Synthese und Röntgenstrukturanalyse einer Dibenzo[c,f]oxocanspiroverbindung

Synthesis and X-Ray Structural Analysis of a Dibenzo[c,f]oxocanespiro Derivative

Richard Neidlein* und Bettina Krämer

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Claus Krieger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Herrn Kollegen G. Schwenker zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1577–1581 (1990); eingegangen am 19. Juni 1990

Dibenzo[c,f]oxocane Derivative, X-Ray

X-ray analysis of the reaction product – dibenzo[c,f]oxocane derivative – between benzo-
cyclopropene and diphenylcyclopropenones.

In Benzocyclopropen (**1**) kann der Dreiring eine heterolytische Ringöffnung erfahren und die entstandene dipolare Verbindung dimerisiert [1]. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß Substanzen, die polare Gruppen enthalten – wie beispielsweise die Carbonylgruppe in Diphenylcyclopropenonen (**2a,b**) [2, 3] – mit **1** reagieren. Tatsächlich bilden sich aus 1 Mol **2a** bzw. **2b** und 2 Molen **1** unter Yb(fod)₃-Katalyse [4–8] die außergewöhnlichen benzokondensierten Spiroverbindungen **3a** und **3b**, deren Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde [9].

Molekül **3a** besitzt im Kristall nahezu C₂-Symmetrie. Die beiden Phenylsubstituenten A und B sind aufgrund der Konjugation mit der zentralen Doppelbindung C(2)–C(3) nur geringfügig gegen

den Cyclopropenring verdreht und schließen einen Winkel von 18° ein. Die am Spirokohlenstoffatom C(1) gebundenen Aromaten C und D stehen dagegen fast senkrecht zum Cyclopropenring und werden durch die Etherbrücke C(2')–O(1')–C(8') in einer helixartigen Konformation fixiert. Um 56° gegeneinander verdreht sind die Ebenen von C und D.

Entsprechend den Torsionswinkeln (Tab. II) C(7')–C(8')–O(1')–C(2') = 60,0(2)° und C(8')–O(1')–C(2')–C(3') = 56,1(2)° enthält die Etherbrücke von C(3') nach C(7') zwei konsekutive *gauche*-Einheiten. Die Etherbrücke stellt sich so zwischen den kondensierten Aromaten ein, daß nicht nur die gegenseitige Beeinflussung der benzyli-
schen Protonen an C(2') und C(8') minimal ge-

Tab. Ia. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} der Nichtwasserstoffatome (in Klammern Standardabweichung der letzten Stelle).

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0,2402(1)	0,5410(2)	0,25484(9)	363(6)
C(2)	0,1993(1)	0,4034(2)	0,2202(1)	368(6)
C(3)	0,2882(1)	0,4045(2)	0,2730(1)	377(6)
C(4)	0,3831(1)	0,3478(2)	0,3153(1)	379(6)
C(5)	0,4549(1)	0,4284(2)	0,3700(1)	600(7)
C(6)	0,5466(1)	0,3789(2)	0,4094(1)	781(9)
C(7)	0,5672(1)	0,2495(2)	0,3952(1)	681(8)
C(8)	0,4970(1)	0,1682(2)	0,3404(1)	594(7)
C(9)	0,4047(1)	0,2171(2)	0,3000(1)	495(6)
C(10)	0,1113(1)	0,3390(2)	0,1654(1)	369(6)
C(11)	0,0332(1)	0,4161(2)	0,1159(1)	453(6)
C(12)	–0,0514(1)	0,3564(2)	0,0636(1)	563(7)
C(13)	–0,0593(1)	0,2201(2)	0,0603(1)	642(8)
C(14)	0,0172(1)	0,1421(2)	0,1184(1)	624(8)
C(15)	0,1026(1)	0,2006(2)	0,1630(1)	476(6)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Neidlein.

