space group *P* $\bar{1}$ ). The molecular structures of **2a** and **2b** in the crystal exhibit several interesting features: (1) The azimines **2a** and **2b** are true dipolar systems with a coplanar skeleton and with bond angles of about 120°. Thus both azimine N,N bonds are potentially stereogenic centers; (2) **2a** and **2b** differ in configuration at both of these centers: **2a** has

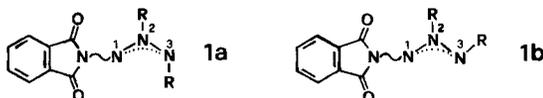
<sup>1)</sup> Teil II s. [1].

<sup>2)</sup> Teilweise vorgetragen in Bern an der Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Kristallographie, 7. Oktober 1977, und als Autoreferat veröffentlicht [2].

<sup>3)</sup> Teilweise aus der Diplomarbeit von *R. M.*, ETH Zürich 1977.

the (1*E*,2*Z*)- and **2b** the (1*Z*,2*E*)-configuration; (3) In both examples, the phthalimido group and the azimine skeleton constitute separate delocalized systems; their two planes lie orthogonal to each other and the bond between them exhibits a normal N-N single bond character. (4) The N(1),N(2) bond in the azimine portion of both stereoisomers is longer (bond order *ca.* 1.7) than the N(2),N(3) bond (*ca.* 1.9), a difference similar to the situation in azoxy compounds where the N,O bond has a lower bond order than the N,N bond. This suggests that the terminal phthalimido substituent confers a greater torsional freedom to its half of the azimine system, the N(1),N(2) bond. Thus, the arrangement around the N(2),N(3) bond may determine the configuration, and the arrangement around the N(1),N(2) bond adjusts itself so as to minimize repulsive 1,5-interactions in **2a** and 1,4-interactions in **2b**. This might explain that only two stereoisomers of **2** have been observed.

**1. Einleitung.** - In Aziminen als 1,3-dipolaren Systemen sollten die drei aneinander geknüpften Stickstoffatome und die drei unmittelbar an sie gebundenen Ligandatome in einem planar hexagonalen Raster eingebettet sein. Dieser Strukturaspekt ist aber bisher experimentell noch nicht bestätigt worden<sup>4)</sup>. Während bei derartiger Koplanarität des Azimingerüsts für unsymmetrisch substituierte Azimine vier Stereoisomere zu erwarten wären (vgl. [3]), liessen sich bei allen bisher untersuchten Beispielen von 1-Phthalimido-aziminen jeweils höchstens zwei Isomere beobachten, deren Unterscheidbarkeit als Folge unterschiedlicher Anordnung der beiden Substituenten R an N(2) und N(3) angesehen wurde (s. **1a** und **1b**) [3].



Bei aromatisch substituierten 1-Phthalimido-aziminen (**1**, R = Aryl) wurde a) die Konstitution **1**, b) das stereogene Zentrum an N(2),N(3) und c) dessen Konfiguration aus spektroskopischen Befunden (UV. [3], <sup>15</sup>N-NMR. [5]) abgeleitet; bei aliphatisch substituierten 1-Phthalimido-aziminen (**1**, R = Alkyl) konnten für diese drei Struktur Aspekte jedoch nur schwächere, zum Teil auf Analogien zu den aromatisch substituierten beruhende Argumente vorgebracht werden [3]. Was die Konfiguration an N(1),N(2) anbetrifft, liessen sich bisher weder bei den aromatisch noch bei den aliphatisch substituierten 1-Phthalimido-aziminen Schlüsse ziehen, so dass die [Phthalimido-N(1)]-Bindung konfiguratativ unbestimmt angegeben wurde (Wellenlinie in Formeln **1a** und **1b**).

