

# Bausteine für die Synthese von Indolalkaloiden: Stereoselektive Protonierung von Butyrolacton-Enolat

Dietrich Spitzner<sup>\*a</sup>, Karen Arnold<sup>a</sup>, John J. Stezowski<sup>\*b</sup>, Thomas Hildenbrand<sup>b</sup> und Sonja Henkel<sup>b</sup>

Institut für Chemie – Lehrstuhl für Organische Chemie – der Universität Hohenheim<sup>a</sup>, Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart<sup>b</sup>, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 22. Juni 1989

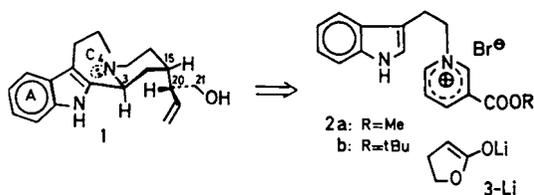
**Key Word:** Indolo[2,3-*a*]quinolizine, stereoselective protonation

## Building Blocks for the Synthesis of Indole Alkaloids: Stereoselective Protonation of Butyrolactone Enolate

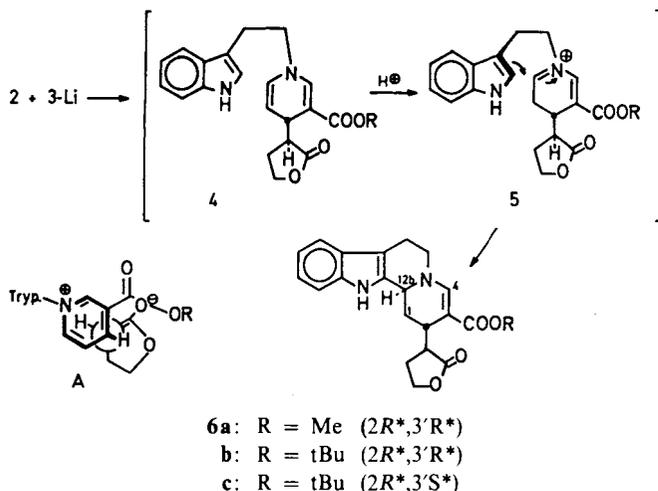
Lithium butyrolactone enolate adds stereoselectively to pyridinium salts **2** to form an intermediate for the indole alkaloid antirhine (**1**). The desired stereochemistry, determined by X-ray analysis, was obtained by a deprotonation-reprotonation step.

Im Zusammenhang mit Synthesen in der Reihe der Indolalkaloide untersuchen wir die Addition von kinetisch kontrolliert erzeugten Esterenolaten an Pyridinium-Salze. Besonders glatt addieren Silicium-stabilisierte Esterenolate ( $C_2$ -Bausteine)<sup>1)</sup>. Für die Synthese von Antirhin (**1**), dem Hauptalkaloid aus *Antirhea putaminosa*<sup>2)</sup>, prüften wir (Schema 1), ob sich diese Synthesesequenz noch konvergenter gestalten läßt. Die vier C-Atome der Seitenkette (C-18 bis C-21)<sup>3)</sup> sollten in einem Zug eingeführt und die 3 Stereozentren kontrolliert aufgebaut werden.

Schema 1



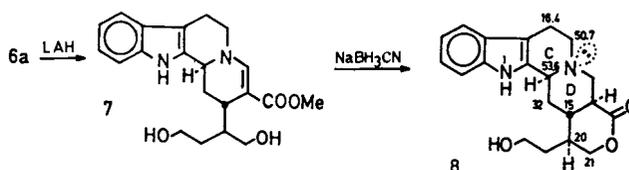
Schema 2



Wir wählten Butyrolacton (**3**) und fanden, daß bei der Addition von 3-Li an Pyridinium-Salz **2** (nach Protonierung des intermediären 1,4-Dihydropyridins **4**<sup>4)</sup>) nur eines der möglichen diastereomeren Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizidine **6** (Ausbeute 65–70%) entstanden war (Schema 2).

