

eder über gemeinsame Ecken oder Kanten verknüpft; einzige Ausnahme ist das $[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3]^{3-}$ -Ion, bei dem zwei Oktaeder eine gemeinsame Fläche haben und sich die (formal) hochgeladenen Metallatome auf 320.4 pm nähern^[2]. Die Stabilität dieses Anions und der analog gebauten $\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_5^{3-}$ - und $\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7^{3-}$ -Ionen haben wir bisher der starren Gitterstruktur des $\text{Cs}_3[\text{Fe}_2\text{F}_9]$ -Typs zugeschrieben, in der die Übergangsmetallatome Oktaederlücken in einer dichtesten Packung aus Alkalimetall- und Sauerstoff- bzw. Fluoratomen besetzen^[2]. Aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln konnten aber kürzlich die zweikernigen Ionen $\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_5^{3-}$ und $\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7^{3-}$ mit ähnlich kurzen Vanadium-Vanadium-Abständen (298 bis 314 pm) auch als Tetramethylammoniumsalze erhalten werden^[3]. Dagegen führten die analogen Reaktionen mit Molybdänverbindungen nicht zu $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3]$, sondern zu $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{F}_3] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 1.

Das Anion von 1 ist ein neuartiges Fluorooxo-Polyanion (Abb. 1)^[4]: Es hat mm-Symmetrie. Jedes Molybdänatom ist verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoff- und zwei Fluoratomen umgeben. Je zwei Koordinationspolyeder bilden über eine gemeinsame Fläche, die ein Sauerstoffatom und zwei Fluoratome enthält, Doppeloktaeder. Zwei Doppeloktaeder sind über drei Ecken, die zu zwei Kanten gehören und von zwei Sauerstoffatomen und einem Fluoratom besetzt sind, zum tetrameren Anion verknüpft. Diese beiden Sauerstoffatome gehören also jeweils zu zwei Molybdänatomen, das Fluoratom gehört sogar zu vier. Die Oktaederverknüpfung im Anion von 1, für die es unseres Wissens kein weiteres Beispiel gibt, lässt sich auch durch die Formel $[\text{Mo}_2\text{O}_{2/2}\text{F}_{1/2}\text{F}_{1/4}]^{4-}$ beschreiben. Das einzige bisher bekannte Fluorooxo-Polyanion $[\text{Ta}_4\text{O}_6\text{F}_{12}]^{4-}$ weist ein Ta_4O_6 -Adamantanskelett auf; alle Fluoratome sind endständig gebunden^[5].

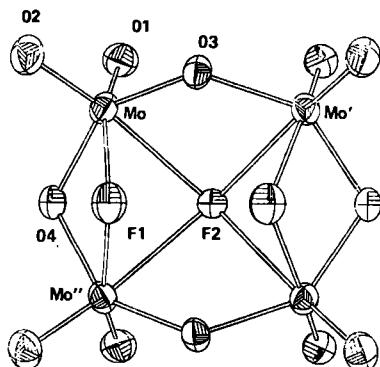


Abb. 1. Struktur des Anions von 1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Mo-O1 170.0(7), Mo-O2 169.3(7), Mo-O3 193.2(6), Mo-O4 192.3(6), Mo-F1 220.3(6), Mo-F2 244.6(6); O1-Mo-O2 104.3(1), F1-Mo-F2 69.4(1), Mo-O3-Mo' 109.5(1) und Mo-O4-Mo'' 122.9(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Metall-Ligand-Abstände von 1 sind – wie in vergleichbaren Fluorooxo-Anionen^[1] – entsprechend der Bindigkeit der Liganden abgestuft: Die terminalen Mo–O-Bindungen sind 169.3(7) und 170.0(7) pm, die verbrückenden 192.3(6) und 193.2(6) pm lang. Der Abstand des zweifach koordinierten Fluoratoms vom Molybdänatom ist 220.3(6) pm. Mit 244.6(6) pm am längsten sind die Mo–F-Bindungen des ungewöhnlich vierfach koordinierten Fluoratoms, das sich 80 pm außerhalb der Ebene durch die vier Metallatome befindet.

