

OXIDATIVE SPALTUNG VON 2-(PYRROLIDINOMETHYL)PYRIDIN-1-OXID MIT ANSCHLIESSENDER REKOMBINATION UND DIE KRISTALLSTRUKTUR VON (E)-2-(1-PYRROLIN-3-YLIDENMETHYL)PYRIDIN-1-OXID

H. MÖHRLE* und G. TRÖSTER

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Bundesrepublik Deutschland

und

M. LINDEN, D. MOOTZ und H. WUNDERLICH

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1,
 Bundesrepublik Deutschland

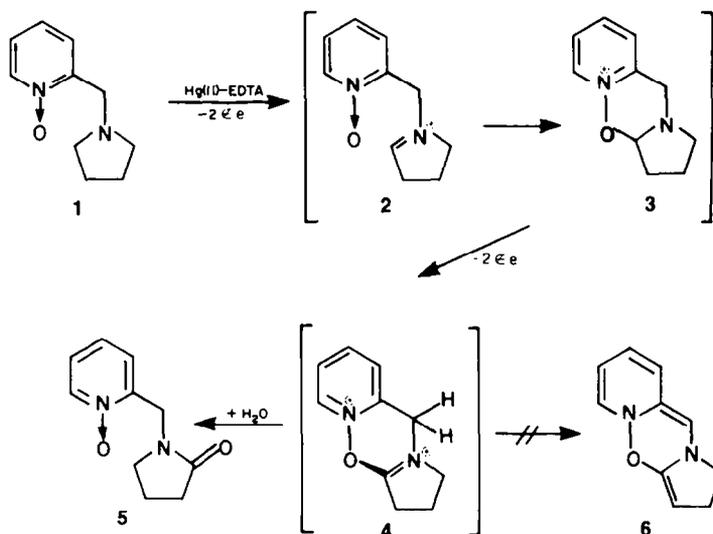
(Received in Germany 22 October 1980)

Zusammenfassung—Bei der Quecksilber(II)-EDTA-Dehydrierung von 2-(Pyrrolidinomethyl)pyridin-1-oxid (**1**) entstand das Pyrrolidon **5**, was als Hinweis auf eine Nachbargruppenbeteiligung der Aminoxidgruppe gewertet werden konnte. Für ein weiteres basisches Produkt wurde durch Röntgenstrukturanalyse und Synthese bewiesen, dass (*E*)-2-(1-Pyrrolin-3-ylidenmethyl)pyridin-1-oxid (**II**) vorliegt, so dass eine Spaltung des doppelt dehydrierten Produkts mit anschließender Rekombination eingetreten ist.

Abstract—Mercury EDTA dehydrogenation of 2-(pyrrolidinomethyl)-pyridine-1-oxide (**1**) yields the pyrrolidone **5**, which may be accounted for by a neighbouring effect of the amine oxide group. For an additional basic product the structure of (*E*)-2-(1-pyrroline-3-ylidenemethyl)-pyridine-1-oxide (**II**) has been proved by X-ray crystallography and synthesis. This indicates a cleavage of the doubly dehydrogenated product followed by recombination.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, ob die Aminoxid-Funktion¹ bei der Dehydrierung cyclischer tertiärer Amine eine intramolekulare Reaktionsbeteiligung² durchführen kann, wurde das Pyrrolidin-Derivat **1** hergestellt und der Hg(II)-EDTA-Dehy-

bargruppeneffekt der N-Oxid-Gruppe möglich erscheinen. Die primär gebildete Iminiumform **2** sollte dabei das tricyclische Derivat **3** ergeben, das unter nochmaliger Dehydrierung zu **4** und anschließende Hydrolyse zu **5** führen würde.