Tab. Ib.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
O(1')	0,2012(1)	0,9002(1)	0,2592(1)	1103(7)
C(2')	0,1261(2)	0,8015(2)	0,2385(1)	885(9)
C(3')	0,1416(1)	0,7075(2)	0,3177(1)	577(7)
C(4')	0,2026(1)	0,5971(2)	0,3293(1)	397(6)
C(6')	0,2759(1)	0,6261(2)	0,1894(1)	386(6)
C(7')	0,3072(1)	0,7587(2)	0,2054(1)	551(7)
C(8')	0,2950(2)	0,8426(2)	0,2828(1)	859(9)
C(9')	0,3459(1)	0,8217(2)	0,1431(1)	725(8)
C(10')	0,3543(1)	0,7587(2)	0,0665(1)	702(8)
C(11')	0,3228(1)	0,6300(2)	0,0497(1)	590(7)
C(12')	0,2845(1)	0,5650(2)	0,1102(1)	470(6)
C(13')	0,2239(1)	0,5283(2)	0,4129(1)	476(6)
C(14')	0,1857(1)	0,5647(2)	0,4819(1)	664(8)
C(15')	0,1231(1)	0,6695(2)	0,4681(1)	826(9)
C(16')	0,1023(1)	0,7396(2)	0,3877(1)	812(9)

Tab. Ic. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren *U*_{iso} der Wasserstoffatome (Einheit *U*_{iso} 10⁻³ Å²).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
H(5)	0,4398(9)	0,516(2)	0,3828(9)	66(5)
H(6)	0,596(1)	0,434(2)	0,450(1)	89(8)
H(7)	0,632(1)	0,211(2)	0,4240(9)	76(5)
H(8)	0,507(1)	0,077(2)	0,329(1)	83(6)
H(9)	0,354(1)	0,160(2)	0,2617(9)	69(5)
H(11)	0,0363(9)	0,512(1)	0,1191(8)	55(5)
H(12)	-0,107(1)	0,412(2)	0,0271(9)	66(5)
H(13)	-0,119(1)	0,178(2)	0,024(1)	75(5)
H(14)	0,012(1)	0,047(2)	0,1079(9)	77(5)
H(15)	0,1558(8)	0,144(1)	0,1971(8)	51(4)
H(2'A)	0,122(1)	0,758(2)	0,1769(9)	73(5)
H(2'B)	0,064(1)	0,854(2)	0,231(1)	120(8)
H(8'A)	0,313(1)	0,787(2)	0,342(1)	81(6)
H(8'B)	0,343(1)	0,919(2)	0,293(1)	96(6)
H(9')	0,368(1)	0,911(2)	0,158(1)	91(6)
H(10')	0,381(1)	0,804(2)	0,025(1)	86(6)
H(11')	0,3254(9)	0,583(1)	-0,0049(9)	65(5)
H(12')	0,2632(8)	0,474(1)	0,0962(8)	45(4)
H(13')	0,2676(9)	0,451(2)	0,4226(9)	58(5)
H(14')	0,207(1)	0,509(2)	0,5443(9)	74(5)
H(15')	0,093(1)	0,695(2)	0,513(1)	88(6)
H(16')	0,061(1)	0,816(2)	0,375(1)	83(6)

halten wird, sondern diese sich auch optimal zu den Ringen C und D anordnen können.

Im Vergleich zu den übrigen Atomen in **3a** hat das Sauerstoffatom O(1') signifikant vergrößerte Schwingungsparameter, die mit dessen hoher Beweglichkeit im Kristall zusammenhängen.

Der sauerstoffhaltige Achtring ist nicht spannungsfrei, was an der starken Deformation einzelner Bindungswinkel (Tab. III) sichtbar wird. So ist

der Winkel am Spirokohlenstoff C(4')–C(1)–C(6') mit 124,1(2)° gegenüber dem entsprechenden Winkel in 3,3-Dimethoxycarbonyl-1-methyl-2-phenylcyclopropan von 114,7(1)° [10] erheblich aufgeweitet. Die Winkel C(3)–C(1)–C(6') mit 113,0(1)°, C(2)–C(1)–C(4) mit 113,5(1)° sowie C(3)–C(1)–C(4') mit 116,9(1)° und C(2)–C(1)–C(6') mit 117,2(1)° sind gegenüber dem Vergleichswert von 120° (Mittelwert) deutlich gestaucht.

Tab. II. Torsionswinkel in Grad.