Zur Beantwortung der noch offenen Fragen und zur Gewinnung eines Einblicks in die molekularen Geometrien der bisher noch kaum untersuchten offenkettigen Azimine<sup>4)</sup> [3] haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse der beiden schon früher beschriebenen [3] isomeren Addukte des Phthalimido-nitrens an (*E*)-Azomethan ausgeführt.

<sup>4)</sup> Über die Röntgen-Strukturanalyse eines semicyclischen Azimins [4] liegen nur beschränkte Angaben vor, insbesondere keine über die Koplanarität des Azimingerüsts.

**2. Röntgen-Strukturanalyse von (1*E*,2*Z*)- und (1*Z*,2*E*)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (2a und 2b).** - Das Hauptprodukt (Smp. 149–150°) der Addition des Phthalimido-nitrens an (*E*)-Azomethan, nämlich (1*E*,2*Z*)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (**2a**) [3], kristallisiert aus Äthanol in Büscheln rhombischer Nadelchen<sup>5)</sup>. Das Nebenprodukt (Smp. 138–142°), nämlich (1*Z*,2*E*)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (**2b**) [3], fällt aus Äthanol in triklinen Nadelchen an. Aus *Tabelle 1* sind die Kristalldaten sowie die wichtigsten Werte der Strukturanalyse zu entnehmen.

Die Intensitäten wurden mit einem rechnergesteuerten *Syntex-P2<sub>1</sub>*-Einkristalldiffraktometer gemessen. Wegen der kleinen Absorption wurde auf eine entsprechende Korrektur verzichtet. Die rhombische Struktur von **2a** liess sich durch Anwendung von «trial and error» (die «direkten Methoden» führten nicht zum Ziel), die triklinen von **2b** mit den «direkten Methoden» lösen. Datenreduktion, Normierung der Strukturaktoren sowie Verfeinerung der Atompositionen wurden mit den Programmen des «X-Ray»-Systems [7] berechnet.

Die *Tabellen 2* und *3* enthalten die Atomkoordinaten mit den LS-Standardabweichungen von **2a** und **2b**. *Figur 1* zeigt die stereoskopischen Darstellungen der beiden Azimine. In den Kristallpackungen finden sich keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Abstände. Eine komplette Liste der Strukturaktoren und

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Verbindung	2a	2b
Formel	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molekularmasse	218,22	218,22
Kristallklasse und Raumgruppe	rhombisch: <i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub>	triklin: <i>P</i> $\bar{1}$
Syst. Auslöschungen	( <i>hkl</i> ) <i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> ( <i>h0l</i> ) <i>l</i> = 2 <i>n</i>	keine
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9,584 (4) Å <i>b</i> = 15,193 (7) Å <i>c</i> = 7,423 (2) Å	<i>a</i> = 7,211 (3) Å <i>b</i> = 8,285 (2) Å <i>c</i> = 9,784 (4) Å <i>a</i> = 100,89 (3)° <i>β</i> = 103,44 (3)° <i>γ</i> = 110,43 (3)°
Dichte	<i>V</i> = 1080,80 Å <sup>3</sup> <i>ρ</i> (calc.) = 1,34 g/cm <sup>3</sup> <i>ρ</i> (obs.) = 1,32 g/cm <sup>3</sup>	<i>V</i> = 508,76 Å <sup>3</sup> <i>ρ</i> (calc.) = 1,42 g/cm <sup>3</sup> <i>ρ</i> (obs.) = 1,40 g/cm <sup>3</sup>
Anzahl Molekeln pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 2
Absorptionskoeffizient	$\bar{\mu}$ = 1,058 cm <sup>-1</sup>	$\bar{\mu}$ = 1,120 cm <sup>-1</sup>
Strahlung	Molybdän <i>Kα</i>	Molybdän <i>Kα</i>
Monochromator	Graphit	Graphit
Maximales 2θ	60,0°	54,0°
Dimensionen des Kristalls	0,25 × 0,25 × 0,2 mm <sup>3</sup>	0,2 × 0,2 × 0,2 mm <sup>3</sup>
Gemessene Intensitäten	928, 592 mit <i>Int.</i> > 3σ	2264, 2076 mit <i>Int.</i> > 3σ
Anzahl Variable	104	185
R-Wert	0,112	0,066

<sup>5)</sup> Gitterkonstanten, Auslöschungen und Dichte der rhombischen Kristalle von **2a** wurden schon früher von *Chesick* [6] bestimmt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

der Atomparameter sowie auch Packungsdiagramme beider Kristalle können von R. Moor erhalten werden.