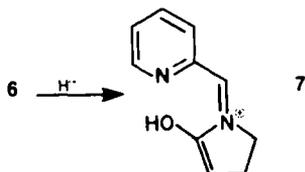
drierung unterworfen. Tatsächlich wurde bei einer Quecksilberabscheidung von 80–100% bezogen auf vier Oxidationsäquivalente aus der Neutralphase in 15–30-proz. Ausbeute das Lactam **5** erhalten.

Dies liess eine doppelte Dehydrierung unter Nach-

Aus der Basenphase wurde noch ein weiteres Produkt in Form gelblicher Nadeln erhalten, dem nach dem Massenspektrum und der Elementaranalyse die Summenformel $C_{10}H_{10}N_2O$ zukommt. Aufgrund des für die Lactam-Entstehung formulierten Mechanismus lag es nahe,

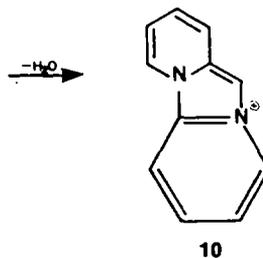
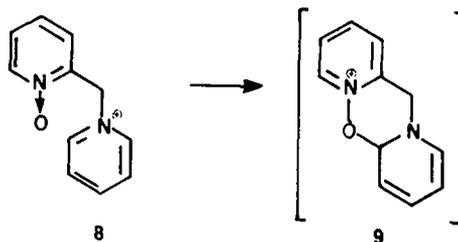
hier über das gleiche Zwischenprodukt **4** die Stabilisierung durch Ablösung eines Protons aus der acidifizierten Methylengruppe unter nachfolgender Elektronenverschiebung zu **6** anzunehmen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das ein angenähertes $[\text{AM}]_2$ -Spinsystem, zentriert bei $\delta = 3.53$ ppm, zeigte, ergab auch nach Entkopplung jedes einzelnen Protonensignals keinen Widerspruch zu Strukturvorschlag **6**. Als analysereine Salze wurden Perchlorat und Pikrat dargestellt, die sich allerdings nicht unzerstört umkristallisieren ließen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Perchlorates trat als neues Signal ein nicht austauschbares Singulett bei $\delta = 9.27$ ppm auf, das einem Iminiumproton entsprechen konnte. Dies war aber mit der Struktur der Base **6** nur vereinbar, wenn bei der Salzbildung eine Ringöffnung zu **7** angenommen wurde.



Letzteres schien aber unwahrscheinlich, weshalb auch Zweifel am Strukturvorschlag für **6** aufkamen. Es sind nämlich bisher nur wenige Fälle von Ringschlüssen am N-Oxid-Sauerstoff beschrieben worden. So konnten 2,3-Dihydro-4H-oxazino[2,3-a]pyridinium-bromide isoliert

werden³ und Katritzky⁴ erhielt durch Pyrolyse von 2-Ethoxycarbonylamino-pyridin-1-oxid erstmals das stabile 2H-[1,2,4]Oxadiazolo[2,3-a]pyridin-2-on.



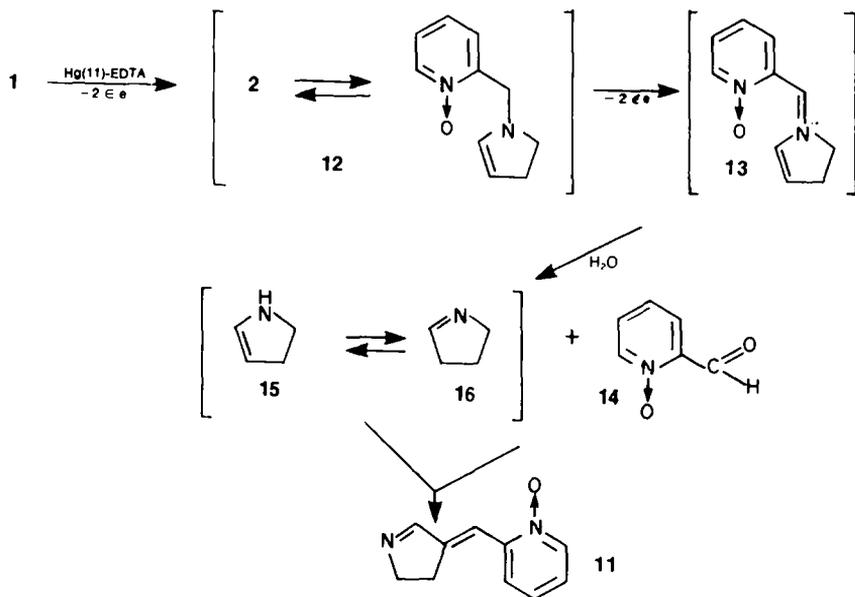
Als Nebenprodukt der King-Reaktion aus 2-Picolin-1-oxid, wurde von Hamana und Mitarbeitern⁵ neben dem quartären Produkt **8** das Bispyridinoimidazoliumsalz **10** isoliert, dessen Bildung über den instabilen Tricyclus **9** erklärt wird. **9** ist mit den für **8** formulierten Vorstufen vergleichbar.