Die längeren Mo–F-Bindungen stehen erwartungsgemäß den kürzeren terminalen Mo–O-Bindungen gegenüber (z. B. Mo–F2 und Mo–O2). Der Mo–Mo-Abstand innerhalb der Doppeloktaeder (315.2(2) pm) ist noch kürzer als in $\text{Cs}_3[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{F}_3]$ ^[2]. Die Molybdänatome sind wie in allen Polymolybdaten^[6] aus dem Polyederzentrum in Richtung der terminalen Sauerstoffatome verschoben. Dementsprechend variieren die O/F-Mo-O/F-Bindungswinkel von 69 bis 104°. Wie in den anderen polymeren Fluoroxomolybdaten(vi) bevorzugt Sauerstoff die terminalen, Fluor die verbrückenden Positionen.

Im IR- und Raman-Spektrum absorbieren die Mo–O-Valenzschwingungen bei 955 (ν_s) und 915 cm^{-1} (ν_{as}) (terminale Sauerstoffatome) sowie bei 842, 798, 713 und 686 cm^{-1} (verbrückende Sauerstoffatome). Die Mo–F-Valenzschwingungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Sie werden unterhalb von 550 cm^{-1} erwartet.

Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung in ähnlicher Vielfalt wie bei Iso- und Heteropolyoxometallaten sind jedoch bei Fluorooxo-Polymetallaten vermutlich nicht zu erwarten, denn die im Innern der Polyanionen durch die hochgeladenen Metallatome aufgebaute positive Ladung kann durch die Fluoratome nur unzureichend kompensiert werden.

Arbeitsvorschrift

In *N,N*-Dimethylformamid suspendiertes Mo_3 wird mit einer 25proz. methanolischen Lösung von nBu_4NOH (Molverhältnis 4:3) unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird eine stöchiometrische Menge HF als 20proz. ethanolische Lösung zugegeben und noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Methanol, Ethanol und das entstandene Wasser werden abdestilliert. Durch Zugabe von Me_4NCl wird 1 ausgefällt. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 9. Juli,
veränderte Fassung am 15. August 1986 [Z 1852]

- [1] R. Matthes, H. Förster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 109.
- [2] Vgl. R. Matthes, K. Mennemann, H. Rieskamp, H. Jäckel, H.-J. Brockmeyer, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 199, zit. Lit.
- [3] N. Buchholz, M. Leimkühler, R. Matthes, *9th European Crystallographic Meeting* (Turin 1985), Abstracts S. 134.
- [4] 1 kristallisiert in der Raumgruppe *Cmcm*, $a = 1040.9(3)$, $b = 1501.2(7)$, $c = 1854.0(7)$ pm, $Z = 4$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 140 K, 1144 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$, 114 Parameter, $R = 0.051$, $R_w = 0.048$. Vier der zwölf Me_4N^+ -Ionen pro Zelle sind auf einer Spiegelebene fehlgeordnet; das Kristallwasser ist ebenfalls fehlgeordnet (Besetzungsfaktor 0.8(1)).
- [5] J. Sala-Pala, J.-E. Guerchais, A. J. Edwards, *Angew. Chem.* 94 (1982) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 870.
- [6] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer, Berlin 1983.

Dyotrope Wasserstoffverschiebung in Pentacyclo[7.6.0.0^{2,13}.0^{3,8}.0^{10,14}]pentadeca-4,6,11-trien

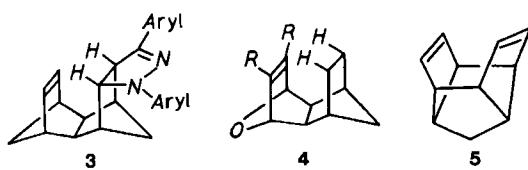
Von *Tahsin J. Chow** und *Mei-Fang Ding*

Nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den beiden eng benachbarten Ethylenbrücken sind in Verbindungen mit Isodringerüst (vgl. 11) eingehend untersucht worden; besonders bemerkenswert ist dabei die dyotrope Verschie-