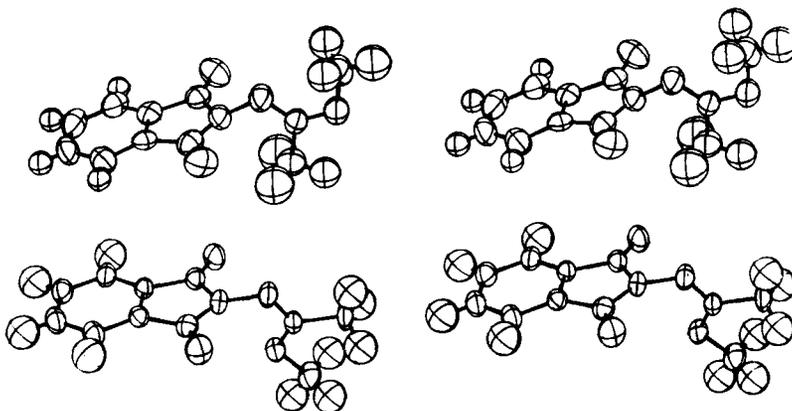
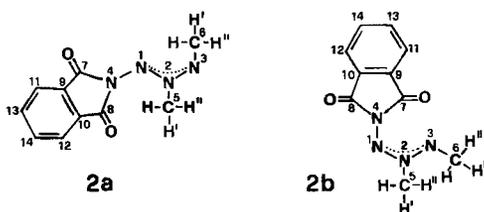


Fig. 1. Stereoskopische Darstellungen des rhombisch kristallinen **2a** (oben) und des triklin kristallinen **2b** (unten)



**3. Diskussion der Molekelstrukturen.** - Die Röntgen-Strukturanalysen der Azimine **2a** und **2b** bestätigen die frühere Ableitung [3] bezüglich ihrer Konstitution als 1-Phthalimido-azimine und zeigen, dass in beiden Molekeln - jedenfalls im Kristall - die drei Stickstoffatome N(1), N(2) und N(3) eine gemeinsame Ebene mit ihren unmittelbaren Nachbarn (N(4), C(5) und C(6)) bilden und dass keine drei dieser sechs Atome kollinear aneinander gebunden sind<sup>6</sup>. Das Azimingerüst ist also koplanar und N(1),N(2) sowie N(2),N(3) sind potentiell diastereogene Zentren.

Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt weiterhin, dass sich **2a** und **2b** durch die Konfiguration am stereogenen Zentrum N(2),N(3) unterscheiden: Im rhombischen **2a** stehen die beiden Methylgruppen *trans* zueinander, im triklinen **2b** sind sie *cis*-ständig (s. Fig. 1 und 2). Zugleich ist auch N(1),N(2) stereogenes Zentrum und zwar mit unterschiedlicher Konfiguration bei **2a** und **2b**, nämlich *cis*-Stellung der Imidogruppe zur benachbarten Methylgruppe an N(2) bei **2a** bzw. *trans*-Stellung dieser Substituenten bei **2b**. Die zwei bisher isolierten Isomeren

<sup>6</sup>) Die Numerierung von **2a** und **2b** ist willkürlich, s. Formeln von **2a** und **2b**.