Tabelle 1. Koordinaten der Nichtwasserstoffatome ($\times 10^4$), der H-Atome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturkoeffizienten (\AA^2) mit geschätzten Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern. Der äquivalente Temperaturfaktor $B_{\text{äq}}$ der Nichtwasserstoffatome wurde aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten errechnet. Die Numerierung der H-Atome bezieht sich auf die C-Atome, an die die H-Atome gebunden sind

Atom	x	y	z	$B_{\text{äq}}, B$
O(11)	2309(4)	3886(1)	431(3)	4.9
N(11)	2979(4)	3616(1)	2353(3)	3.5
C(12)	2975(4)	4021(1)	4107(4)	3.1
C(13)	3627(5)	3688(2)	6099(5)	3.9
C(14)	4259(5)	2988(2)	6331(5)	4.3
C(15)	4287(5)	2615(2)	4543(5)	4.3
C(16)	3650(5)	2934(2)	2591(5)	4.0
N(21)	1507(4)	6434(1)	5907(4)	4.7
C(22)	1446(5)	5989(2)	4420(6)	4.3
C(23)	2240(4)	5271(1)	5083(4)	3.3
C(24)	2934(6)	5304(2)	7483(5)	3.7
C(25)	2353(6)	6069(2)	7947(6)	4.5
C(3)	2263(4)	4750(2)	3683(5)	3.5
H(13)	364(5)	395(2)	734(5)	5.2(8)
H(14)	477(4)	277(2)	768(5)	4.8(7)
H(15)	481(4)	217(2)	453(4)	3.5(6)
H(16)	373(5)	269(2)	150(5)	4.7(7)
H(22)	84(4)	608(2)	286(5)	4.9(7)
H(241)	234(4)	490(2)	799(5)	4.6(7)
H(242)	431(5)	524(2)	795(4)	4.1(7)
H(251)	132(6)	603(2)	865(6)	7.0(10)
H(252)	339(5)	632(2)	861(5)	4.9(9)
H(3)	167(4)	488(2)	225(5)	4.9(7)

Eine Röntgenstrukturuntersuchung sollte deshalb die Konstitution der bei der Dehydrierung von **1** aus der Basenphase isolierten Substanz endgültig klären. Das Ergebnis dieser Analyse war Struktur **11**, und zwar lag die *E*-Form und nicht das grundsätzlich ebenfalls mögliche *Z*-Isomer vor.

Die Bildung von **11** kann folgendermassen formuliert werden:



Das im ersten Dehydrierungsschritt entstehende Iminium **2** steht mit dem Enamin **12** im Gleichgewicht. **12** kann erneut dehydriert werden. Die dabei entstehende Iminiumverbindung **13** ist extrem instabil und hydrolysiert sofort zu Aldehyd **14** und 2-Pyrrolin (**15**), dem Enamin-Tautomerem des stabileren Aldimins 1-Pyrrolin (**16**). Bei der Bildung von **11** muss also in den Zwischenstufen eine cyclische und eine exocyclische Iminiumverbindung **2** bzw. **13** formuliert werden.

