

[8+2]-Cycloadditionen mit Benzylidenmalonsäurederivaten: Steuerung der Stereochemie durch die Carbonsäurestrukturteile [1]

[8+2]-Cycloadditions with Benzylidene Malonic Acid Derivatives:
The Role of Carboxylic Groups in Stereoselectivity [1]

Jörg Daub*, Sebastian Gierisch, Thomas Knöchel und Erika Salbeck

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, FRG

Gerhard Maas

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern

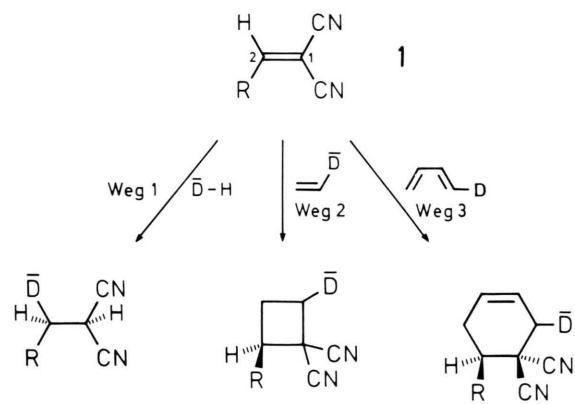
Professor Rudolf Gompper zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **41b**, 1151–1160 (1986); eingegangen am 17. Februar 1986

Activated Olefins, Cross Conjugated 8- π -System, Hydroazulenes, [8+2]-Cycloaddition,
Stereochemistry, Crystal Structure, ^1H NMR Spectra

The stereochemistry of the regiospecific [8+2]-cycloaddition of 8-methoxyheptafulvene (**2**) with Michael type olefins is elaborated. The stereoselectivities are decreasing in the series α -cyanacrylic acid ester (**9**), 1,1-dicyanethene derivatives (**1**), 5-phenylmethylene-1,3-dioxane-4,6-dione (**6**). The mechanistic impact is discussed. The structure of the tetrahydroazulenes **3–5**, **7**, **8** and **10**, which are formed in good chemical yields are determined, mainly by ^1H NMR. The molecular structure of **3c** is determined by X-ray crystallography.

Nukleophile Reagentien reagieren mit 1,1-Dicyanoethenen (**1**) an C2 (Weg 1) [2, 3]. Cycloaddukte entstehen bei Umsetzungen von **1** mit elektronenreichen Alkenen (Weg 2) oder Alkadienen (Weg 3) [4]. Zahlreiche Detailuntersuchungen haben zum größeren Verständnis des Mechanismus dieser Reaktion beigetragen [4, 5]. Den Regeln der „Erhaltung der Orbitalsymmetrie“ folgend, ist die Tendenz zur Ausbildung von zwitterionischen Zwischenstufen bei [2+2]-Cycloadditionen größer als bei



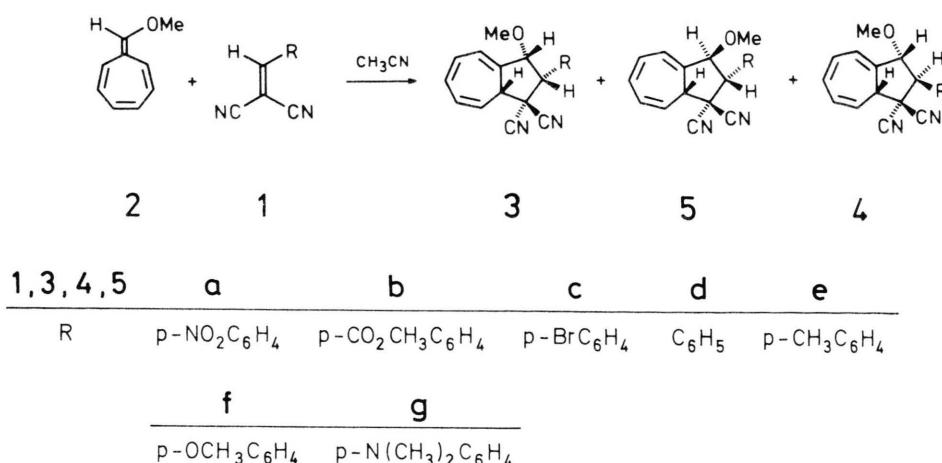
den [4+2]-Varianten [6]. Beide Arten von Cycloadditionen zeichnen sich jedoch durch hohe Regioselektivität und geringere, meist vom speziellen Beispiel abhängige Stereoselektivität aus [4b, c]. Bei einer energetischen Betrachtung wird dies verständlich: Die Kontrolle der Regiochemie durch die Größe der betreffenden Atomorbitalkoeffizienten lässt größere Energiedifferenzen für konkurrierende Reaktionen erwarten als die durch „Sekundärwechselwirkungen“ gesteuerte Stereoselektion.

Die [8+2]-Cycloaddition gehört zum Typus der „symmetrieerlaubten“ Reaktionen [7]. Im Falle des kreuzkonjugierten Heptafulvens (**2**) als Acht- π -Elektronen-Reaktionspartner hat man es mit einem stereochemisch nahezu fixierten Polyen zu tun [8]. Wie selektiv sind Regiochemie und Stereochemie dieser [8+2]-Cycloadditionen von **2**? Hohe Regioselektivität [9] und vom Polyenophil abhängige Stereochemie ergaben bisherige Untersuchungen [7].

Im folgenden werden weitere Informationen über den stereochemischen Ablauf der Reaktion 1,1-bis-akzeptor-substituierter Alkene mit 8-Methoxyheptafulven (**2**) gegeben. Diese Untersuchungen sind Grundlage und Vorarbeit für eine mechanistische Studie von [8+2]-Cycloadditionen. Außerdem sind die Tetrahydroazulene **3–5** Vorstufen für Synthesen photochromer Dihydroazulene [10] und von 1,1-Dicyan-2,3-dihydroindenderivaten [11, 12].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Daub.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340-5087/86/0900-1151/\$ 01.00/0