Tabelle 2. Atomkoordinaten des rhombisch kristallinen **2a**

Atom	Punkt- symmetrie	x	y	z
N(1)	<i>m</i>	0,0000	0,7562 (4)	0,332 (1)
N(2)	<i>m</i>	0,0000	0,8187 (4)	0,212 (1)
N(3)	<i>m</i>	0,0000	0,8994 (4)	0,255 (1)
N(4)	<i>m</i>	0,0000	0,6727 (3)	0,2500
C(5)	<i>m</i>	0,0000	0,8012 (5)	0,015 (1)
C(6)	<i>m</i>	0,0000	0,9129 (5)	0,449 (1)
C(7)	<i>l</i>	0,1211 (6)	0,6220 (3)	0,2437 (9)
C(8)	<i>l</i>	-0,1211 (6)	0,6220 (3)	0,2437 (9)
C(9)	<i>l</i>	0,0712 (4)	0,5292 (3)	0,2188 (8)
C(10)	<i>l</i>	-0,0712 (4)	0,5292 (3)	0,2188 (8)
C(11)	<i>l</i>	0,1457 (7)	0,4526 (4)	0,2009 (9)
C(12)	<i>l</i>	-0,1457 (7)	0,4526 (4)	0,2009 (9)
C(13)	<i>l</i>	0,0720 (6)	0,3760 (4)	0,1863 (7)
C(14)	<i>l</i>	-0,0720 (6)	0,3760 (4)	0,1863 (7)
O=C(7)	<i>l</i>	0,2379 (4)	0,6498 (2)	0,2576 (8)
O=C(8)	<i>l</i>	-0,2379 (4)	0,6498 (2)	0,2576 (8)
H-C(5)	<i>m</i>	0,0000	0,865 (5)	-0,043 (12)
H'-C(5)	<i>l</i>	0,083 (5)	0,770 (3)	-0,017 (10)
H''-C(5)	<i>l</i>	-0,083 (5)	0,770 (3)	-0,017 (10)
H-C(6)	<i>m</i>	0,0000	0,977 (5)	0,477 (13)
H'-C(6)	<i>l</i>	0,088 (5)	0,887 (3)	0,505 (8)
H''-C(6)	<i>l</i>	-0,088 (5)	0,887 (3)	0,505 (8)
H-C(11)	<i>l</i>	0,241 (5)	0,453 (2)	0,200 (7)
H-C(12)	<i>l</i>	-0,241 (5)	0,453 (2)	0,200 (7)
H-C(13)	<i>l</i>	0,114 (5)	0,324 (3)	0,171 (6)
H-C(14)	<i>l</i>	-0,114 (5)	0,324 (3)	0,171 (6)

unterscheiden sich also in der Konfiguration an *beiden* stereogenen Zentren. Diese Beobachtung wird in Kap. 4 kurz besprochen.

Darüber hinaus zeigt die Röntgen-Strukturanalyse, dass die Ebene des Phthalimidorestes und diejenige des Azimingerüsts im kristallinen **2a** (aus Symmetriegründen im rhombischen Kristall genau) senkrecht zueinander liegen und dass sie im triklinen **2b** nur um  $14^\circ$  von dieser senkrechten Lage abweichen. Mit einem Torsionswinkel von etwa  $90^\circ$  um die N(1),N(4)-Bindung dürfte die sterische 1,6-Hinderung zwischen den Imidosauerstoffatomen und dem zur Imidogruppe an der N(1),N(2)-Bindung *cis*-ständigen Liganden, nämlich  $\text{CH}_3\text{-N}(2)$  bei **2a** bzw. N(3) bei **2b**, minimalisiert sein. Zusätzliche Minderung dieser Wechselwirkung könnte auch für die Abweichung der Planarität des Imidstickstoffatoms (N(4)) in **2a** um  $20^\circ$  bzw. in **2b** um  $8^\circ$ , weg von den hindernden Gruppen  $\text{CH}_3\text{-N}(2)$  bzw. N(3), verantwortlich gemacht werden. Eine Projektion der Strukturbilder von **2a** und **2b** auf die Ebene des Azimingerüsts verdeutlicht diese Verhältnisse (s. Fig. 2).