Durch Synthese konnte der letzte Schritt des postulierten Reaktionsmechanismus gesichert werden. **16** ist aus 3-Hydroxypiperidin durch Periodatspaltung in Form eines wässrigen Destillats zugänglich.⁶ Das durch Erhitzen dieses Destillats mit Pyridin-1-oxid-2-carbaldehyd (**14**) in 29% Ausbeute dargestellte **11** war mit der bei der Dehydrierung isolierten Verbindung identisch.

Kristallstrukturbestimmung der aus der Basenphase isolierten Substanz **11**

Die Substanz **11** lag in nadeligen, gelblichen Kristallen vor. Photographische Voruntersuchungen ergaben das monokline Kristallsystem und die Raumgruppe $P2_1/n$ mit diffraktometrisch (15 Reflexe im Bereich $25 < 2\theta < 30^\circ$, $\text{MoK}\alpha$) ermittelten Gitterparametern von $a = 7.391(2)$, $b = 18.530(6)$, $c = 6.601(2)\text{\AA}$ und $\beta = 108.33(2)^\circ$. Die dichtebestimmung ergab $d = 1.35\text{ mg/mm}^3$, woraus $Z = 4$ Formeleinheiten $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ pro Elementarzelle resultieren. Alle 1507 symmetrieunabhängigen Reflexe bis $2\theta = 50^\circ$ wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Syntex $P2_1$, Kristallmonochromator, $\text{MoK}\alpha$) im variablen ω -scan vermessen. 1004 Reflexe wurden als signifikant eingestuft ($I > 1.96\sigma(I)$) und für die Strukturbestimmung verwendet. Das

Phasenproblem wurde mit Direkt-Methoden (Programm MULTAN)⁷ gelöst und die Struktur auf üblichem Weg vervollständigt und bis $R = 0.050(0.081)$ bzw. $R_w = 0.059(0.064)$ für die beobachteten (alle) Reflexe verfeinert. Die Elementzuordnung konnte durch die verfeinerten thermischen Parameter, Lokalisierung der H-Atome und Bindungslängen eindeutig getroffen werden. Als Bewichtungsschema diente $1/w = \sigma^2(F) + (0.02 \cdot F)^2$, Atom-

formfaktoren von Cromer und Waber⁸ wurden benutzt. Tabelle 1 enthält die abschliessenden Atomkoordinaten, thermische Parameter und Listen der Strukturformfaktoren sind bei den Autoren (H.W.) erhältlich. Alle Berechnungen wurden mit einem modifizierten Programmsystem EXTL (Syntex) auf einem Rechner Eclipse (Data General) durchgeführt.

Die Abb. 1 zeigt das Molekül von **11** als Ergebnis der Strukturanalyse mit Bindungslängen. Die Bindungswinkel sind in Tabelle 2 gegeben. Die Geometrie der H-Atome ist im erwarteten Bereich, auf ihre Wiedergabe kann daher verzichtet werden. Das Molekül besteht aus zwei über eine Methylidengruppe verbrückten

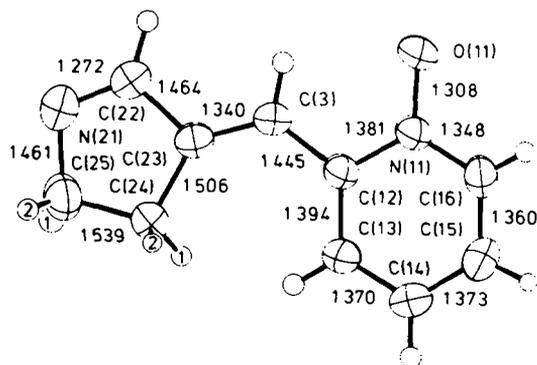


Abb. 1. Molekülstruktur von **11**. Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% sind dargestellt.⁹ Die Temperaturfaktoren der H-Atome wurden auf 20% reduziert. Bindungslängen in \AA , die Standardabweichungen betragen 0.003 bis 0.005 \AA .