C(3)–C(1)–C(2)–C(10)	177,9	C(1)–C(2)–C(10)–C(15)	–170,0	O(1')–C(2')–C(3')–C(16')	88,4
C(4')–C(1)–C(2)–C(3)	–106,2	C(3)–C(2)–C(10)–C(11)	–175,8	C(2')–C(3')–C(4')–C(1)	–15,2
C(4')–C(1)–C(2)–C(10)	71,7	C(3)–C(2)–C(10)–C(15)	5,7	C(2')–C(3')–C(4')–C(13')	170,0
C(6')–C(1)–C(2)–C(3)	98,2	C(1)–C(3)–C(4)–C(5)	13,8	C(16')–C(3')–C(4')–C(1)	172,1
C(6')–C(1)–C(2)–C(10)	–83,9	C(1)–C(3)–C(4)–C(9)	–164,1	C(16')–C(3')–C(4')–C(13')	–2,7
C(2)–C(1)–C(3)–C(4)	171,4	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	175,1	C(2')–C(3')–C(16')–C(15')	–171,2
C(4')–C(1)–C(3)–C(2)	99,2	C(2)–C(3)–C(4)–C(9)	–2,7	C(4')–C(3')–C(16')–C(15')	1,7
C(4')–C(1)–C(3)–C(4)	–89,4	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–178,4	C(1)–C(4')–C(13')–C(14')	–174,0
C(6')–C(1)–C(3)–C(2)	–107,0	C(9)–C(4)–C(5)–C(6)	–0,5	C(3')–C(4')–C(13')–C(14')	1,1
C(6')–C(1)–C(3)–C(4)	64,4	C(3)–C(4)–C(9)–C(8)	178,6	C(1)–C(6')–C(7')–C(8')	–10,2
C(2)–C(1)–C(4')–C(3')	–111,7	C(5)–C(4)–C(9)–C(8)	0,8	C(1)–C(6')–C(7')–C(9')	174,5
C(2)–C(1)–C(4')–C(13')	63,0	C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–0,3	C(12')–C(6')–C(7')–C(8')	174,4
C(3)–C(1)–C(4')–C(3')	–167,6	C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	0,9	C(12')–C(6')–C(7')–C(9')	–0,8
C(3)–C(1)–C(4')–C(13')	7,2	C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	–0,6	C(1)–C(6')–C(12')–C(11')	–175,1
C(6')–C(1)–C(4')–C(3')	41,8	C(7)–C(8)–C(9)–C(4)	–0,3	C(7')–C(6')–C(12')–C(11')	0,6
C(6')–C(1)–C(4')–C(13')	–143,4	C(2)–C(10)–C(11)–C(12)	–179,8	C(6')–C(7')–C(8')–O(1')	–82,6
C(2)–C(1)–C(6')–C(7')	173,8	C(15)–C(10)–C(11)–C(12)	–1,3	C(9')–C(7')–C(8')–O(1')	92,8
C(2)–C(1)–C(6')–C(12')	–10,9	C(2)–C(10)–C(15)–C(14)	179,6	C(6')–C(7')–C(9')–C(10')	0,2
C(3)–C(1)–C(6')–C(7')	–130,5	C(11)–C(10)–C(15)–C(14)	1,0	C(8')–C(7')–C(9')–C(10')	–175,4
C(3)–C(1)–C(6')–C(12')	44,8	C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	0,4	C(7')–C(9')–C(10')–C(11')	0,6
C(4')–C(1)–C(6')–C(7')	21,1	C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	0,7	C(9')–C(10')–C(11')–C(12')	–0,8
C(4')–C(1)–C(6')–C(12')	–163,6	C(12)–C(13)–C(14)–C(15)	–0,9	C(10')–C(11')–C(12')–C(6')	0,2
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–166,7	C(13)–C(14)–C(15)–C(10)	0,0	C(4')–C(13')–C(14')–C(15')	1,5
C(10)–C(2)–C(3)–C(1)	–177,0	C(8')–O(1')–C(2')–C(3')	56,1	C(13')–C(14')–C(15')–C(16')	2,5
C(10)–C(2)–C(3)–C(4)	16,3	C(2')–O(1')–C(8')–C(7')	60,0	C(14')–C(15')–C(16')–C(3')	0,9
C(1)–C(2)–C(10)–C(11)	8,5	O(1')–C(2')–C(3')–C(4')	–84,3		

Tab. III. Bindungswinkel in Grad (in Klammern Standardabweichung).