Die eben beschriebene Torsionslage der Liganden um die N(4),N(1)-Bindung bei **2a** und **2b** bedeutet, dass beide Verbindungen je zwei voneinander unabhängig delokalisierte Systeme enthalten, eines für den Phthalimidoteil und eines für den Aziminteil. Im Einklang damit wird ein normaler (N-N)-Einfachbin-

Tabelle 3. Atomkoordinaten des triklin kristallinen **2b**

Atom <sup>a)</sup>	Punkt- symmetrie	x	y	z
N(1)	<i>l</i>	0,6992 (5)	0,4144 (5)	0,0484 (4)
N(2)	<i>l</i>	0,7502 (5)	0,2795 (5)	0,0710 (4)
N(3)	<i>l</i>	0,7492 (5)	0,2254 (5)	0,1833 (4)
N(4)	<i>l</i>	0,6444 (5)	0,4849 (5)	0,1679 (4)
C(5)	<i>l</i>	0,8062 (7)	0,2015 (6)	-0,0541 (5)
C(6)	<i>l</i>	0,8092 (7)	0,0731 (6)	0,1857 (5)
C(7)	<i>l</i>	0,7688 (6)	0,6534 (5)	0,2715 (4)
C(8)	<i>l</i>	0,4461 (6)	0,4091 (5)	0,1813 (4)
C(9)	<i>l</i>	0,6385 (6)	0,6880 (5)	0,3597 (4)
C(10)	<i>l</i>	0,4442 (6)	0,5429 (5)	0,3060 (4)
C(11)	<i>l</i>	0,6857 (7)	0,8308 (6)	0,4796 (5)
C(12)	<i>l</i>	0,2883 (7)	0,5347 (6)	0,3680 (5)
C(13)	<i>l</i>	0,5309 (7)	0,8220 (6)	0,5440 (5)
C(14)	<i>l</i>	0,3349 (7)	0,6779 (6)	0,4879 (5)
O=C(7)	<i>l</i>	0,9461 (5)	0,7479 (4)	0,2819 (4)
O=C(8)	<i>l</i>	0,3108 (5)	0,2644 (4)	0,1053 (4)
H-C(5)	<i>l</i>	0,794	0,265	-0,127
H'-C(5)	<i>l</i>	0,708	0,072	-0,101
H''-C(5)	<i>l</i>	0,953	0,212	-0,018
H-C(6)	<i>l</i>	0,803	0,041	0,278
H'-C(6)	<i>l</i>	0,710	-0,033	0,099
H''-C(6)	<i>l</i>	0,955	0,108	0,181
H-C(11)	<i>l</i>	0,825	0,936	0,519
H-C(12)	<i>l</i>	0,148	0,430	0,328
H-C(13)	<i>l</i>	0,561	0,922	0,633
H-C(14)	<i>l</i>	0,226	0,678	0,535

<sup>a)</sup> Die Wasserstoffatome wurden bezüglich ihrer Stellung aus einer Delta-Fourierkarte herausgelesen und mit idealisierten Bindungslängen (1,00 Å) und Bindungswinkeln (109,5° für quadriligante und 120° für triligante C-Atome) an den Schweratomrumpf angehängt.

dungsabstand für die N(4),N(1)-Bindung von 1,407(8) und 1,408(6) Å bei **2a** bzw. **2b** gefunden. Die im folgenden zu besprechenden weiteren Strukturasspekte des Azimingerüstes sind also nicht durch zusätzliche Konjugation beeinflusst<sup>7)</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, dass die beiden N,N-Bindungen der Azimingruppe in **2a** und **2b** nicht gleich lang sind (s. Tab. 4). In beiden Fällen beträgt der Bindungsgrad<sup>8)</sup> der N(1),N(2)-Bindung 1,65-1,75 und derjenige der N(2),N(3)-Bindung 1,9. Es sieht so aus, als ob der Phthalimidosubstituent für eine Verringerung des Doppelbindungscharakters der ihm zugewendeten Aziminbindung verantwortlich ist. Dies könnte durch einen induktiven Effekt des Phthalimidorestes erklärbar sein, der eine negative Ladung auf N(1) stabilisiert. Analoge Verhältnisse finden sich in einer (*E*)-Azoxyverbindung [10], wo die N,N-Bindung