Tabelle 2. Bindungswinkel (°). Die Standardabweichungen betragen 0.3°

O(11)-N(11)-C(12)	120.4	C(12)-C(3)-C(23)	128.5
O(11)-N(11)-C(16)	119.0	N(21)-C(22)-C(23)	116.5
C(12)-N(11)-C(16)	120.6	C(3)-C(23)-C(22)	122.7
N(11)-C(12)-C(13)	117.3	C(22)-C(23)-C(24)	104.4
N(11)-C(12)-C(3)	116.3	C(3)-C(23)-C(24)	132.9
C(13)-C(12)-C(3)	126.4	C(23)-C(24)-C(25)	102.9
C(12)-C(13)-C(14)	121.9	N(21)-C(25)-C(24)	108.0
C(13)-C(14)-C(15)	118.5	C(22)-N(21)-C(25)	108.2
C(14)-C(15)-C(16)	120.1		
N(11)-C(16)-C(15)	121.5		

Ringen. Die Bindungen N(21)-C(22) mit 1.272(4) und C(3)-C(23) mit 1.340(4) Å sind als lokalisierte Doppelbindungen einzustufen, die Bindung N(11)-O(11) liegt mit 1.308(3) Å zwischen einer Einfach und Doppelbindung. Beide Ringe sind innerhalb von 0.02 Å planar, die Ausgleichsebenen durch die Ringe sind um 6.4° gegeneinander geneigt. Diese geringe Verdrehung erfolgt um die Bindungen am C(3), die Torsionswinkel betragen C(13)-C(12)-C(3)-C(23) - 6.7° bzw. C(12)-C(3)-C(23)-C(24) - 1.3°.

EXPERIMENTELLEILEITUNG

Schmelzpunkte: Linström, unkorrt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 177. Angaben der Wellenzahlen in $\bar{\nu}$ [cm⁻¹]. UV-Spektren: Zeiss DM 4. ¹H-NMR-Spektren: Varian CFT-20 und Bruker WH 270, innerer Standard Tetramethylsilan, chemische Verschiebungen in ppm nach der δ -Skala. Massenspektren: Varian MAT 311A und CH-5/II, Finnigan 3500: Ionisierungsspannung 70 eV. Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254 (Merck) Laufstrecke 13 cm, Kammersättigung. Fließmittel I: Benzol/CHCl₃/96 proz. Ethanol/konz. NH₃ 45/45/10/2. II: CHCl₃/96 proz. Ethanol 50/50. Detektion: Fluoreszenzlöschung unter UV and Dragendorffs Reagenz.¹⁰

2-(Pyrrolidinomethyl)pyridin-1-oxid (1). Zu 4.0 g 2-Chlor-methylpyridin-1-oxid-hydrochlorid¹¹ in 30 ml CHCl₃ wurden unter Rühren und Eiskühlung 6.32 g Pyrrolidin in 10 ml CHCl₃ gegeben. Danach wurde am Rotavapor überschüssiges Pyrrolidin und CHCl₃ abdestilliert, der Rückstand in 30 ml H₂O aufgenommen, ammoniakalisch gemacht und wiederholt mit CHCl₃ extrahiert; der Rückstand des CHCl₃-Extraktes wurde in Ethanol aufgenommen und ein Pikrat hergestellt. 1-Monopikrat: Schmp. 135-136° (Aceton/Ether); Ausb.: 8.63 g (96% d.Th.); R_f: 0.43 (Fließsm. I).