Die Lacton-Gruppe von **6a** läßt sich mit Lithiumaluminiumhydrid selektiv reduzieren. Aus dem Diol **7** bildet sich nach Sättigung der Doppelbindung im Ring D spontan das Lacton **8** (Schema 3). Laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum besitzt dieses Indolochinolizidin **8** eine *pseudo*-Konfiguration<sup>5)</sup>, bei der die Ringe CD *cis*- (C-3 und C-6 zeigen die erwarteten Verschiebungen bei  $\delta = 53.6$  bzw. 16.4) und DE *trans*-verknüpft sind. Außerdem muß die Hydroxyethyl-Gruppe *equatorial* an C-20 stehen, da das AB-System der Protonen an C-21 zusätzlich mit  $J = 4.2$  bzw. 5.2 Hz durch das *axiale* 20-H aufgespalten wird<sup>6)</sup>.

Schema 3



Unter der Voraussetzung, daß während dieser Reduktionen C-3' nicht epimerisiert wird<sup>7)</sup>, kann angenommen werden, daß im ersten Additionsschritt der Übergangszustand **A** durchlaufen wird. Eine solche Orientierung erklärt den stereochemischen Verlauf vieler Michael-Additionen in aprotischen Medien<sup>8)</sup>. Übergangszustand **A** führt aber damit zur „unnatürlichen“ (2*R*\*,3'*R*\*)-Konfiguration<sup>9)</sup> im Indolo[2,3-*a*]chinolizidin **6**. Eine erneute Deprotonierung von **6b** (NH und 20-H) mit überschüssigem Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei  $-70^\circ\text{C}$  und anschließender Reprotonierung (1 N HCl, inverse Zugabe bei Raumtemperatur) ergab das epimere Lacton **6c** neben 16% Edukt **6b**. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte (Abb. 1, die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome sind in Tab. 1 wiedergegeben), daß die Protonierung von **6b**-Li tatsächlich überwiegend von der *Re*\*-Seite erfolgte (*lk*-Addition).

Damit war die gewünschte Umkehr der ursprünglichen Konfiguration an C-3' erreicht. Die beiden Lactone können leicht voneinander an Kieselgel [Eluent: Dichlormethan/Ethylacetat (9:1)] chromatographisch getrennt werden. Durch Wiederholung der Epimerisierung wird Lacton **6b** in kurzer Zeit vollständig in das für die Synthese von Antirhin (**1**) wichtige Lacton **6c** umgewandelt. Der Mechanismus der Protonierung<sup>10)</sup> ist noch nicht bekannt, wir vermuten aber, daß eine konkave Topologie des Lactonenolates **6b**-Li die *Si*\*-Seite abschirmt. Das Lactonenolat **6b**-Li sollte als

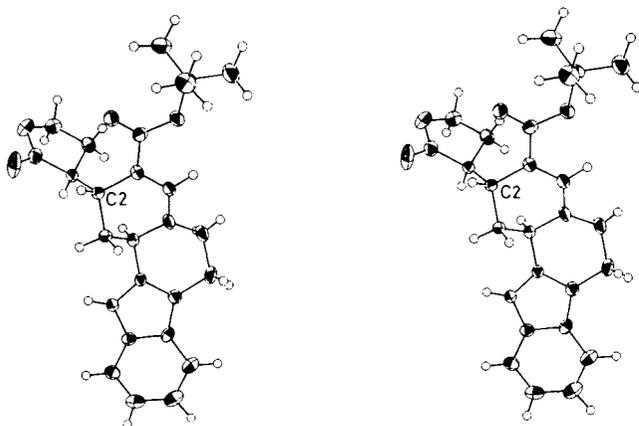


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Lacton **6c**

Kontaktionenpaar vorliegen, in dem das Lithium-Ion durch die benachbarte Ester-carbonyl-Gruppe cheliiert wird. Der Einfluß von Base, Protonenquelle und Lösungsmittel auf diese Seitendifferenzierung ist Gegenstand weiterer Experimente. Es scheiterte ein Versuch, die C-3'-Epimerisierung von **6b** unter thermodynamischer Kontrolle durchzuführen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sp 198/7-1) für die Förderung dieser Arbeit. K. A. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium für Lehramtskandidaten.