C(2)–C(1)–C(3)	50,2(1)	C(6)–C(7)–C(8)	120,1(2)	C(1)–C(4')–C(13')	118,0(2)
C(2)–C(1)–C(4')	113,5(1)	C(7)–C(8)–C(9)	120,0(2)	C(3')–C(4')–C(13')	117,3(2)
C(2)–C(1)–C(6')	117,2(1)	C(4)–C(9)–C(8)	120,1(2)	C(1)–C(6')–C(7')	125,3(2)
C(3)–C(1)–C(4')	116,9(1)	C(2)–C(10)–C(11)	119,7(2)	C(1)–C(6')–C(12')	117,6(2)
C(3)–C(1)–C(6')	113,0(1)	C(2)–C(10)–C(15)	121,1(2)	C(7')–C(6')–C(12')	117,0(2)
C(4')–C(1)–C(6')	124,1(2)	C(11)–C(10)–C(15)	119,2(2)	C(6')–C(7')–C(8')	123,6(2)
C(1)–C(2)–C(3)	64,6(1)	C(10)–C(11)–C(12)	120,5(2)	C(6')–C(7')–C(9')	119,3(2)
C(1)–C(2)–C(10)	141,4(2)	C(11)–C(12)–C(13)	120,3(2)	C(8')–C(7')–C(9')	116,9(2)
C(3)–C(2)–C(10)	154,0(2)	C(12)–C(13)–C(14)	120,0(2)	O(1')–C(8')–C(7')	111,7(2)
C(1)–C(3)–C(2)	65,2(1)	C(13)–C(14)–C(15)	120,4(2)	C(7')–C(9')–C(10')	122,4(2)
C(1)–C(3)–C(4)	139,0(2)	C(10)–C(15)–C(14)	119,7(2)	C(9')–C(10')–C(11')	118,8(2)
C(2)–C(3)–C(4)	154,9(2)	C(2')–O(1')–C(8')	112,6(2)	C(10')–C(11')–C(12')	120,2(2)
C(3)–C(4)–C(5)	118,7(2)	O(1')–C(2')–C(3')	110,2(2)	C(6')–C(12')–C(11')	122,4(2)
C(3)–C(4)–C(9)	122,2(2)	C(2')–C(3')–C(4')	122,1(2)	C(4')–C(13')–C(14')	122,3(2)
C(5)–C(4)–C(9)	119,1(2)	C(2')–C(3')–C(16')	118,5(2)	C(13')–C(14')–C(15')	119,7(2)
C(4)–C(5)–C(6)	120,3(2)	C(4')–C(3')–C(16')	119,0(2)	C(14')–C(15')–C(16')	119,0(2)
C(5)–C(6)–C(7)	120,4(2)	C(1)–C(4')–C(3')	124,5(2)	C(3')–C(16')–C(15')	122,6(2)

Die Ebene durch C(1), C(6'), C(4') steht nicht genau senkrecht auf der des Cyclopropenrings (85,4°), dies ist ebenfalls eine Folge des sterischen Drucks an dieser Stelle. An den ankondensierten Aromaten sind die Winkel C(1)–C(4')–C(3') mit 124,5(2)°, C(1)–C(6')–C(7') mit 125,3(2)° sowie C(2')–C(3')–C(4') mit 122,2(2)° und C(6')–C(7')–C(8') mit 123,6(2)° ebenfalls aufgeweitet. Die ent-

sprechenden Komplementärwinkel sind wiederum auf 117° (Mittelwert) gestaucht.

Aufgrund dieser Winkeldeformationen weichen auch die von den anellierten Aromaten ausgehenden Bindungen aus den Aromatenebenen mit den Torsionswinkeln C(1)–C(4')–C(3')–C(2') = –15,2(3)° und C(1)–C(6')–C(7')–C(8') = –10,2(3)° ab. Während an den benzylichen Kohlenstoff-

atomen die Winkel O(1')–C(2')–C(3') mit 110,2(2)° und O(1')–C(2')–C(7') mit 111,7(2)° im erwarteten Bereich liegen, befindet sich C(2')–O(1')–C(8') mit 112,6(2)° an der oberen Grenze der für Etherbrücken üblichen Werte.