IR (KBr): 3060, 3040, 2840, 1635, 1610, 1565, 1555, 1495, 1480, 1430, 1405, 1365, 1335, 1315, 1305, 1290, 1270, 1230, 1215, 1165, 1110, 1075, 1055, 1040, 1010, 995, 975, 945, 920, 905, 880, 875, 850, 815, 795, 785, 770, 750, 720, 710. ¹H-NMR (DMSO-d₆):

δ = 10.13-9.55 (breites s, 1 H, $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ austauschbar), 8.55 (s, 2 H, arom. H Pikrs.), 8.52-8.30 (m, 1 H, C-6 Pyridinring), 7.90-7.38 (m, 3H, C-3, C-4, C-5 Pyridinring), 4.55 (s, 2 H, =CH-CH₂- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ -).

3.55-3.07 (m, 4 H, -CH₂- $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ -CH₂-), 2.17-1.80 (m, 4 H, -CH-(CH₂)₂-CH). MS *m/e* (rel.Int.-%): 230 (4; Pikrs.), 229 (50; Pikrs.), 162 (11; M-16), 161 (100; M-17), 106 (16), 93 (22), 92 (45), 91 (16), 80 (10), 78 (11), 68 (10), 65 (13), 62 (19), 53 (9), 51 (7), 50 (7), 42 (7), 39 (7). C₁₀H₁₅N₂O⁺ C₆H₇N₃O₇ (407.3) Ber. C, 47.18; H, 4.21; N, 17.19. Gef. C, 47.21; H, 4.27; N, 17.19%.

Quecksilber(II)-EDTA-Dehydrierung von 1. 1.0 g freie Base 1 wurde mit einer Lösung von Quecksilber(II)-EDTA, aus 4.86 g HgO und 8.35 g Na₂ EDTA hergestellt (= 8 Oxid.-Äquiv.), in 80 ml 50proz. Ethanol unter Standardbedingungen¹² dehydriert. Danach hatte sich der Ansatz braun verfärbt. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 82-111% bez. auf 4 Oxid.-Äquiv. Die Aufarbeitung erfolgte nach Abfiltrieren des elementaren Queck-

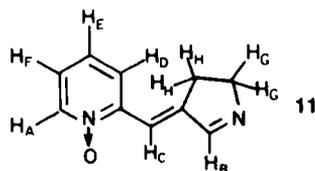
silbers und des ausgefallenen EDTA, durch Abziehen des Ethanols *i. Vak.*

Neutralphase: Nach Versetzen der wässrigen Phase mit Weinsäure (pH 4) wurde mit CHCl₃ wiederholt extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

2-(2-Oxopyrrolidinomethyl)pyridin-1-oxid (5). Schmp. 121-122°C (CHCl₃/Ether) weisse Nadeln. Ausb.: 0.16-0.46 g (15-28% d.Th.). R_f: 0.29 (Fließsm. I). IR (KBr): 3340, 3120, 3100, 3070, 3020, 2990, 2970, 2920, 2900, 2870, 1675, 1610, 1495, 1460, 1430, 1425, 1395, 1345, 1325, 1310, 1290, 1275, 1250, 1230, 1185, 1170, 1150, 1100, 1070, 1050, 1020, 980, 950, 940, 920, 895, 870, 850, 775, 685. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.30-8.14 (m, 1 H, C-6 Pyridinring) 7.36-7.14 (m, 3 H, C-3, C-4, C-5 Pyridinring), 4.72 (s, 2 H, =CH-CH₂-N-), 3.57 ("t", 2 H, -CH₂-N-CO, J = 6.8 Hz), 2.57-1.89 (m, 4 H, -CH₂-CH₂-CH₂-CO-). MS *m/e* (rel.Int.-%): 192 (4.5; M⁺), 176 (13; M-16), 175 (100; M-17), 147 (29), 146 (49), 119 (12), 109 (23), 93 (62), 92 (71), 78 (20), 65 (21), 51 (12), 41 (21), 39 (18). C₁₀H₁₂N₂O₂ (192.2) Ber. C, 62.49; H, 6.29; N, 14.57. Gef. C, 62.50; H, 6.47; N 14.26%.