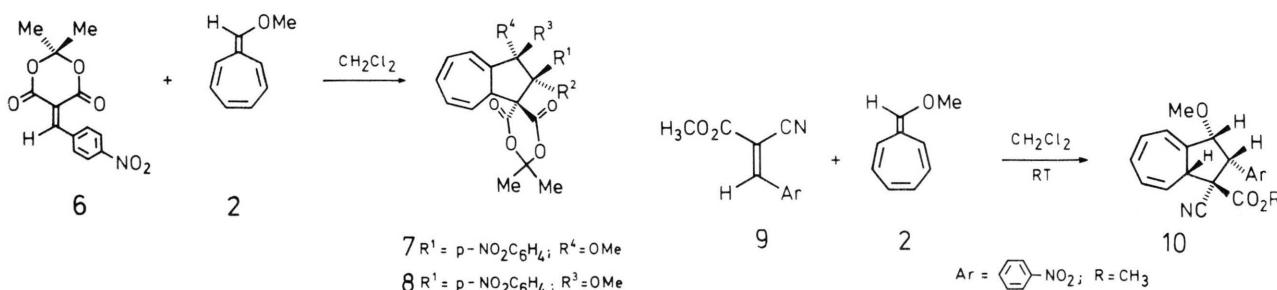
Cycloadditionen

Ziehende Substituenten im Arylrest der 1,1-Dicyanethene (**1**) beschleunigen die Umsetzung mit 8-Methoxyheptafulven **2**: Beispielsweise reagiert **1a** bei Raumtemperatur in 2 h quantitativ zu **3a–5a**. Demgegenüber konnte das Cycloaddukt **3g–5g** bei einer Reaktionsdauer von 5 d nur in einer Ausbeute von 16% erhalten werden. Die Umsetzungen von **6** und **9** mit **2** erwiesen sich ebenfalls als schnell bei Raumtemperatur. Die Cycloaddukte **7**, **8** und **10** entstanden wiederum in quantitativer Ausbeute.

Bei den Umsetzungen von **1** und **6** mit **2** entstehen Gemische von Stereoisomeren. Die Isomerenverhältnisse wurden mit $^1\text{H-NMR}$ oder HPLC-Analyse bestimmt und sind in Tab. I zusammengefaßt. Mit $^1\text{H-NMR}$ kann bei der Umsetzung von **9** mit **2** nur das Diastereomer **10** nachgewiesen werden (Tab. I).

Kristallstrukturanalyse

Die Konstitution der Tetrahydroazulene ergibt sich zweifelsfrei aus den NMR-Spektren [9]. Insbesondere die Kopplungen zwischen H₂ und H₃ sind



Tab. I. Diastereomerenverteilung bei der [8+2]-Cycloaddition von **2** mit **1**, **6** und **9**^a.

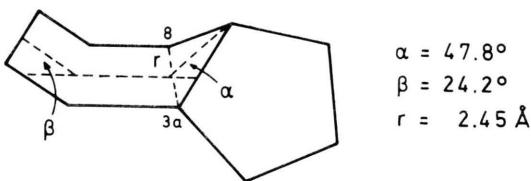
Polyenophil	Reaktionsbedingungen		Ausbeute [%]	Zusammensetzung des Rohprodukts [%]
	Temp. [°C]	Zeit [h]		
1a	25	20	94	65,5 (3a) : 22,7 (4a) : 11,8 (5a) ^c [9]
1c	25	20	97	74 (3c) : 12 (4c) : 14 (5c) ^b
1f	25	20	100	67 (3f) : 19 (4f) : 14 (5f) ^b
9	-60 bis -25	72	100	~90 (10) ^b
6	-78 bis -25	20	100	7 41 : 6; 8 44 : 9 ^{b,d}

^a Umsetzungen in Dichlormethan; ^b Ausbeuteverhältnisse bestimmt mit $^1\text{H-NMR}$; ^c Ausbeuteverhältnisse bestimmt mit HPLC; ^d weitere Zuordnungen der Diastereomeren, siehe Text.

beweisend für die Regiochemie des Reaktionsablaufes [13]. Zur Aufklärung der Stereochemie wurde für das bei der Umsetzung der 4-Bromphenyl-Verbindung **1c** mit **2** entstehende Hauptprodukt eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3c** in graphischer Darstellung. Der Hydroazulenstrukturteil hat die für diese Substanzklasse typische Anordnung: Siebenring-Wanne und den Fünfring in leicht verdrillter Briefumschlag-Anordnung, mit C2 als Spitze (der Winkel zwischen der Ebene C1–C2–C3 und der Kleinsten-Quadrat-Ebene C1–C8a–C3a be-

trägt $40,7^\circ$). Der Arylrest an C2 nimmt die pseudo-equatoriale Position ein. Die Anordnung des Siebenrings geht aus den Interplanarwinkeln $\alpha = 47,8^\circ$ und



$\beta = 24,2^\circ$ hervor. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tab. II und III zusammengestellt.

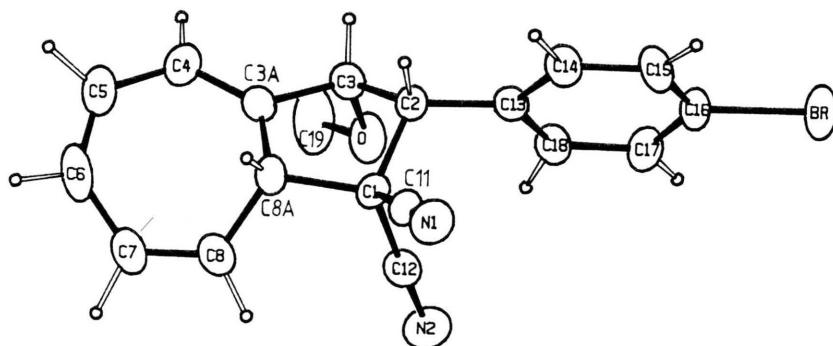


Abb. 1. ORTEP-Plot von ($2\alpha,3\alpha,8\alpha\beta$)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromophenyl)-1,1-azulen-dicarbonitril (**3c**).

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen d von **3c** [\AA]; Standardabweichungen stehen in Klammern.

Atom 1	Atom 2	d	Atom 1	Atom 2	d	Atom 1	Atom 2	d
Br	C16	1,895(6)	C2	C3	1,524(10)	C8	C8a	1,501(9)
O	C3	1,422(7)	C2	C13	1,512(8)			
O	C19	1,448(10)	C3a	C3	1,512(9)			
N1	C11	1,138(10)	C3a	C4	1,333(9)			
N2	C12	1,128(7)	C3a	C8a	1,478(10)			
C1	C2	1,551(9)	C4	C5	1,420(10)			
C1	C8a	1,561(8)	C5	C6	1,322(12)			
C1	C11	1,463(10)	C6	C7	1,416(10)			
C1	C12	1,479(7)	C7	C8	1,338(10)			

Tab. III. Ausgewählte Bindungswinkel von **3c** [$^\circ$].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
C3	O	C19	113,8(5)	C3	C2	C213	122,3(6)	C5	C6	C7	127,9(7)
C2	C1	C8a	102,9(5)	C3	C3a	C4	127,0(7)	C6	C7	C8	125,5(6)
C2	C1	C11	111,2(5)	C3	C3a	C8a	109,7(5)	C7	C8	C8a	123,0(6)
C2	C1	C12	111,0(5)	C4	C3a	C8a	123,2(6)	C1	C8a	C3a	105,3(5)
C8a	C1	C11	113,8(5)	O	C3	C2	108,5(5)	C1	C8a	C8	116,3(5)
C8a	C1	C12	112,2(5)	O	C3	C3a	111,0(5)	C3a	C8a	C8	110,9(6)
C11	C1	C12	105,9(5)	C2	C3	C3a	102,0(6)	N1	C11	C1	178,5(6)
C1	C2	C3	102,7(5)	C3a	C4	C5	126,5(8)	N2	C12	C1	177,2(7)
C1	C2	C13	114,4(5)	C4	C5	C6	125,6(6)				