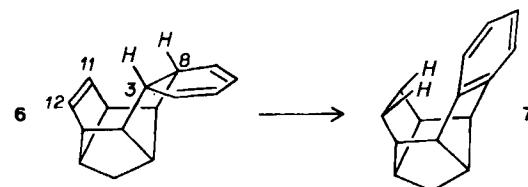
* Prof. Dr. T. J. Chow
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)
und Chemistry Department, National Taiwan University
Taipei (Taiwan)
M.-F. Ding
Department of Chemistry, The Providence College
Taichung (Taiwan)



bung von zwei Wasserstoffatomen von einer Brücke zur anderen^[1]). Reetz hat primäre und sekundäre Orbitaleffekte solcher Umwandlungen analysiert^[2]. 1 setzt sich in siedendem Toluol glatt zu 2 um. Andere Derivate (3, Aryl = z. B. C₆H₅ oder p-Me-C₆H₄^[3], und 4, R = COOMe^[4]) reagieren ähnlich; es sind auch thermodynamische Daten berechnet worden. In 1 und 3 tritt der Gewinn an Resonanzenergie zur Triebkraft der Umsetzungen bei. Eine wesentliche Rolle spielt aber auch das Ausmaß der Orbitalüberlappung der *endo*-H-Atome der Ethan- und der C-Atome der

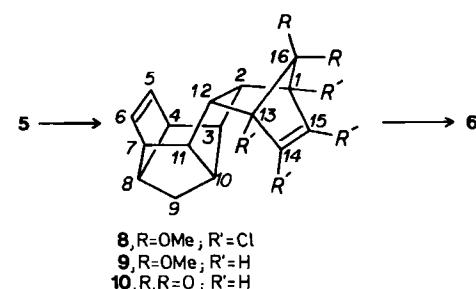


Ethylenbrücke. In Homohypostrophen 5^[5,6] und Isodrin^[7] ist zwar der CC-Abstand zwischen den Ethylenbrücken sehr ähnlich, doch unterscheiden sich die Winkel zwischen den π -Orbitalappellen der einen und den C-H-Bindungen der anderen Brücke.



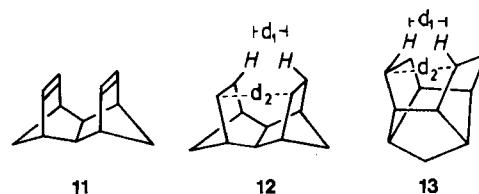
Wir haben nun ein Derivat von 5 hergestellt, die Titelverbindung 6. Bei der Blitzpyrolyse bei 400°C in einem mit Glasperlen gefüllten Rohr aus Vycorglas geht 6 in ca. 70% Ausbeute in 7^[8] über. Der aromatische Ring in 7 gibt sich durch das ¹H-NMR-Multiplett bei δ = 7.0 (4 H) zu erkennen und außerdem durch ein hochfeldverschobenes Signal bei δ = 0.9 für H-11 und H-12, die durch den aromatischen Ring stark abgeschirmt werden. Die Reaktion 6 → 7 ist somit eines der wenigen Beispiele für eine dyotrope Wasserstoffverschiebung, die nicht am Isodringerüst abläuft.

Die Synthese von 6^[8] ist in Schema 1 skizziert. 5 bildet mit 2,3,4,5-Tetrachlor-1,1-dimethoxycyclopentadien (Molverhältnis 1:1, 24 h in siedendem Xylol) das [4+2]-Cycloaddukt 8^[8] in 50% Ausbeute. Die Dechlorierung von 8 mit



Schema 1.

Natrium in Ethanol führt in 60% Ausbeute zu 9. Im 200 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 9^[8] erscheinen H-2 und H-12 als Doppeldoublett bei δ = 1.9, H-3 und H-11 dagegen als Doppelmultiplett bei δ = 2.4. Diese Verschiebungsdifferenz von 0.5 ppm wird auf die Abschirmung durch die Ethylenbrücke (C-5, C-6) zurückgeführt. Bei saurer Hydrolyse (10proz. H₂SO₄, 20°C, 2 h) geht 9 quantitativ in 10^[8] über, das sich – ebenfalls quantitativ (2 h Erhitzen der CCl₄-Lösung auf 125°C im abgeschmolzenen Rohr) – zu 6 decarbonylieren lässt. 6, ein farbloser Feststoff vom Fp = 50–51°C, zeigt für die Vinylprotonen drei Multiplets (je 2 H) bei δ = 5.5, 5.7 und 6.1.