## Experimenteller Teil

IR: Zeiss IMR 25. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 250, 250 bzw. 62.88 MHz. — MS: Varian MAT 311A, 70 eV, Nieder- und Hochauflösung, Felddesorption. — Röntgenstrukturanalyse: Röntgendiffraktometer Nicolet P3F mit Tieftemperaturvorrichtung Syntax LT-1. — Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi SMP-20. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Fa. Merck, Darmstadt. — Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Stuttgart (*Dr. W. Rozdzinski*) durchgeführt.

(2*R*\*,3'*R*\*,12*bR*\*)-(±)-1,2,6,7,12,12*b*-Hexahydro-2-(tetrahydro-2'-furanon-3'-yl)indolo[2,3-*a*]chinolizin-3-carbonsäure-*tert*-butylester (**6b**): Zu einer auf -40°C vorgekühlten Suspension von 2.02 g (5.00 mmol) Pyridiniumbromid **2b** in 20 ml wasserfreiem THF tropft man unter Schutzgas eine frisch bereitete Lösung von 15.0 mmol 3-Li (aus 1.29 g **3** und 20 mmol LDA) in 30 ml wasserfreiem THF/*n*-Hexan und läßt innerhalb von 2 h auf Raumtemp. aufwärmen. Dabei geht **2b** in Lösung. Die braune Lösung wird mit einer ges. Lösung von Bromwasserstoff in trockenem Benzol angesäuert (pH = 3), nach 1 h mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, eingeeugt und der Rückstand aus Dichlormethan/Methanol (97:3) durch Kieselgel 60 filtriert. Aus dem konzentrierten Eluat kristallisieren 1.33 g (65%) **6b** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 239°C (Methanol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3340 cm<sup>-1</sup>, 1765, 1670, 1610. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.92 (s, 1H, NH), 7.57 (s, 1H, 4-H), 7.5–7.1 (m, 4H, arom. H), 4.54 (br. d, *J* = 9 Hz, 1H, 12*b*-H), 4.5–4.4 (m, 1H), 4.3–4.2 (m, 1H), 3.7–3.4 (m, 2H), 3.27 (m, 1H), 3.2–3.1 (m, 1H), 3.0–2.7 (m, 2H), 2.4–2.2 (m, 3H), 1.9–1.7 (m, 1H), 1.51 (s, 9H, *t*Bu). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 408 (40) [M<sup>+</sup>], 352 (20), 351 (30), 307 (70), 267 (45), 265 (90), 221 (100); — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 179.1 (s), 167.8 (s), 146.7 (d), 136.4 (s), 132.5

D. Spitzner, K. Arnold, J. J. Stezowski, T. Hildenbrand, S. Henkel

(s), 126.6 (s), 121.8 (d), 119.4 (d), 117.9 (d), 111.3 (d), 108.0 (s), 95.4 (s), 78.9 (s), 66.8 (t), 51.0 (t), 48.9 (d), 44.6 (d), 31.4 (t), 30.2 (d), 28.5 (3q), 27.5 (t), 21.9 (t).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (408.5) Ber. C 70.57 H 6.91 N 6.86  
Gef. C 70.38 H 6.93 N 6.84

Analog reagiert das Pyridinium-Salz **2a** mit 3-Li zum Methyl-ester **6a** (70%), blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 281–282°C (Methanol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3260 cm<sup>-1</sup>, 1765, 1670, 1610. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>4</sub>]MeOH):  $\delta$  = 9.70 (br. s, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.5–7.0 (m, 4H), 4.59 (br. d, *J* = 10 Hz, 1H), 4.5 (m, 1H), 4.3 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.8–2.7 (m, 6H), 2.5–2.2 (m, 3H), 1.9 (m, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 178.9 (s), 169.0 (s), 147.2 (d), 136.6 (s), 132.2 (s), 126.4 (s), 121.2 (d), 118.7 (d), 117.3 (d), 110.7 (d), 107.2 (s), 93.5 (s), 66.4 (t), 50.9 (q), 49.8 (t), 48.8 (d), 44.5 (d), 31.2 (t), 30.6 (d), 27.2 (t), 21.5 (t). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 366 (30) [M<sup>+</sup>], 281 (100), 221 (70).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber. 366.1580 Gef. 366.1583 (MS)