Basenphase: Die wässrige Phase wurde ammoniakalisch gemacht (pH 9-10) und wiederholt mit CHCl₃ extrahiert. Nach Aufarbeitung wie bei Neutralphase kristallisierte Verbindung 11 aus dem Rückstand aus.

(E)-2-(1-Pyrrolin-3-ylidenmethyl)pyridin-1-oxid (11). Schmp. 167-167.5°C (Benzol/Ether), goldfarbene Nadeln oder Plättchen. Ausb.: 0.069-0.09 g (7-9% d.Th.). R_f: 0.34 (Fließsm. I). IR (KBr): 3400, 3120, 3080, 3050, 3020, 2950, 2940, 2920, 2880, 2860, 2440, 1725, 1630, 1610, 1575, 1540, 1485, 1450, 1435, 1420, 1355, 1310, 1300, 1295, 1270, 1235, 1225, 1200, 1180, 1165, 1150, 1060, 1025, 980, 935, 925, 890, 880, 870, 855, 810, 790, 770, 730. MS *m/e* (rel.Int.-%): 175 (9), 174 (46; M⁺), 159 (21), 158 (44; M-16), 157 (14; M-17), 149 (12), 147 (100), 146 (16), 131 (11), 130 (63), 120 (11), 119 (78), 118 (51), 117 (32), 104 (12), 103 (13), 93 (12), 92 (15), 91 (33), 90 (13), 89 (15), 80 (19), 79 (22), 78 (46), 77 (24), 65 (17), 64 (16), 63 (23), 53 (21), 51 (42), 50 (16), 41 (22), 39 (30). UV (Methanol) λ_{max} (log ϵ): 257 (4.4), 301 (4.7). C₁₀H₁₀N₂O (174.2) Ber. C, 68.95; H, 5.79; N, 16.08. Gef. C, 69.17; H, 5.99; N, 15.93%.



¹H-NMR 270 MHz (CDCl₃): δ = 8.30 (dd, J = 0.9 + 5.4 Hz, H_A), 8.03 (t, J = 2 Hz, H_B), 7.60 (t, J = 3 Hz, H_C), 7.57 (dd, J = 1.7 + 6.4 Hz, H_D), 7.29 (ddd, J = 0.9 + 6.4 + 6.7 Hz, H_E), 7.20 (ddd, J = 1.7 + 5.4 + 6.7 Hz, H_F), 4.28-4.23 (m, 2 H_G), 2.83-2.78 (m, 2 H_I). Protonen G, G und H, H bilden angenähert ein [AM]₂-System. Entkopplungsversuche s.¹

11-Perchlorat: Schmp. > 162° Zers.; Zers. beim Umkristallisieren, hellgelbes Pulver. IR (KBr): 3400, 3250, 3120, 3110, 3060,

2980, 2840, 2640, 2500, 2060, 1970, 1900, 1630, 1485, 1450, 1435, 1375, 1320, 1245, 1225, 1205, 1160, 1090, 1055, 1035, 950, 890, 855, 810, 770, 725, 700, 635, 625. MS: Zers. bei der Aufnahme. $C_{10}H_{11}N_2O_2^+ ClO_4^-$ (274.7) Ber. C, 43.73; H, 4.04; N, 10.20. Gef. C, 43.50; H, 4.10; N, 10.14%. 1H -NMR 270 MHz (DMSO- d_6): $\delta = 9.27$ ("t" = breites s, $J = 1$ Hz, H_B), 8.43 (dd, $J = 1 + 5.6$ Hz, H_A), 8.22 (t, $J = 2.3$ Hz, H_C), 7.86 (dd, $J = 1.9 + 6.6$ Hz, H_D), 7.53 (ddd, $J = 1.9 + 5.6 + 6$ Hz, H_F), 7.46 (ddd, $J = 1 + 6.6 + 6$ Hz, H_E), 4.31 (dt, $J = 1 + 4.7$ Hz, 2 H_G), 3.23 (dt, $J = 2.3 + 4.7$ Hz, 2 H_H). Lage des sauren Protons wahrscheinlich sehr breit bei ~ 7.8 – 7.15 ppm.