<sup>7)</sup> Eine solche Beeinflussung ist in den von *Fahr et al.* [4] [8] behandelten, über die Liganden konjugierten, semicyclischen Aziminen zu erwarten.

<sup>8)</sup> Die hier erwähnten Bindungsgrade sollen nur die relativen Werte bei vergleichbaren Substanzen darstellen. Sie wurden auf der Basis von bekannten Bindungsabständen [9] bei Hydrazin, Azomethan, N<sub>2</sub>, Oximen, HNO und NO<sup>+</sup> berechnet.

ebenfalls einen Bindungsgrad von etwa 1,9 und die N,O-Bindung einen solchen von 1,7 aufweisen. Damit zeigt sich aufs neue (vgl. [3] [5]), dass die (Phthalimido-N)-Gruppierung mit einem semipolar gebundenen Sauerstoffatom vergleichbar ist, d.h. dass Azoxyverbindungen als Modelle für 1-Phthalimido-azimine verwendet werden dürfen.

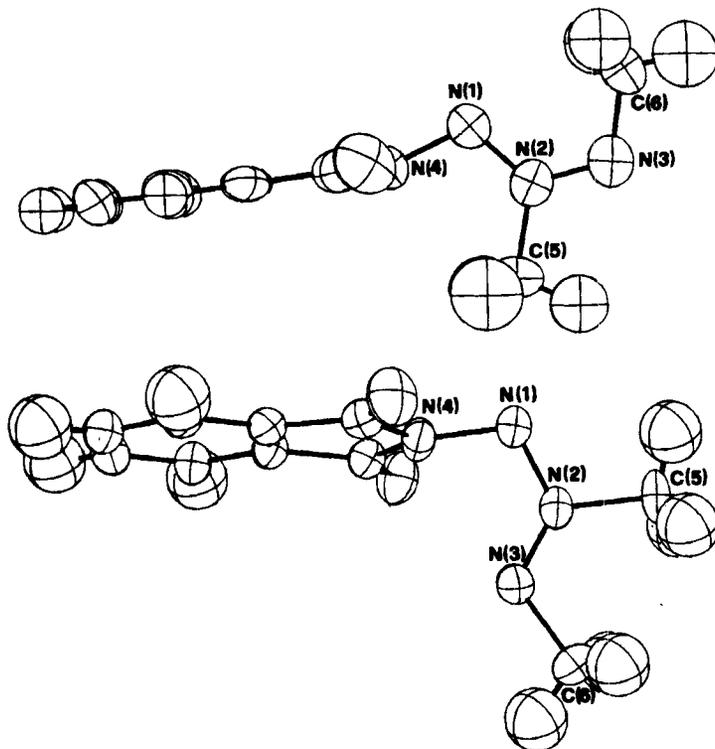


Fig. 2. Projektion der Azimine 2a (oben) und 2b (unten) auf die Ebene des Azimingerüsts

Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel des Aziminteils von 2a und 2b

	2a	2b
Bindungslängen (Å)		
N(1)–N(2)	1,301 (10)	1,332 (6)
N(2)–N(3)	1,268 (9)	1,263 (5)
N(1)–N(4)	1,407 (8)	1,408 (6)
N(2)–C(5)	1,486 (12)	1,481 (6)
N(3)–C(6)	1,455 (13)	1,472 (7)
Bindungswinkel (°)		
N(1)–N(2)–N(3)	122,3 (8)	124,5 (4)
N(4)–N(1)–N(2)	111,3 (6)	109,5 (3)
N(1)–N(2)–C(5)	122,9 (6)	110,5 (4)
N(3)–N(2)–C(5)	114,8 (8)	124,9 (4)
N(2)–N(3)–C(6)	112,7 (7)	115,7 (4)