*Reduktion der Lacton-Gruppe in 6a*: 0.070 g (0.191 mmol) Lacton **6a** werden in 40 ml wasserfreiem THF gelöst und mit überschüssigem LAH (4 mg) bei Raumtemp. behandelt und der Verlauf der Reduktion dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach dem Ansäuern mit 2 ml 1 N HCl wird mit Dichlormethan extrahiert, eingeeugt und der Rückstand durch Kieselgel filtriert [mobile Phase: Dichlormethan/Methanol (91:9)]. Ausb.: 0.065 g (94%) **7** als hellgelbe Kristalle, die sich ab 125°C zersetzen. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.27 (s, 1H, NH), 7.63 (s, 1H, 4-H), 7.5–7.0 (m, 4H), 4.55 (br. d, *J* = 11 Hz, 1H, 12*b*-H), 3.70 (s, 3H, Ester-Me), 3.9–1.4 (m, 14H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 370 (20) [M<sup>+</sup>], 352 (15), 281 (100). C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber. 370.1893 Gef. 370.1885 (MS)

Dieses Diol wird ohne weitere Reinigung mit NaBH<sub>3</sub>CN zum Lacton **8** reduziert.

*Reduktion von Diol 7*: Eine Lösung von 0.025 g (0.068 mmol) Diol **7** in 1 ml Eisessig wird bei Eisbadtemp. mit 0.03 g (0.5 mmol) NaBH<sub>3</sub>CN behandelt und die Reaktion dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit wäßrigem Ammoniak auf pH = 11 eingestellt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand dickschichtchromatographisch [Kieselgel 60, Dichlormethan/Essigsäureester (10:1)] gereinigt. Ausb.: 0.017 g (68%) **8** als glasiger Rückstand. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\delta$  = 8.64 (s, 1H, NH), 7.5–7.1 (m, 4H), 4.56 (dd, *J* = 2.5 und 3 Hz, 1H, 12*b*-H), 4.4–3.95 (AB-System, *J*<sub>AB</sub> = 11.8 Hz, zusätzlich mit *J* = 5.2 bzw. 4.2 Hz aufgespalten, 2H), 3.8–1.5 (m, 16H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.1 (s), 136.2 (s), 130.7 (s), 127.3 (s), 121.7 (d), 119.5 (d), 118.1 (d), 111.3 (d), 107.0 (s), 71.0 (t), 59.3 (t), 53.6 (d), 50.7 (t), 45.1 (t), 41.0 (d), 35.2 (d), 34.4 (d), 32.4 (t), 29.5 (t), 16.4 (t). — FD-MS: *m/z* = 340 [M<sup>+</sup>].

(2*R*\*,3'*S*\*,12*bR*\*)-(±)-1,2,6,7,12,12*b*-Hexahydro-2-(tetrahydro-2'-furanon-3'-yl)-indolo[2,3-*a*]chinolizin-3-carbonsäure-*tert*-butylester (**6c**): Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 0.258 g (0.63 mmol) Lacton **6b** in 20 ml wasserfreiem THF (Ar als Schutzgas) wird mit 6.30 mmol frisch bereitetem LDA in 20 ml THF/*n*-Hexan versetzt. Nach 2 Stdg. Rühren wird die kalte Lösung in 1 N HCl getropft. Man extrahiert erschöpfend mit Dichlormethan, trocknet mit Magnesiumsulfat und chromatographiert an Kieselgel 60. Mit Dichlormethan/Ethylacetat (9:1) werden neben 0.040 g (16%) Edukt **6b** 0.188 g (73%) Lacton **6c** eluiert. Blaßgelbe Kristalle (aus Methanol), die bei 244°C unter Braunfärbung schmelzen. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.26 (br. s, 1H, NH), 7.57 (s, 1H, 4-H), 7.50–7.09 (m, 4H), 4.68 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H, 12*b*-H), 4.5–4.2 (m, 2H), 3.8–3.5 (m, 2H), 3.3–2.7 (m, 4H), 2.6–2.4 (m, 2H), 2.3 (m, 1H), 1.7–1.5 (m, 1H), 1.49 (s, 9H, *t*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Tab. 1. Fraktionelle Ortskoordinaten von **6c**