Spektroskopische Daten der Tetrahydroazulene **3a, d, 4a, d** und **5a, d** sind bereits in Lit. [9] angegeben. Durch die röntgenographische Strukturermittlung von **3c** können nun die Strukturzuweisungen dieser und der neu synthetisierten Verbindungen mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren vorgenommen werden, da die Signalfolgen der Protonen der Hydroazulen-Strukturteile nahezu unabhängig von den Substituenten im Arylrest sind. Abb. 2 zeigt am Beispiel der *p*-NO₂C₆H₄-Verbindung die ^1H -NMR-Spektren der drei Diastereomeren **4** [14]. Typische Merkmale für die einzelnen Stereoisomere sind: 1. Hochfeldverschiebung ($\delta < 3$ ppm) von H8a, falls die Arylgruppe an C2 und H8a *cis*-ständig zueinander sind (Diastereomer **4**). 2. Die chemische Verschiebung von H2 ist nahezu unabhängig von der stereochemischen Anordnung. 3. Die Kopplung zwischen H2 und H3 (3J) ist größer bei den Isomeren **4** und **5** mit *trans*-ständigen Substituenten an C2 und C3 im Vergleich zu **3** mit entsprechend *cis*-ständigen Substituenten.

Durch die ^1H -NMR-Spektren lassen sich auch die Diastereomere **7** und **8** weitergehend charakterisieren: Zwei Diastereomere haben große Kopplungskonstanten [$^3J(\text{H}2-\text{H}3) = 9,7$ Hz bzw. 11,1 Hz]. Daraus ergibt sich, daß in den Isomeren **7** mit den Anteilen 41% und 6% die Arylgruppe an C2 und die Methoxygruppe an C3 *trans*-Anordnung besitzen. Die entsprechenden Kopplungskonstanten für die beiden anderen Diastereomeren **8** mit *cis*-Ständigkeit von OCH₃-Rest und Aryl-Gruppe sind $^3J = 7,4$ Hz und $^3J = 5,6$ Hz.

Die Stereochemie der Verbindung **10**, die bei der Umsetzung von **9** [15] und 8-Methoxyheptafulven (**2**) entsteht, stützt sich insbesondere auf die δ -Werte der Protonen H2, H3, H8 und H8a (Tab. IV).

Die merkliche Hochfeldverschiebung von H8a und die Tieffeldverschiebung von H2 in **10** gegenüber den 1,1-Dicarbonitrilen **3** ist durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe zu erklären. Die Esterfunktion steht somit *cis* zu H8a und H2. Ein

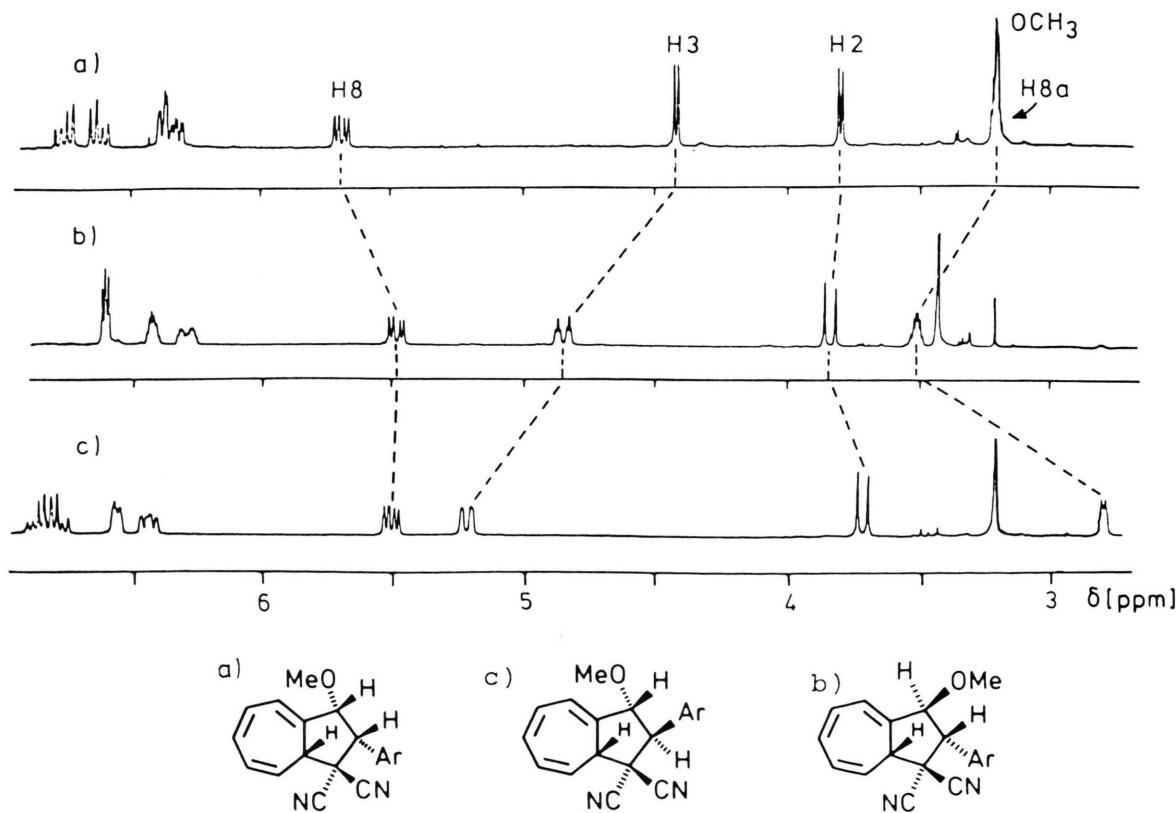
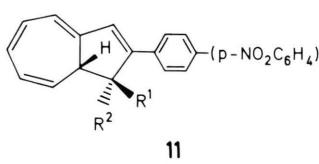


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der Diastereomeren **3a** (a), **4a** (c) und **5a** (b).

Tab. IV. Vergleich der chemischen Verschiebungen (δ -Werte in ppm) charakteristischer Protonen.

	H8a	H2	H3	H8
3a^a	3,21	3,80	4,42	5,68
3b	3,18	3,73	4,38	5,65
3c	3,16	3,65	4,34	5,66
3d	3,18	3,69	4,36	5,69
3e	3,19	3,67	4,35	5,70
3f	3,17	3,63	4,27	5,63
10	2,97	4,00	4,32	5,75
11a	3,48			5,88
11b^b	3,84			5,83
11c	3,33			5,87
11d	3,86			5,07

^a Lit. [9]; ^b Lit. [10].