Der Abstand der beiden Ethylenbrücken in dechloriertem Isodrin 11 beträgt 2.8 Å^[9] und in Homohypostrophen 5 ebenfalls ca. 2.8 Å^[5]. Da die H-C=C-H-Systeme in 11 etwa parallel angeordnet sind, erreicht die through-space-Wechselwirkung ein Maximum: Die Differenz zwischen IP₁ (8.08 eV) und IP₂ (9.34 eV) im Photoelektronenspektrum^[10] beträgt 1.26 eV. Bei 5 sind die π -Orbitalappellen nicht parallel, sondern nach außen abgewinkelt; die geringe Differenz zwischen IP₁ (8.6 eV) und IP₂ (8.8 eV) deutet eine sehr schwache Wechselwirkung an^[11]. Darüber hinaus ist der Vergleich der hydrierten Analoga 12 und 13 aufschlußreich. Der Abstand der Ethanbrücken nimmt durch die sterische Abstoßung der *endo*-H-Atome in beiden Fällen zu, jedoch verschieden stark. Der HH-Abstand (d₁) vergrößert sich bei 12 auf 1.85 Å^[12] und bei 13 auf 2.14 Å^[6]. Der CC-Abstand (d₂) nimmt beim Übergang von 11 zu 12 um 0.4 Å auf 3.2 Å^[12] und beim Übergang von 5 zu 13 um 0.2 Å auf 3.0 Å zu^[6]. Aus diesen Daten geht hervor, daß 12 bei Einführung von *endo*-H-Atomen stärker verzerrt wird als 13. Wendet man das gleiche Kriterium auf 1 und 6 an, so ergibt sich, daß die nichtbindenden Wechselwirkungen in 6 viel kleiner als in 1 sein sollten. Die Ringspannung von 1 ist zu 0.3 eV^[13] berechnet worden; für 6 ist demnach ein weit geringerer Wert zu erwarten. Ungeachtet dessen legt unsere Beobachtung der doppelten Wasserstoffverschiebung nahe, daß Orbitalwechselwirkungen zwischen den Brücken auch bei 6 noch von Bedeutung sind.

Eingegangen am 9. Juli,
veränderte Fassung am 12. August 1986 [Z 1851]

CAS-Registry-Nummern:

5: 30114-57-9 / 6: 105122-03-0 / 7: 105122-04-1 / 8: 105122-01-8 / 9: 105139-49-9 / 10: 105122-02-9 / 2,3,4,5-Tetrachlor-1,1-dimethoxycyclopentadien: 2207-27-4.

[1] a) K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* 1965, 4646; b) *ibid. C* 1969, 1784; c) C. H. M. Adams, K. Mackenzie, *ibid. C* 1969, 480.

[2] a) M. T. Reetz, *Tetrahedron* 29 (1973) 2189; b) *Angew. Chem.* 84 (1972) 161, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 129, 130.

[3] K. Mackenzie, G. J. Proctor, D. J. Woodnutt, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 977.

[4] J.-P. Hagenbuch, B. Stampfli, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3934.

[5] W. Schmidt, B. T. Wilkins, *Tetrahedron* 28 (1972) 5649.

[6] E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5523.

[7] B. Alber, W. Berning, C. Burschka, S. Hüning, H.-D. Martin, F. Prokschy, *Chem. Ber.* 114 (1981) 423.

[8] 6: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5 (s, 2 H), 2.0 (dd, *J* = 4 Hz, 9 Hz, 2 H), 2.3 (m, 1 H), 2.5 (m, 4 H), 2.75 (m, 1 H), 5.5, 5.7, 6.1 (3 m, je 2 H); MS (70 eV):