Alle weiteren Bindungswinkel und Bindungsabstände liegen im erwarteten Bereich. So wurde für die Bindungslängen C(2)–C(10) und C(3)–C(4) 1,443(2) Å bzw. 1,445(2) Å gemessen; der gemittelte Literaturwert [11] liegt bei 1,447 Å. Analoges ist zutreffend für die C(2)–C(3)-Doppelbindung, deren Bindungslänge mit 1,291(2) Å nur unwesentlich von der gemittelten (1,294 Å) abweicht und für die C(1)–C(2)- bzw. C(1)–C(3)-Einfachbindungen mit Längen von 1,525(2) Å und 1,518(2) Å im Vergleich zu 1,509 Å. Die Winkel der Cyclopropenteilstruktur können mit denen einer bereits untersuchten Spiroverbindung [12] verglichen werden. Der C(2)–C(1)–C(3)-Winkel entspricht mit 50,2(1)° beinahe dem Literaturwert von 49°. Noch näher an ihrem Vergleichswert von 65° liegen die Winkel C(1)–C(2)–C(3) mit 64,6(1)° und C(1)–C(3)–C(2) mit 65,2(1)°.

Experimenteller Teil

1. Geräte und Hilfsstoffe

IR-Spektren: Kristalline Verbindungen werden als KBr-Preßlinge gemessen. – NMR-Spektren: WM 250 der Fa. Bruker (innerer Standard TMS),

Lösungsmittel falls nicht anders angegeben CDCl₃. – Massenspektren: Varian 311A bei 100 eV. – Kieselgel, Machery Nagel (Korngröße 0,063–0,2 mm), Al₂O₃, Fluka Typ 507 (Korngröße 100–125 mesh).

2. Darstellungsmethoden

Spiro[2,3-diphenylcyclopropen-1,5'-dibenzo- [c,f]oxocan] (3a)

Zu einer Lösung von 1,4 g (6,8 mmol) Diphenylcyclopropenon (**2a**) in 10 ml CHCl₃ werden unter Argon 0,248 g (0,228 mmol) Yb(fod)₃ sowie 1,36 g (13,6 mmol) Benzocyclopropen (**1**) gegeben und die Reaktionslösung 5 d auf 47 °C erhitzt. Abkühlen auf R.T. führt zu einem farblosen Niederschlag. Nach Erhitzen dessen etherischer Suspension und Abfiltrieren des ungelösten Rückstands farblose Kristalle von **3a**, Schmp. 210 °C, Ausbeute 1,06 g (40,5%). – IR: 3060 cm⁻¹, 3020 (Aryl-H), 2980–2890 (CH₂), 1600 (C=C, arom.), 1040 (C–O–C). – ¹H-NMR: δ = 7,51 (m, 4H, arom. H), 7,27–6,29 (m, 14H, arom. H), 4,64 (s, 4H, 2 CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 145,9 (C=C), 66,9 (CH₂), 36,2 (spiro-C). – MS (100 eV): *m/z* (%) = 386 (40,25) [M⁺].

C₂₉H₂₂O (386,5)

Ber. C 90,11 H 5,75,

Gef. C 89,97 H 5,85.

Spiro[2,3-diphenylcyclopropen-1,5'-dibenzo- [c,f]thiocan] (3b)

C(1)–C(2)	1,525(2)	C(8)–C(9)	1,380(2)	C(4')–C(13')	1,391(2)
C(1)–C(3)	1,518(2)	C(10)–C(11)	1,385(2)	C(6')–C(7')	1,398(2)
C(1)–C(4')	1,511(2)	C(10)–C(15)	1,388(2)	C(6')–C(12')	1,390(2)
C(1)–C(6')	1,518(2)	C(11)–C(12)	1,375(2)	C(7')–C(8')	1,499(3)
C(2)–C(3)	1,291(2)	C(12)–C(13)	1,366(3)	C(7')–C(9')	1,394(3)
C(2)–C(10)	1,443(2)	C(13)–C(14)	1,378(3)	C(9')–C(10')	1,362(3)
C(3)–C(4)	1,445(2)	C(14)–C(15)	1,380(2)	C(10')–C(11')	1,362(3)
C(4)–C(5)	1,374(2)	O(1')–C(2')	1,433(3)	C(11')–C(12')	1,378(2)
C(4)–C(9)	1,381(2)	O(1')–C(8')	1,421(3)	C(13')–C(14')	1,381(2)
C(5)–C(6)	1,374(3)	C(2')–C(3')	1,487(3)	C(14')–C(15')	1,362(3)
C(6)–C(7)	1,360(3)	C(3')–C(4')	1,392(2)	C(15')–C(16')	1,357(3)
C(7)–C(8)	1,366(3)	C(3')–C(16')	1,394(3)		

Tab. IV a. Bindungsabstände in Å (in Klammern Standardabweichung in Einheit der letzten Stelle).