11	R ¹	R ²
a	CO ₂ CH ₃	CN
b	CN	CN
c	NH COCH ₃	CN
d	CN	NH COCH ₃

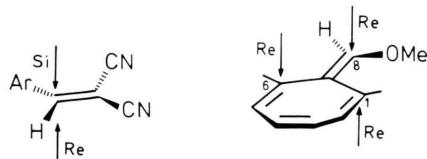
weiteres Argument für die *cis*-Ständigkeit von Estergruppe und δ (H8a) ist der Vergleich der chemischen Verschiebungen von H8a und H8 in den Tetraenen **11a–d**. Die cisoide Anordnung von H2 und H3 ergibt sich aus der Kopplungskonstante $^3J(H_2-H_3) = 4,0$ Hz.

Die Verbindungen **11a** und **11b** wurden durch Methanoleliminierung aus **10** und **3a–5a** hergestellt. Die diastereomeren Imidate **11c** und **11d** entstehen bei der Methanolysen von **11b** in alkalischem Medium.

Einige Bemerkungen zum Reaktionsablauf

Grundlage für die Diskussion der Stereochemie der Cycloaddition ist die in Tab. V gegebene Aufschlüsselung des Reaktionsablaufes in bezug auf die

relativen Topizitäten [16]. Für die Spezifizierung des stereochemischen Ablaufs ist die lk/ul-Nomenklatur unter Verwendung der Re/Si-Konvention gewählt [17]. Nach Tab. V wird eine deutliche Abnahme der Selektivitäten für die Bindungsknüpfung zwischen



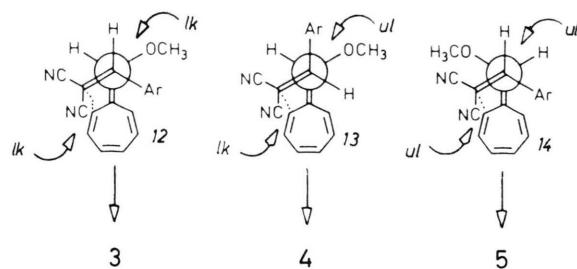
C8 des Heptafulvens **2** und C2 der Polyenophile in der Reihenfolge **9**>**1**>**6** gefunden.

In gleicher Weise nimmt auch die Diastereoselektivität für den Angriff des Polyenophils an C8 und C1 bzw. C6 ab. Eindeutig ist ein *endo*-Angriff des Polyenophils bei der Reaktion von **1** und **9** mit **2** begünstigt [18]. Mit modifizierten Fischer-Projektionen wird dies durch die Darstellungen **12** und **14** deutlich gemacht. Einem *exo*-Angriff entspricht die Bildung von **4** über **13**. Von Heptafulven **2** aus gesehen, erfolgt die Anknüpfung des Alkens bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten Seite aus, wie es die Projektionen **12** und **13** zeigen.

Die bei den Umsetzungen der 1,1-bis-akzeptor-substituierten Styrole **1**, **6** und **9** mit **2** gefundenen unterschiedlichen Stereoselektivitäten führen wir auf die unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der Übergangszustände zurück. Die Stereoselektivität als Maß für die Kompaktheit des Übergangszustandes! Demnach wird bei der Umsetzung der 1,1-Dicyanethene **1** mit **2** der Übergangszustand in einem früheren Stadium der Annäherung durchlaufen (d.h. mit längeren intermolekularen Bindungen) als bei der Umsetzung des weniger reaktionsfähigen **9**. Im Übergangszustand sind somit die intermolekularen Bindungen zwischen C8 (von **2**) und C2 (von **1**) und C1(6) (von **2**) und C1 (von **1**) länger. Gleiche Abstufungen bezüglich der Stereoselektivität ergeben auch

Polyenophil	Relative intermolekulare Topizitäten (C8 in 2 und C2 in 1 , 6 oder 9)		Relative intermolekulare Topizitäten (C8, C1 (C6) in 2)	
	like (lk)	unlike (ul)	like (lk)	unlike (ul)
1a	0,65	0,35	0,88	0,12
1d	0,68	0,32	0,88	0,12
1f	0,67	0,33	0,86	0,14
9	>0,9	<0,1	>0,9	<0,1
6	0,53	0,47	0,5	0,5

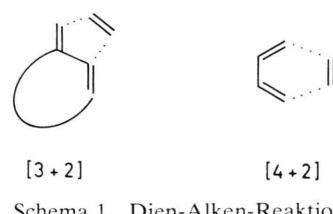
Tab. V. Diastereoselektivitäten der Umsetzungen von **2** mit 1,1-diazeptorsubstituierten Alkenen, aufgeschlüsselt nach den relativen Topizitäten.



die Umsetzungen von 1,1-Dicyanethenen und 1-Cyanacrylsäureestern mit Dienen [4c]. Auch hier reagiert das Acrylsäurederivat selektiver. Wie verhält sich die [4+2]-Cycloaddition bezüglich der Stereochemie im Vergleich zur [8+2]-Cycloaddition? Die Stereochemie der Umsetzung alkoxy-substituierter Diene mit **1** und dem entsprechenden Ethylester von **9** wurde von Broekhuis, Scheeren und Nivard untersucht [4c]. Es wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von 1-Methoxybutadien **15** mit Dicyanethan **1a** ebenfalls die *endo*-Reaktion unter Bildung von **16a** begünstigt ist [18]. Dagegen entsteht bei der Umsetzung von **15** mit dem α -Cyanacrylsäureethylester (**17**) das Stereoisomere **18b** als Hauptprodukt (*exo*-Reaktion).

Worauf ist die unterschiedliche Stereochemie der Umsetzungen von **9** mit dem Tetraen **2** einerseits und dem Dien **15** andererseits zurückzuführen? Jeweils auf den Dien-Strukturteil (z. B. C8, C7, C1, C2 in **2**) bezogen, bestehen typische Unterschiede zwischen beiden Reaktionen: Beide können als Umsetzungen des aktivierten Alkens mit einem Dien-Strukturteil