Atom	x	y	z
C1	0.0073 (3)	0.4616 (3)	0.3109 (2)
C2	0.0390 (3)	0.3262 (3)	0.3506 (2)
C3	0.0351 (2)	0.2341 (3)	0.2721 (2)
C4	-0.0218 (3)	0.2617 (4)	0.1853 (2)
N5	-0.0799 (2)	0.3676 (3)	0.1623 (2)
C6	-0.1492 (3)	0.3827 (4)	0.0698 (3)
C7	-0.1416 (3)	0.5183 (4)	0.0307 (2)
C7A	-0.1433 (3)	0.6171 (4)	0.1030 (2)
C8A	-0.1684 (2)	0.7530 (4)	0.0964 (2)
C8	-0.1968 (3)	0.8434 (4)	0.0243 (3)
C9	-0.2182 (3)	0.9690 (4)	0.0438 (3)
C10	-0.2103 (3)	1.0084 (4)	0.1345 (3)
C11	-0.1815 (3)	0.9234 (4)	0.2069 (3)
C11A	-0.1620 (2)	0.7957 (3)	0.1871 (2)
N12	-0.1341 (2)	0.6904 (3)	0.2459 (2)
C12A	-0.1231 (2)	0.5841 (3)	0.1941 (2)
C12B	-0.0894 (3)	0.4547 (3)	0.2355 (2)
O1'	-0.0076 (2)	0.1541 (3)	0.5463 (2)
C2'	0.0361 (3)	0.2467 (4)	0.5106 (2)
O2'	0.1115 (2)	0.2940 (3)	0.5558 (2)
C3'	-0.0224 (3)	0.2811 (3)	0.4134 (2)
C4'	-0.0882 (3)	0.1621 (4)	0.3877 (3)
C5'	-0.1003 (3)	0.1211 (4)	0.4792 (3)
C31	0.0952 (3)	0.1177 (4)	0.2901 (2)
O31	0.1495 (2)	0.0914 (3)	0.3656 (2)
O32	0.0838 (2)	0.0420 (3)	0.2145 (2)
C33	0.1381 (3)	-0.0792 (4)	0.2165 (2)
C34	0.2442 (3)	-0.0464 (5)	0.2326 (3)
C35	0.0939 (4)	-0.1330 (5)	0.1192 (3)
C36	0.1215 (4)	-0.1741 (5)	0.2863 (4)

$\delta = 179.3$  (s),  $168.1$  (s),  $146.5$  (d),  $136.3$  (s),  $132.5$  (s),  $126.5$  (s),  $121.8$  (d),  $119.4$  (d),  $117.8$  (d),  $111.2$  (d),  $107.8$  (s),  $96.0$  (s),  $78.6$  (s),  $67.2$  (t),  $51.0$  (t),  $47.8$  (d),  $44.8$  (d),  $31.2$  (t),  $30.3$  (d),  $28.5$  (3q),  $27.1$  (t),  $21.9$  (t). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 408 (25) [ $M^+$ ], 352 (20), 351 (25), 335 (15), 307 (50), 267 (50), 265 (100).