C(5)–H(5)	0,939(17)	C(14)–H(14)	0,955(18)	C(11')–H(11')	0,962(15)
C(6)–H(6)	0,965(21)	C(15)–H(15)	0,971(14)	C(12')–H(12')	0,958(14)
C(7)–H(7)	0,988(17)	C(2')–H(2'A)	1,016(17)	C(13')–H(13')	0,981(16)
C(8)–H(9)	0,945(18)	C(2')–H(2'B)	1,017(23)	C(14')–H(14')	1,059(16)
C(9)–H(9)	0,968(16)	C(8')–H(8'A)	1,016(18)	C(15')–H(15')	0,957(18)
C(11)–H(11)	0,959(16)	C(8')–H(8'B)	1,009(20)	C(16')–H(16')	0,952(18)
C(12)–H(12)	0,996(16)	C(9')–H(9')	0,956(19)		
C(13)–H(13)	0,970(17)	C(10')–H(10')	0,944(19)		

Tab. IV b.

Eine Lösung von 0,755 g (3,4 mmol) Diphenylcyclopropenthion (**2b**) in 10 ml CHCl_3 wird unter Argon mit 0,124 g (0,114 mmol) Yb(fod)_3 sowie 0,68 g (6,8 mmol) **1** versetzt und die Reaktionslösung 5 d auf 47 °C erhitzt. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt nach Abziehen des Lösungsmittels mittels SC (Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (10:1)); gelbliches Öl, jedoch aus Methanol gelbe Kristalle von **3b**, Schmp. 200 °C, Ausbeute 0,92 g (67,2%). – IR: 3060 cm^{-1} , 3020 (Aryl-H), 2930 (CH_2), 1600 ($\text{C}=\text{C}$), arom., 700 ($\text{C}-\text{S}$ -Valenzschw.). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 7,71–7,05 (m, 18 H, arom. H), 1,57 (s, 4 H, 2 CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 152,3 ($\text{C}=\text{C}$), 35,7 (spiro-C), 31,9 (CH_2). – MS (100 eV): m/z (%) = 402 (100) [M^+].

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{S}$ (402,6)

Ber. 402,1442,

Gef. 402,1442 (MS).

3. Röntgenstrukturanalyse von **3a**

Aus Acetonitril Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/a$ (No. 14 Int. Tables) mit den Zellparametern: a = 14,572(2), b = 9,993(1), c = 15,189(2) Å; β = 108,29(1)°; Z = 4; D_x = 1,222 g cm^{-3} , Messung auf Enraf-Nonius-CAD4-

Vierkreis-Diffraktometer (Graphit-monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung), gemessen bis $\sin \theta/\lambda$ = 0,682 Å $^{-1}$, 5053 symmetrieunabhängige Reflexe, Strukturlösung nach der direkten Methode (MULTAN 82), Verfeinerung nach dem full-matrix-least-squares-Verfahren, welche Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen und die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren einschließt, R -Wert = 0,039 für 2073 beobachtete Reflexe [$I \geq 3,0\sigma(I)$].

Wir danken der BASF-Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer, Th. Eichinger, Z. Sui sowie Frau G. Baumann für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für die Anfertigung der IR-, UV- und Massenspektren sowie Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien sowie der Fa. ICN – Biomedicals, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

-
- [1] S. Korte, Dissertation, Universität Köln (1968).
[2] K. Potts und J. Baum, *Chem. Rev.* **74**, 189 (1974).
[3] H. Yoshida und M. Nakajima, *Synthesis* **1981**, 36.
[4] I. Webb und G. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 752 (1951).
[5] S. Danishefsky und M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 2507.
[6] M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis* **12**, 559 (1986).
[7] S. Danishefsky und M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 721.

- [8] R. Langley (Jr.) und W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3079 (1950).
[9] B. Krämer, Dissertation, Universität Heidelberg (1990).
[10] Ch. Rommig und A. Berg, *Acta Chem. Scand.* **A33**, 271 (1979).
[11] E. Allen und O. Kennard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 1.
[12] H. Dürr, Saarbrücken – Privatmitteilung.