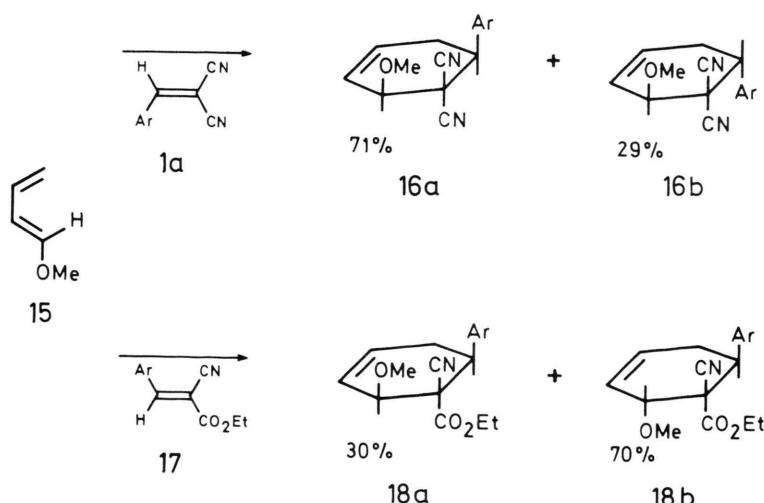
angesehen werden. Im Fall der Umsetzung zum Cyclohexen **16** oder **18** handelt es sich um die [4+2]-Cycloaddition mit Angriff an den Positionen 1 und 4 des Butadiens. Im Falle der Hydroazulenbildung liegt eine [3+2]-Cycloaddition zwischen dem Polyenophil und dem *s-trans*-Dien-Strukturteil von **2** vor. Die räumlichen Verhältnisse sind somit verschieden, so daß Sekundärwechselwirkungen der Substituenten mit den Strukturteilen des Polyens zu unterschiedlichen Selektivitäten führen. Weitere Untersuchungen darüber sind im Gange.



Schema 1. Dien-Alken-Reaktion: [3+2]- und [4+2]-Varianten.

Experimenteller Teil

- Spektroskopische Methoden, IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 und Beckman Acculab 1 und 3. – Elektronenspektren: Beckman Acta M VI. – ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WM-250. – Massenspektren: Varian CH 5 und MAT 311 A.
- Analytische Trennungen: Präparative Säulentrennung: Silica WOELM 63-200; HPLC: Detektion: Waters M 440, bzw. HP 1084 B, 254 nm. – Säule: 5 μ SI 60; 250×4 mm, Laufmittel: 98%



- Hexan, 1,8% *tert*-Butylmethylether, 0,2% Acetonitril.
- c) Röntgenstrukturanalyse: Enraf Nonius CAD 4 mit Kleinrechner PDP II/23 plus.
- d) Synthesen: Schmp.: Unkorrigiert. – Sämtliche Cycloadditionsreaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte durch Knoevenagel-Kondensation analog Lit. [2c], bzw. aus Cycloheptatrien-carbaldehyddimethylacetal [8a].

*Allgemeine Vorschrift für die Synthese
der 1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-arylazulen-
1,1-dicarbonitrile (3–5)*

Zu einer frisch hergestellten, stickstoffgesättigten Lösung des 8-Methoxyheptafulvens **2** in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan wird das jeweilige Benzylidenpropandinitril **1** gegeben und bei R.T. unter Luftausschluß gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach beendeter Cycloaddition ist die ursprünglich tiefdunkelrote Lösung durchsichtig braun. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das verbleibende braune Öl in Ether aufgenommen, wieder einrotiert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen bräunlich-farblosen Feststoff.

Kristallstrukturanalyse von 3c [19]

$C_{19}H_{15}BrN_2O$, M = 367,3; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 10,537(4)$, $b = 14,782(7)$, $c = 11,892(6)$ Å; $\beta = 112,69(4)^\circ$; $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1,427 \text{ g cm}^{-3}$. Im Bereich $2,00 < \theta < 23,50^\circ$ wurden 2520 unabhängige Reflexe gemessen (MoK_α , Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, Scanbreite $(0,85 + 0,35 \tan \theta)^\circ$ Scangeschwindigkeit $1,5\text{--}5^\circ \text{ min}^{-1}$). Anhand von 3 Kontrollreflexen wurde eine anisotrope Korrektur für den Intensitätsabfall während der Messung vorgenommen. Eine Absorptionskorrektur nach der Methode von Walker und Stuart [20] wurde durchgeführt ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 23,85 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst und mit Full-matrix-Least-squares-Methoden verfeinert (1830 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Reflexe $1\bar{0}\bar{1}$, $20\bar{2}$, 200 und 002 wegen $F_o \ll F_c$ und hohem $w \cdot \Delta^2 F$ eliminiert; $w = k/(\sigma^2(F_o) + (0,0225 \cdot F_o)^2)$, $R = 0,070$, $R_w = 0,070$; shift/error-Verhältnis $\leq 0,76$). Die H-Atome der Methylgruppe konnten nicht lokalisiert werden. H6 und H14 wurden berechnet und nicht verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Holland) durchgeführt.

*(1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-carbomethoxy)phenyl-1,1-azulendifcarbonitril)
(3b–5b)*

Ansatz: 3,02 g (22,5 mmol) 8-Methoxyheptafulven **2**, 4,25 g (20,0 mmol) **1b**; Reaktionszeit: 22 h bei R.T.; Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂: breite, gelbe Zone; Ausbeute: 5,92 g gelbes Öl (85% d. Th.) **3b**. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 3,17$ (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), darunter (m; 1H, H8a), 3,73 (d, $J = 4,0$ Hz; 1H, H2), 3,91 (s; 3H, $-\text{COOCH}_3$), 4,38 (d, $J = 4,0$ Hz; 1H, H3), 5,65 (dd, $J = 9,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz; 1H, H8), 6,10–6,80 (m; 4H, H4 bis H7), 7,45–8,30 (m; 4H, Aromaten-H).

(2 α ,3 α ,8a β)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromo)phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (3c)

Ansatz: 3,2 g (23,8 mmol) **2**, 3,6 g (15,4 mmol) **1c**, Reaktionszeit: 20 h bei R.T.; Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂; Ausbeute: 5,47 g hellgelber Feststoff (97% d. Th.) **3c–5c**.

Die entstandenen Diastereomere wurden durch analytische HPLC getrennt. Das Produktgemisch enthielt 76% Hauptprodukt **4c** und 24% **5c**, **6c**. Mit ¹H-NMR (250 MHz, Lösungsmittel CDCl₃) ergibt sich folgende Diastereomerenverteilung: **3c**:**4c**:**5c** = 74:12:14. Das Hauptprodukt wurde durch zweimaliges Digerieren des Rohprodukts mit Ether und anschließende viermalige Umkristallisation aus Ethanol rein erhalten. **3c**: Schmp. 156 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3100 w, 3015 w, 2985, 2945, 2895, 2830, 2255 w (CN), 1585 w, 1490 s, 1080 s, 830 s, 710 s cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 225 (4,2), 273 nm (3,5). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 3,16$ (mc; 1H, H8a), 3,17 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,65 (d, $J = 3,8$ Hz; 1H, H2), 4,34 (dd, $J = 3,8$ Hz, $J = 0,6$ Hz; 1H, H3), 5,66 (dd, $J = 9,9$ Hz, $J = 4,2$ Hz; 1H, H8), 6,30 (ddd, $J = 9,9$ Hz, $J = 5,7$ Hz, $J = 1,9$ Hz; 1H, H7), 6,34 (dd, $J = 5,7$ Hz, $J = 0,6$ Hz; 1H, H4), 6,59 (dd, $J = 11,3$ Hz, $J = 5,7$ Hz; 1H, H6), 6,72 (dd, $J = 11,3$ Hz, $J = 5,7$ Hz; 1H, H5), 6,72 (dd, $J = 11,3$ Hz, $J = 5,7$ Hz; 1H, H5), 7,61 (m; 4H, Aromaten-H).