$C_{24}H_{28}N_2O_4$  (408.5) Ber. C 70.57 H 6.91 N 6.86  
Gef. C 70.56 H 6.98 N 6.82  
Ber. 408.2049 Gef. 408.2049 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von **6c**:  $C_{24}H_{28}N_2O_4$ , Molmasse 408.5, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße  $0.25 \times 0.5 \times 0.13$  mm,  $a = 1435.8(8)$ ,  $b = 1021.3(8)$ ,  $c = 1512.3(6)$  pm,  $\beta = 106.87(4)^\circ$ ,  $V = 2.122 \times 10^9$  pm<sup>3</sup> Raumgruppe  $P2_1/n$ , monoklin,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calcd.}} = 1.27$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.812$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega$ -Scan. Datensammlung von 7690 unabhängigen Reflexen bei 120 K (2 $\theta$ -Bereich: 2–65°), davon 2678 beobachtet ( $I > 3\sigma$ ). Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt (SHELX-86) und die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (XRAY-76) durchgeführt<sup>(11)</sup>.  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.081$ ,  $w = 1/[\sigma(F_o)^2 + 0.4 +$

$0.06 \times F_o]$ , 383 Parameter. Maximale Restelektronendichte  $0.49$  e/Å<sup>3</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1**: 16049-28-8 / **2a**: 4695-86-7 / **2b**: 10052-60-5 / **3-Li**: 98379-24-9 / **6a**: 122382-72-3 / **6b**: 122382-73-4 / **6c**: 122382-74-5 / **7**: 122382-75-6 / **8**: 122382-76-7

- <sup>1)</sup> D. Spitzner, E. Wenkert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 984.
- <sup>2)</sup> S. R. Johns, J. A. Lambertson, J. L. Occolowitz, *Aust. J. Chem.* **20** (1967) 1463. 3-*epi*-Antirhin wurde aus den Blättern von *Guettarda heterosepala* Guill. isoliert: C. Kan-Fan, M. H. Brillanceau, H. P. Husson, *J. Nat. Prod.* **49** (1986) 1130.
- <sup>3)</sup> Biogenetische Numerierung nach J. Le Men, W. I. Taylor, *Experientia* **21** (1965) 508.
- <sup>4a)</sup> E. Wenkert, T. D. J. Halls, G. Kunesch, K. Orito, R. L. Stephens, W. A. Temple, J. S. Yadav, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5370. — <sup>4b)</sup> E. Wenkert, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 1271.
- <sup>5a)</sup> E. Wenkert, C.-J. Chang, H. P. S. Chawla, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, J. C. King, K. Orito, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3645. — <sup>5b)</sup> K. Honty, E. Baitz-Gács, G. Blaskó, Cs. Szántay, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5111.
- <sup>6)</sup> Diese Kopplungen fallen größer bzw. kleiner aus als sie für *equatorial-axial*- bzw. *axial-axial*-ständige Protonen erwartet werden (die  $\delta$ -Lacton-Gruppe verzerrt den Sechsring zu einer *envelope*-Konformation). Sie stimmen aber gut mit den entsprechenden <sup>3</sup>J-Kopplungen überein, die für ein Derivat des Vallesiachotamin gefunden wurden: R. Jokela und M. Lounasmaa, *Tetrahedron* **38** (1982) 1015.
- <sup>7)</sup> Wir danken Prof. L.-F. Tietze, Universität Göttingen, für hilfreiche Diskussionen.
- <sup>8)</sup> D. Seebach, J. Golinski, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1413.
- <sup>9)</sup> C-2 entspricht C-15 und C-3' C-20 nach der biogenetischen Numerierung (Lit.<sup>3)</sup>).
- <sup>10a)</sup> D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624. — Zur enantioselektiven Protonierung von Carbanionen mit chiralen Protonenquellen siehe: <sup>10b)</sup> L. Duhamel, P. Duhamel, J. C. Launay, J. C. Planquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984** [II] 421. — <sup>10c)</sup> U. Gerlach, S. Hünig, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1283 und dort zit. Lit. Die Richtung der Protonierung von Butyrolactonenolaten läßt sich sehr effektiv durch Substituenten im Ring beeinflussen: <sup>10d)</sup> S. Takano, W. Uchida, S. Hatakeyama, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1982** 733. — <sup>10e)</sup> S. Takano, S. Yamada, H. Numata, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 760.
- <sup>11)</sup> G. Sheldrick, *Programm SHELXS-86*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, 1986. J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Flack, H. Heck, *XRAY Version 1976, Technical Report TR-446*, University of Maryland Computer Center: College Park, Maryland, USA, 1976. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind erhältlich beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54052, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats.

[193/89]