11-Pikrat. Schmp. 159–160° (Zers.), nicht unersetzt umkristallisierbar. $C_{10}H_{11}N_2O_2^+ C_6H_2N_3O_7^-$ (399.3) Ber. C, 47.65; H, 3.25; N, 17.37. Gef. C, 47.60; H, 3.26; N, 17.20%.

1-Pyrrolin (16). Aus 5.0 g 3-Hydroxypiperidin, 5 g NaOH, 10.7 g $NaIO_4$ in 1200 ml H_2O wurde **16** nach⁶ hergestellt. Die Mischung wurde zur Siedetemperatur erhitzt und die ersten 2×100 ml Destillat aufgefangen. Gehaltsbestimmung: JZ = 0.96, das entspricht einem Gehalt von etwa 15% **16**.

Synthese von (E)-2-(1-Pyrrolin-3-ylidenmethyl)pyridin-1-oxid (11)

Zu 100 ml des **16** enthaltenden wässrigen Destillats wurden nach Eintritt des Siedens 0.7 g 2-Formylpyridin-1-oxid (**14**) als Monohydrat¹³ zugesetzt und unter Rückfluss 1 h gekocht (Rühren, Wasserbad). Die hellgelbe Farbe wurde nach Zusatz von **14** schon nach 5 min dunkler. DC: Spuren von **14**, sonst eindeutig **11** entstanden (Fließsm. II). Wasser am Rotationsverdampfer weitgehendst abgezogen, es verblieben 0.9 g ölig Rückstand, der kristallisierte. Rückstand in 150 ml $CHCl_3$ aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet, eingengt, über neutrales Al_2O_3 filtriert, mit 150 ml $CHCl_3$ eluiert, Rückstand der $CHCl_3$ -Phase in Benzol aufgenommen, gekocht, nicht gelöste teerige Produkte abfiltriert, Benzolphase eingengt, Kristallisation mit Etherzusatz. Umkristallisation aus Ethylacetat. Ausb.: 0.25 g (29% d.Th.). Schmp. 163°. IR- und 1H -NMR-Spektrum deckungsgleich mit denen des isolierten Produktes **11**.

Danksagung—Den Herren Prof. Dr. H. Kessler und Dr. G. Zimmermann, Frankfurt, danken wir für die Aufnahme und Hilfe bei der Diskussion der 270 MHz- 1H -NMR-Spektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

LITERATUR

- ¹G. Tröster, Dissertation Universität Düsseldorf (1980).
- ²H. Möhrle, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **299**, 122 (1966), und frühere Mitteilungen.
- ³V. Boekelheide und W. Feely, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2217 (1958).
- ⁴A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2063.
- ⁵M. Hamana, B. Umezawa und K. Noda, *Chem. Pharm. Bull.* **11**, 694 (1963).
- ⁶D. W. Fulhage und C. A. Van der Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6249 (1958).
- ⁷G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.* **A27**, 368–376 (1971).
- ⁸D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, S. 71–98. Kynoch Press, Birmingham (1974).
- ⁹C. K. Johnson, *Programme ORTEP, Technical Report*, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A. (1976).
- ¹⁰H. Thies und F. W. Reuther, *Naturwissenschaften* **41**, 230 (1954).
- ¹¹P. T. Sullivan, M. Kester und S. J. Norton, *J. Med. Chem.* **11**, 1172 (1968).
- ¹²H. Möhrle und P. Gundlach, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **302**, 291 (1969).
- ¹³D. Jerchel, J. Heider und H. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 153 (1958).