Was die Bindungswinkel anbetrifft (s. *Tab. 4*), so ist das Azimingerüst sowohl in **2a** wie auch in **2b** gegenüber einem regulär hexagonalen Raster schwach verzerrt. Die Winkel an den biliganten endständigen Stickstoffatomen N(1) und N(3) und derjenige am mittelständigen triliganten N(2), welcher die Methylgruppe und die (*Z*)-konfigurierte N,N-Bindung einschliesst, sind in beiden Isomeren etwas kleiner als 120°, die anderen sind etwas grösser. Es ist von Interesse, dass sich diese Verzerrung nicht nach den Substituenten, sondern nach der Konfiguration richtet. Die Winkelgrössen entsprechen etwa den Erwartungen nach der VESPR-Theorie [11].

**4. Diskussion der Konfigurationen von 2a und 2b.** - Die Tatsache, dass bisher jeweils nur zwei der an sich möglichen vier stereoisomeren 1-Phthalimido-azimine beobachtet wurden, lässt vermuten, dass die beiden nicht beobachteten Stereoisomeren sowohl kinetisch wie auch thermodynamisch um einiges weniger stabil sind als die beobachteten. Ein kinetischer Stabilitätsunterschied wäre zu erwarten, wenn die Isomerisierung (Rotation oder Inversion) an einem der beiden stereogenen Aziminzentren langsam, am anderen jedoch rasch erfolgt. Die N(2),N(3)-Bindung mit dem grösseren Doppelbindungsgrad dürfte langsamer isomerisierbar und somit konfigurationsbestimmend sein. Die N(1),N(2)-Bindung würde die jeweils thermodynamisch stabilere Konfiguration einnehmen, und zwar so, dass im Falle der *trans*-Lage der Methylgruppen (wie in **2a**) eine abstossende 1,5-Wechselwirkung des Phthalimidorestes und einer Methylgruppe, und im Falle der *cis*-Lage der Methylgruppen (wie in **2b**) eine 1,4-Wechselwirkung gleicher Art vermieden wird.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken *C. Leuenberger*, Universität Zürich, für Bereitung von **2b** nach [3].

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, *Helv.* 60, 831 (1977).
- [2] *R. Moor*, *Z. Kristallogr.* 146, 141 (1977).
- [3] *L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A.S. Dreiding*, *Helv.* 60, 816 (1977).
- [4] *J.E. Weidenborner, E. Fahr, M.J. Richter & K.-H. Koch*, *Angew. Chemie* 85, 229 (1973).
- [5] *W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A.S. Dreiding & W. von Philipsborn*, *Org. magn. Resonance* 9, 382 (1977).
- [6] *J. Chesick*, ETH Zürich, private Mitteilung 1971.
- [7] *J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Amman, C. Dickinson & S.R. Hall*, 'The X-Ray System of Crystallographic Programs for any Computer', Modifications of *D. Schwarzenbachs* Techn. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. Maryland 1972.
- [8] *K.-H. Koch & E. Fahr*, *Angew. Chemie* 82, 636 (1970).
- [9] *O. Kennard, D.G. Watson, F.H. Allen, N.W. Jsaacs, W.D.S. Motherwell, R.C. Pettersen & W.G. Town* (ed.), 'Molecular Structure and Dimensions', Vol. A1, Bohn, Scheltema & Holtema, Utrecht 1972.
- [10] *L. Hoesch & H.P. Weber*, *Helv.* 60, 3015 (1977).
- [11] *R.J. Gillespie*, «Molekülgeometrie», Verlag Chemie, Weinheim 1975.