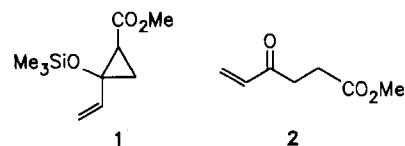
m/z (rel. Int.) 196 (M^+ , 19), 167 (43), 129 (100), 128 (48), 116 (91), 114 (52), 81 (24), 67 (24). - 7: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (d, J = 10 Hz, 2 H), 1.5 (dm, J = 10 Hz, 2 H), 1.7 (s, 2 H), 2.3 (m, 2 H), 2.5 (m, 1 H), 2.9 (dd, J = 4 Hz, 10 Hz, 2 H), 3.1 (m, 1 H), 7.0 (m, 4 H); MS (70 eV): *m/z* (rel. Int.) 196 (M^+ , 13), 155 (21), 154 (100), 153 (29), 152 (38), 129 (40), 116 (24), 115 (34), 114 (24), 77 (21). - 8: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.4 (br. s, 2 H), 2.1 (m, 1 H), 2.2 und 2.5 (2 m, je 2 H), 2.6 (m, 1 H), 2.75 (m, 2 H), 3.5 und 3.55 (2s, je 3 H), 6.1 (m, 2 H); MS (70 eV): *m/z* 406 (M^+ für $\text{Cl} = 35$), 371 ($M^+ - \text{Cl}$). - 9: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.3 (br. s, 2 H), 1.9 (dd, J = 2 Hz, 9 Hz, 2 H), 2.4 (dm, J = 9 Hz, 2 H), 2.5 (m, 2 H), 2.65 (m, 1 H), 2.7 (m, 2 H), 2.95 (m, 1 H), 3.1 und 3.2 (2s, je 3 H), 6.1 und 6.2 (2m, je 2 H); MS (70 eV): *m/z* 270 (M^+), 255 ($M^+ - \text{CH}_3$), 239 ($M^+ - \text{OCH}_3$), 223; korrekte Elementaranalyse. - 10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.3 (br. s, 2 H), 2.0-2.1 (m, 2 H), 2.4 (m, 4 H), 2.6 (m, 2 H), 2.9 (m, 2 H), 6.1 und 6.4 (2 m, je 2 H); IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1760 cm^{-1} ; MS (70 eV): *m/z* (rel. Int.): 196 ($M^+ - \text{CO}$, 40), 129 (100), 116 (80).

[9] O. Ermer, C.-D. Bödecker, H. Preut, *Angew. Chem. 96* (1984) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 55.
 [10] H.-D. Martin, R. Schwesinger, *Chem. Ber. 107* (1974) 3143.
 [11] H.-D. Martin, S. Kagabu, R. Schwesinger, *Chem. Ber. 107* (1974) 3130.
 [12] O. Ermer, *Angew. Chem. 89* (1977) 833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 798.
 [13] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, H.-D. Martin, *Angew. Chem. 89* (1977) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 103.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Trimethylsiloxy-2-vinylcyclopropancarbonsäure-estern als Schlüsselbausteinen**

Von Ruth Zschiesche, Erich L. Grimm und Hans-Ulrich Reißig*

2-Trimethylsiloxycyclopropancarbonsäureester mit Alkenylsubstituenten an C2 (z. B. 1) können als maskierte Vinylketone leicht für C-C-Verknüpfungen eingesetzt werden. Effektive Eintopsverfahren zur Ringöffnung von 1 zu 2, gefolgt von Michael-Additionen an 2 haben wir kürzlich beschrieben^[1]. Die elektronenarme C=C-Bindung in 2 und ähnlichen Verbindungen sollte sich aber auch für Cycloadditionen nutzen lassen^[2].



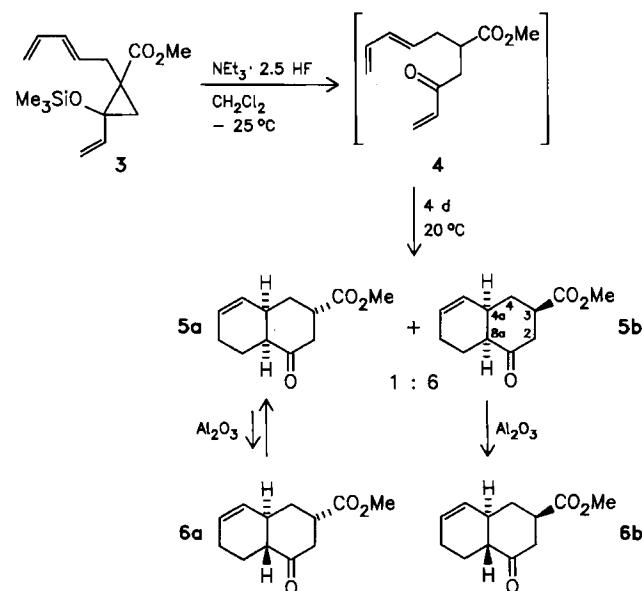
Aus präparativer und mechanistischer Sicht besonders interessant ist die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion^[3] ausgehend von 3 (Schema 1). 3 ist durch Deprotonierung von 1 und Alkylierung^[4] mit 5-Brom-1,3-pentadien in hoher Ausbeute (80%) zugänglich und geht durch Ringöffnung nach Desilylierung in das Trienon 4 über, das sich für eine $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition ideal eignet. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur ist die Cycloaddition vollständig. Das Rohprodukt (94%) besteht ausschließlich aus den *cis*-Octalon-Derivaten **5a** und **5b**, wie ein Vergleich der NMR-Spektren mit denen der getrennten Isomeren und der