$C_{19}H_{15}BrN_2O$ (367,25)

Ber. C 62,14 H 4,12 N 7,63,
Gef. C 62,01 H 4,12 N 7,62.

(2 α ,3 β ,8a α)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromo)phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (4c)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃; nur typische Signale): $\delta = 2,73$ (m; 1H, H8a), 3,36 (s; 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,54 (d, $J = 9,3$ Hz; 1H, H2), 5,13 (d, $J = 9,3$ Hz; 1H, H3), 5,47 (dd, $J = 9,3$ Hz, $J = 4,3$ Hz; 1H, H8).

(2a,3β,8aβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-bromo)phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (5c)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃; nur typische Signale): δ = 3,68 (d, J = 10,2 Hz; 1H, H2), 4,76 (dm, J = 10,2 Hz; 1H, H3), 5,47 (dd, J = 9,7 Hz, J = 3,9 Hz; 1H, H8).

1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-methyl)phenyl-1,1-azulendifcarbonitril (3e–5e)

Ansatz: 1,28 g (9,54 mmol) **2**, 1,6 g (9,54 mmol) **1e**, 10 mg Hydrochinon; Reaktionszeit: 23 h bei R.T.; Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂: Gelbe Zone; Einrotieren des Eluats ergab 2,33 g gelbliches Öl, das nach ¹H-NMR noch 35% nicht umgesetztes **1e** enthielt; dieses konnte durch zweifache Kristallisation aus CHCl₃ mit nachfolgender Filtration aus der Lösung entfernt werden. Ausbeute: 1,51 g hellgelbes Öl (52% d.Th.) **3e–5e**. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2,35 (s; 3H, –CH₃), 3,15 (s; 3H, –OCH₃), darunter (m; 1H, H8a), 3,67 (d, J = 3,8 Hz; 1H, H2), 4,35 (d, J = 3,8 Hz; 1H, H3), 5,70 (dd, J = 4,0 Hz, J = 9,5 Hz; 1H, H8), 6,15–6,80 (m; 4H, H4 bis H7), 7,15–7,80 (m; 4H, Aromaten-H).

(2a,3a,8aβ)-(2a,3β,8aa)-(2a,3β,8aβ)-1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-1,1-azulendifcarbonitril 3f, 4f, 5f

1,10 g (8,21 mmol) **2** und 1,51 g (8,21 mmol) **1f** werden in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ bei R.T. 20 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2,61 g (100% d.Th.) rötliches Öl, das nach ¹H-NMR (60 MHz) die drei Diastereomeren **3f**, **4f**, **5f** im Verhältnis 67:19:14 enthält. Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ ergibt: 1. Fraktion: nach Umkristallisation (Ether/Pentan) 1,56 g (60% d.Th.), weiße Kristalle, Schmp. 119–124 °C; Gemisch **3f**:**5f** 3,6:1; 2. Fraktion: Gemisch **5f**:**4f** ca. 1:1.

C₂₀H₁₈N₂O₂ (318,3)

Ber. 318,13682,

Gef. 318,13684 (MS).

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz; im Stereoisomerengemisch, Signale z.T. überlagert): **3f** (im Gemisch mit **5f**): 3,17 (s; 3H, –OCH₃), 3,17 (m; 1H, H8a), 3,63 (d, J = 3,9 Hz; 1H, H2), 3,78 (s; 3H, Aryl-OCH₃), 4,27 (d, J = 3,9 Hz; 1H, H3), 5,63 (dd, J = 9,6 Hz, J = 4,0 Hz; 1H, H8), 6,10–6,67 (m; 4H, H4 bis H7), 6,90 und 7,67 (d; 4H, Aromaten-H). – **5f** (im Gemisch mit **3f**): 3,35 (s; 3H, –OCH₃), 3,43 (m; 1H, H8a), 3,58 (d; 1H, H2), 3,78 (s; 3H, Aryl-OCH₃), 4,73 (d; 1H, H3), 5,45 (dd; 1H, H8), 6,10–6,67 (m; 4H, H4 bis H7), 6,91 und 7,34 (d; 4H, Aromaten-H). – **4f** (im Gemisch mit **5f**, nur die deutlich identifizier-

baren Signale sind angegeben): 2,70 (m; 1H, H8a), 3,17 (s; 3H, –OCH₃), 3,78 (s; 3H, Aryl-OCH₃), 6,93 und 7,47 (d, J = 8,5 Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 318 (3%, M⁺), 184 (7%), 135 (12%), 134 (100%), 119 (46%).

1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-dimethylamino)phenyl-1,1-azulendifcarbonitril 3g–5g

Ansatz: 1,15 g (8,57 mmol) **2**, 2,36 g (12,0 mmol) **1g**, 10 mg Hydrochinon; Reaktionszeit: 5 d bei R.T. Nicht umgesetztes **1g** wurde durch zweimalige Kri- stallisation (CCl₄; Toluol) und nachfolgende Filtration aus der Lösung entfernt. Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂ ergibt schmale gelbe Zone, bestehend aus dem **3g** und **1g**. Nochmaliges Ausfällen von **1g** (CHCl₃) ergab ein gelbes Öl, das nicht mehr kri- stallisierte und zu mehr als 90% aus **3g–5g** bestand (¹H-NMR). Ausbeute: 0,47 g (16,5% d.Th.) gelbes Öl **3g–5g**. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2,95 (s; 3H, –OCH₃), 3,28 (s; 3H, –N(CH₃)₂), 3,37 (s; 3H, –N(CH₃)₂), darunter (m; 1H, H8a), 3,70 (d, J = 4,0 Hz; 1H, H2), 4,29 (d, J = 4,0 Hz; 1H, H3), 5,57 (dd, J = 9,5 Hz, J = 4,0 Hz; 1H, H8), 6,10–6,95 (m; 6H, H4 bis H7, 2 Aromaten-H), 7,45–7,68 (m; 2H, 2 Aromaten-H).

1,2,3,8a-Tetrahydro-3-methoxy-2-(4-nitrophenyl)-spiro[2',2'-dimethyl-1',3'-dioxan-4',6'-dion-5',1-azulen] 7, 8

Zu einer Lösung von 900 mg (6,7 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gibt man bei –78 °C 1,44 g (5,2 mmol) **6**. Man lässt innerhalb 2 h auf R.T. kommen und röhrt noch 20 h. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) zeigt ein Gemisch von 4 Diastereomeren im Verhältnis von 44:41:9:6. Umkristallisation aus Ether ergab 1,82 g (85% d.Th.) **7, 8**. Fraktionierende Umkristallisation aus Ether er- gab die beiden trans-Isomere (bezüglich H2 und H3) mit den Anteilen 41% und 6% im Verhältnis 5:1 (250 MHz) und die beiden cis-Produkte mit den An- teilen 44% und 9% im Verhältnis 2:1 (250 MHz). – IR (KBr, Isomerengemisch): 1770 (CO), 1735 (CO), 1600, 1515, 1340 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz). **8** (1. Hauptprodukt 44%, im Gemisch mit 1. Nebenprodukt 9%): 1,72 (s; 3H, –CH₃), 1,80 (s; 3H, –CH₃), 3,25 (s; 3H, –OCH₃), 3,65 (m; 1H, H8a), 4,20 (d, J = 7,4 Hz; 1H, H2), 5,02 (d, J = 7,4 Hz; 1H, H3), 5,03 (d, J = 9,6 Hz; 1H, H8), 6,11 (m, J = 9,6 Hz, 5,5 Hz; 1H, H7), 6,44–6,69 (m; 3H, H4 bis H6), 7,43 und 8,16 (d, J = 8,9 Hz; 4H, Aroma- ten-H); **7** (2. Hauptprodukt 41%, im Gemisch mit

2. Nebenprodukt 6%): 1,48 (s; 3H, $-CH_3$), 1,59 (s; 3H, $-CH_3$), 2,21 (d, $J = 4,9$ Hz; 1H, H8a), 3,18 (s; 3H, $-OCH_3$), 4,38 (d, $J = 9,7$ Hz; 1H, H2), 5,78 (d, $J = 9,7$ Hz; 1H, H3), 5,52 (dd, $J = 9,6$ Hz, 4,9 Hz; 1H, H8), 6,36 (m, $J = 9,6$ Hz, 5,6 Hz; 1H, H7), 6,51–6,90 (m; 3H, H4 bis H6), 7,72 und 8,19 (d, $J = 8,7$ Hz; 4H, Aromaten-H); (1. Nebenprodukt 9%): 1,42 (s; 3H, $-CH_3$), 1,70 (s; 3H, $-CH_3$), 2,86 (dt, $J = 4,9$ Hz, 1,8 Hz, 1,8 Hz; 1H, H8a), 3,20 (s; 3H, $-OCH_3$), 4,60 (dd, $J = 5,6$ Hz, 0,7 Hz; 1H, H3), 4,64 (d, $J = 5,6$ Hz; 1H, H2), 5,19 (dd, $J = 9,6$ Hz, 4,9 Hz; 1H, H8), 6,19 (m; 1H, H7), 6,4–6,7 (m; 3H, H4 bis H6), 7,70 und 8,14 (d, $J = 8,7$ Hz; 4H, Aromaten-H).



Ber. C 64,23 H 5,15 N 3,40,
Gef. C 64,37 H 4,98 N 3,22.

(2. Nebenprodukt 6%): 1,59 (s; 3H, $-CH_3$), 1,70 (s; 3H, $-CH_3$), 3,43 (s; 3H, $-OCH_3$), 3,44 (m; 1H, H8a), 4,29 (d, $J = 11,1$ Hz; 1H, H2), 4,93 (dd, $J = 10,1$ Hz, 4,2 Hz; 1H, H8), 5,39 (d, $J = 11,1$ Hz; 1H, H3), 6,11 (dm, $J = 10,1$ Hz; 1H, H7), 6,4–6,7 (m; 3H, H4 bis H6), 7,55 und 8,22 (d, $J = 8,6$ Hz; 4H, Aromaten-H).

(1 α ,2 β ,3 β ,8 $\alpha\alpha$)-1,2,3,8 a -Tetrahydro-3-methoxy-1-cyano-2-(4-nitrophenyl)-1-azulencarbonsäuremethylester (10)

Zu 1,60 g (11,9 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden bei -60 °C unter N₂ 2,02 g (8,7 mmol) **9** gegeben. Man lässt langsam auf R.T. kommen und nach 3 d Röhren ist die Lösung klar. Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrmals gem Umkristallisieren (CH₂Cl₂/Ether) erhält man 1,53 g (48% d. Th.) **10** als farblose Stäbchen, Schmp. 162 °C. – IR (KBr): 3110, 3060, 3020, 2950, 2930, 2900, 2830, 2240 (CN), 1740 (CO), 1590, 1510, 1345, 1250, 1090, 1030, 855, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 2,97 (m, $J = 4,4$ Hz, 1,9 Hz; 1H, H8a), 3,20 (s; 3H, $-OCH_3$), 3,77 (s; 3H, CO₂CH₃), 4,00 (d, $J = 4,0$ Hz; 1H, H2), 4,32 (dd, $J = 4,0$ Hz, 0,5 Hz; 1H, H3), 5,75 (dd, $J = 9,8$ Hz, 4,2 Hz; 1H, H8), 6,25 (ddd, $J = 9,8$ Hz, 5,6 Hz, 1,9 Hz; 1H, H7), 6,33 (dd, $J = 5,6$ Hz, 0,5 Hz; 1H, H4), 6,57 (dd, $J = 11,2$ Hz, 5,6 Hz; 1H, H6), 6,68 (dd, $J = 11,2$ Hz, 5,6 Hz; 1H, H5). – MS (70 eV): *m/e* = 366 (M⁺, 4%), 335 (M-OCH₃, 1%), 317 (M-CO₂CH₃, 4%), 275 (M-CO₂CH₃-CH₃OH, 4%), 232 (2%), 187 (27%), 134 (100%), 119 (39%).



Ber. C 65,57 H 4,95 N 7,65,
Gef. C 65,35 H 5,21 N 7,63.

(1 α ,8 $\alpha\alpha$)-1,8 a -Dihydro-1-cyano-2-(4-nitrophenyl)-1-azulencarbonsäuremethylester (11a)

135 mg (0,37 mmol) **10** und 1 g P₂O₅ werden in 15 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ 75 min bei R.T. gerührt. Anschließend wird mit 100 ml CH₂Cl₂ verdünnt, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether erhält man 80 mg (65% d. Th.) **11a** als gelbe Kristalle, Schmp. 187–189 °C. – IR (KBr): 3120, 3090, 3020, 2970, 2930, 2850, 1740 (CO), 1590, 1570, 1510, 1340, 1245, 1105, 845 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 3,48 (m; 1H, H8a), 3,85 (s; 3H, CO₂CH₃), 5,88 (dd, $J = 10,2$ Hz, 3,8 Hz; 1H, H8), 6,28 (m, $J = 10,2$ Hz; 1H, H7), 6,49 (m; 3H, H4 bis H6), 7,05 (s; 1H, H3), 7,73 und 8,24 (d, $J = 9,2$ Hz; 4H, Aromaten-H). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (log ϵ) = 390 (4,3), 236 (4,2) nm. – MS (70 eV): *m/e* = 334 (28%, M⁺), 275 (100%, M-CO₂CH₃), 274 (34%), 229 (32%), 228 (39%), 227 (28%).