[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig [*], Dipl.-Chem. R. Zschiesche, Dipl.-Chem. E. L. Grimm
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Würzburg gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Bader für einige orientierende Versuche. H.-U. R. dankt der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG) für ein Stipendium.

durch Epimerisierung erhaltenen *trans*-Verbindungen **6** lehrt. Reines **5b** lässt sich aus dem Rohprodukt durch Kristallisation ($\text{Fp} = 61-62.5^\circ\text{C}$) in 47% Ausbeute gewinnen, und **5a** wird durch Chromatographie (Kieselgel) mit einer Reinheit von > 90% ($^1\text{H-NMR}$) isoliert (13%).



Schema 1. Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von 4 zu 5a/5b und Isomerisierung zu 6a/6b. Der Übersichtlichkeit wegen ist jeweils nur eines der Enantiomere von 5 und 6 abgebildet. Alle isolierten neuen Verbindungen (gereinigt durch Umkristallisation oder Kugelrohrdestillation) ergaben passende Spektren und korrekte Elementaranalysen.

Wird das Rohprodukt dagegen an Aluminiumoxid chromatographiert, so erhält man in 57% Ausbeute als farblose Kristalle ($\text{Fp} = 90-92^\circ\text{C}$) das epimerisierte *trans*-Octalon-Derivat **6b**. Bei diesem thermodynamisch stabilsten Isomeren sind in einer Sesselkonformation des Cyclohexanon-Teils alle Substituenten äquatorial angeordnet. **6b** bildet sich auch aus reinem **5b** bei Behandlung mit Al_2O_3 , Säure oder Base. Das Gleichgewicht zwischen **5a** und **6a** dagegen liegt auf der Seite von **5a** ($5\text{a} : 6\text{a} = 2 : 1$), da in **6a** die Methoxycarbonylgruppe bei einer Sesselkonformation axial angeordnet ist. Die in Schema 1 angegebenen relativen Konfigurationen sind mit den Ergebnissen dieser Äquilibrierungsversuche in Einklang, werden durch den Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[5] wahrscheinlich gemacht und durch selektive Protonenentkopplung^[6] bewiesen.

Wie bei Trienenen vom Typ 4 zu erwarten^[3,7], wird ein *endo*-Übergangszustand durchlaufen, der zu den *cis*-verknüpften Bicyclen **5** führt. Dagegen ist die hohe Selektivität bezüglich der Konfiguration an C3 nicht selbstverständlich, da für die relative Konfiguration an diesem Chiralitätszentrum die Faltung der Kette, die Dien und Dienophil verbindet, entscheidend ist. Für die Bildung des deutlich bevorzugten **5b** kommt somit ein Übergangszustand **ÜZ** mit wattenartiger Konformation dieses Molekülteils in Frage.

Dieser kurze und effektive Weg zu Octalon-Derivaten zeichnet sich durch seine gute Stereoselektivität und die Flexibilität bezüglich weiterer Substituenten aus. So lässt sich durch Alkylierung von 1 mit 5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien das Cyclopropan-Derivat 7 aufbauen (90% Ausbeute); dessen Ringöffnung und (verglichen mit 4) deutlich raschere Cycloaddition ergeben in 79% Ausbeute ein bisher nicht zu trennendes Gemisch dreier diastereomerer