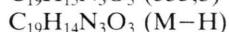


Ber. 334,09535,
Gef. 334,09477 (MS).

(1 α ,8 $\alpha\beta$)/(1 α ,8 $\alpha\alpha$)-1,8 a -Dihydro-1-cyano-2-(4-nitrophenyl)-1-azulenmethylimidat (11c/11d)

Zu einer Lösung von 173 mg (0,52 mmol) **10** in 20 ml CH₂Cl₂ wird bei -15 °C eine Lösung von 60 mg (1,0 mmol) KOH in 35 ml Methanol gegeben. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung mit 40 ml Eiswasser verdünnt und mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 173 mg (100% d. Th.) **11c**, **11d**. Das ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz) zeigt die beiden Diastereomeren **11c** und **11d** im Verhältnis 5:4. Durch Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂/Ether 4:1) und Umkristallisation (CH₂Cl₂/Ether) konnte **11d** analysenrein erhalten werden. – **11c:** ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, im Gemisch mit **11d**): 3,33 (m; 1H, H8a), 3,81 (s; 3H, OCH₃), 5,87 (dd, $J = 10,1$ Hz, 3,8 Hz; 1H, H8), 6,26 (m; 1H, H7), 6,50 (m; 3H, H4 bis H6), 7,08 (s; 1H, H3), 7,70 (brs; 1H, NH), 7,68 und 8,25 (d; 4H, Aromaten-H). – **11d:** IR (KBr): 3325 (NH), 3120, 3090, 3020, 2955, 2840, 2245 (CN), 1650, 1585, 1505, 1355, 1260, 1080, 840, 680 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 3,85 (s; 3H, OCH₃), 3,86 (m; 1H, H8a), 5,07 (dd, $J = 10,3$ Hz, 3,6 Hz; 1H, H8), 6,17 (m, $J = 10,3$ Hz; 1H, H7), 6,48 (m; 3H, H4 bis H6), 7,13 (s; 1H, H3), 7,79 (brs; 1H, NH), 7,68 und 8,25 (d; 4H, Aromaten-H). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (log ϵ) = 382 (4,1), 305 (3,9) sh, 267 (3,9) sh, 237 (4,0) nm. – MS (70 eV): *m/e* = 333

(55%, M⁺), 332 (51%, M-H), 318 (5%, M-CH₃), 301 (6%, M-CH₃OH), 275 (21%, M-C(NH)OCH₃), 255 (100%).



Ber. 332,10352,

Gef. 332,10360 (MS).

Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert. Herrn Prof. Kisch, Universität Erlangen, und der BASF, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalien-spenden. Die analytischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik und in der Fächeranalytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. E. Eibler (HPLC), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse).

-
- [1] 21. Mitteil. über Fulvene mit inverser Ringpolarisation; 20. Mitteil.: J. Bindl, T. Burgemeister und J. Daub, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 1346.
 - [2] Übersichtsartikel:
 - a) A. J. Fatiadi, Synthesis **1978**, 165, 241;
 - b) F. Freeman, Chem. Rev. **80**, 329 (1980);
 - c) G. Jones, Org. React. **15**, 204 (1967).
 - [3] Mechanistische Untersuchungen: C. F. Bernasconi, J. P. Fox und S. Fornarini, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2810 (1980).
 - [4] a) R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller, Angew. Chem. **79**, 473 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 453 (1967);
 - b) H. W. Scheeren, A. J. R. van Rossum und R. J. F. Nivard, Tetrahedron **39**, 1345 (1983);
 - c) A. A. Broekhuis, J. W. Scheeren und R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **99**, 6 (1980) und **100**, 143 (1981);
 - d) J. Bitter, J. Leitich, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlamann und B. Stilkerig, Chem. Ber. **113**, 1020 (1980).
 - [5] a) R. Huisgen und R. Schug, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7819 (1976);
 - b) K. N. Houk und L. L. Munchhausen, J. Am. Chem. Soc. **98**, 937 (1976);
 - c) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964);
 - d) J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 779 (1980).
 - [6] R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
 - [7] J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer und K. M. Rapp, Chem. Ber. **118**, 1836 (1985), und dort zitierte Beispiele.
 - [8] Über die räumliche Anordnung der elektronenreichen Heptafulvene:
 - a) W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983);
 - b) H. Bock, B. Roth und J. Daub, Z. Naturforsch. **39b**, 771 (1984);
 - c) W. Bauer, T. Laube und D. Seebach, Chem. Ber. **118**, 764 (1985).
 - [9] A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl und W. Rieger, Chem. Ber. **118**, 1857 (1985).
 - [10] J. Daub, T. Knöchel und A. Mannschreck, Angew. Chem. **96**, 980 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 960 (1984).
 - [11] Auszüge aus der Dissertation T. Knöchel, Universität Regensburg 1985.
 - [12] Auszüge aus der Diplomarbeit S. Gierisch, Universität Regensburg 1985.
 - [13] Als Regioisomere gelten hier Konstitutionsisomere, die bei Reaktionen mit gleicher Chemospezifität entstehen.
 - [14] Vgl. Diplomarbeit W. Rieger, Universität Regensburg 1982.
 - [15] Über die Stereochemie von **9**: J. Zabicky, Chem. Soc. **1961**, 683; F. A. Bottino, G. Masa Musumarra und Z. Rappoport, Magn. Res. in Chem. **24**, 31 (1986).
 - [16] Über [4+2]-Cycloadditionen von Verbindungen vergleichbar mit **9**, siehe:
 - a) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen, Aust. J. Chem. **30**, 179 (1977);
 - b) W. G. Dauben, A. P. Kozikowski und W. T. Zimmerman, Tetrahedron Lett. **1975**, 515.
 - [17] Zur Definition der Begriffe siehe: D. Seebach und V. Prelog, Angew. Chem. **94**, 696 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 654 (1982); D. Hoppe, Nachr. Chem. Techn. Lab. **30**, 1030 (1982).
 - [18] *Endo* in diesem Zusammenhang bedeutet, daß beim Angriff des Alkens an das Polyen der Arylsubstituent zu den Doppelbindungen nachbarständig ist (z.B. Darstellungen **12** und **14**).
 - [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Atomkoordinaten, U_{ij} der schweren Atome, vollständige Listen der Bindungslängen und -winkel, Struktur faktortabelle) können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51741, des Zeitschriftenzitats und der Autoren beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, angefordert werden.
 - [20] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A 39**, 158 (1983).