

Notiz / Note

Funktionalisierung von C₆₀ mit Nitriloxiden zu 4,5-Dihydroisoxazolen und deren StrukturbestimmungHermann Irngartinger^{*a}, Claus-Markus Köhler^a, Ursula Huber-Patz^a und Wolfgang Krätschmer^bOrganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 HeidelbergMax-Planck-Institut für Kernphysik^b,
Postfach 103980, D-69029 Heidelberg

Eingegangen am 13. September 1993

Key Words: Fullerenes / [3 + 2] Cycloadditions / Nitrile oxides / IsoxazolesFunctionalization of C₆₀ with Nitrile Oxides to 4,5-Dihydroisoxazoles and Their Structure DeterminationCycloadducts **3** of nitrile oxides **2** with C₆₀ (**1**) are synthesized and isolated. The cycloadducts are characterized by ¹³C-NMR spectroscopy and high-resolution FAB mass spectrometry.X-ray structure determination of the 3-(9-anthryl)-4,5-dihydroisoxazole derivative **3a** of C₆₀ with CS₂ included in the crystals is achieved at 173 K without disorder problems.

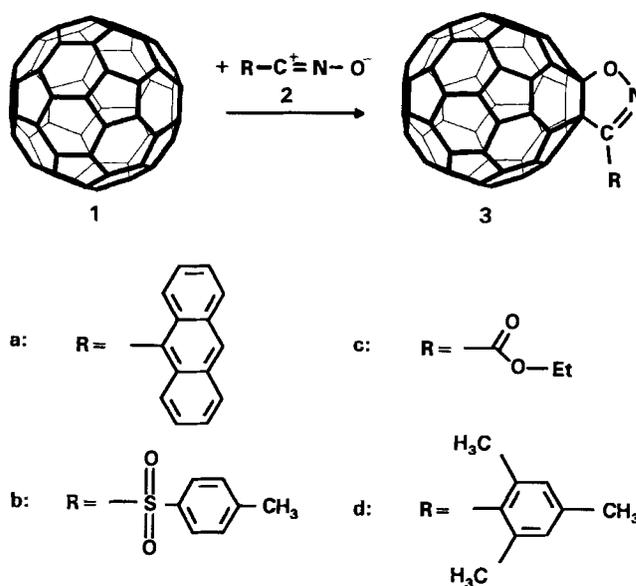
Die von Krätschmer et al.^[1] im Jahr 1990 beschriebene Darstellungsmethode makroskopischer Fullerenmengen ermöglichte innerhalb kürzester Zeit zahlreiche Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen.

Auf Grund seiner kugeligem Gestalt ist C₆₀ (**1**) im Kristall der reinen Verbindung^[2] und in Kristallen von Hydrochinon-Molekülkomplexen^[3] fehlgeordnet. In mehreren Molekülkomplexen kristallisiert **1** ohne Fehlorderungserscheinungen^[3b-d]. Im Gaszustand war eine Strukturbestimmung von C₆₀ mit Elektronenbeugung^[4] und in Lösung mit NMR-Methoden^[5] möglich. Außerdem konnten die Molekularstrukturen von metallorganischen Derivaten aufgeklärt werden^[6].

Die Synthese und Strukturaufklärung von C₆₀-Derivaten, über die hier berichtet wird, wurde durch die Zielsetzung veranlaßt, die Elektronendichteverteilung im Bindungsgerüst von C₆₀ oder seinen Derivaten zu bestimmen. Für solche Untersuchungen müssen Fehlorderungserscheinungen ausgeschlossen werden. Metallkomplexe sind wegen der hohen Elektronenkonzentration am Metall unzureichend. Wir haben uns daher die Synthese organischer Cycloaddukte von **1** vorgenommen, um durch den Substituenten als seitlichen Anker das sphärische Molekül im Kristall zu fixieren und Fehlorderungserscheinungen zu verhindern. Bisher wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisierte funktionalisierte Derivate durch Cycloadditionen von Diazverbindungen^[7a] und von Dienen^[8] an **1** dargestellt.

Wir konnten durch [3 + 2]-Cycloaddition von Nitriloxiden^[9a] an **1** thermisch stabile Addukte synthetisieren und charakterisieren. In einem Fall gelang eine präzise Röntgenstrukturanalyse. Die beiden isolierbaren Nitriloxide **2a** und **2d**^[10] reagierten im 1.5fachen Überschuß mit **1**, gelöst in Toluol, bei Raumtemperatur zu den 4,5-Dihydroisoxazolenderivaten **3a** bzw. **3d** mit 32 bzw. 27% Ausbeute. Die Bildung von Mehrfachaddukten wurde durch hohe Verdünnung der C₆₀-Lösung (10⁻⁴ M) unterdrückt. Sie entstanden nur in geringen Mengen (<10%) und konnten im Falle von **3a** als Bis- und Trisaddukte massenspektrometrisch nachgewiesen werden. *p*-Tolyl-

sulfonylnitriloxid (**2b**)^[11] und Ethoxycarbonylnitriloxid (**2c**)^[12] wurden in situ erzeugt und in Toluol mit **1** zu **3b** (39%) und **3c** (34%) umgesetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (60 Å) mit Toluol als Laufmittel vorgenommen.



Die hochaufgelösten FAB-Massenspektren der Verbindungen **3a-c** beweisen eindeutig das Vorliegen der entsprechenden Monoaddukte. Für die Verbindung **3d** konnte der Molekülpeak lediglich mit Hilfe eines „Low-Resolution“-FAB-Massenspektrums detektiert werden.

Die ¹³C-NMR-Spektren der isolierten Monoaddukte zeigen im Absorptionsbereich des Fullerenes (δ = 136–148) 23–27 zum Teil überlagerte Signale (Tab. 1). Im Falle des Vorliegens einer Spiegel-

symmetrie im Molekül sind 30 Signale für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome des Fullenergerüsts zu erwarten. Demnach muß die Addition an einer Sechsring/Sechsring-Doppelbindung mit der Konsequenz des Vorhandenseins einer molekularen Spiegelebene erfolgt sein. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale (Tab. 1) des 4,5-Dihydroisoxazolsystems und der zugehörigen Substituenten liegen in der für vergleichbare Systeme in der Literatur^[9] beschriebenen Größenordnung. Die 1H -NMR-Spektren von **3a–d** zeigen die Protonenresonanzsignale der Substituenten in 3-Stellung des 4,5-Dihydroisoxazol-Teilstücks im Erwartungsbereich^[9b].

In den IR-Spektren der Verbindungen **3a–d** treten neben den typischen Banden^[1] des C_{60} -Grundgerüsts (1429, 1183, 577, 528 cm^{-1}) die für die zugehörigen Substituenten zu erwartenden Absorptionen auf^[9b].

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) im ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CS_2 [D_6]Aceton) der Verbindungen **3a–d**. In Klammern Anzahl der Signale

	3a	3b	3c	3d
Fulleren	136.75–148.39	135.86–148.26	137.01–148.38	139.47–147.46
sp^2 -C-Atome	(27)	(26)	(27, incl. Carboxyl-C)	(23)
	126.58–132.16	129.26–131.36		129.40–137.62
	(8)	(4 $C_{arom.}$)		(4)
Substituenten		22.36 (Methyl)	14.85, 63.31 (Ethyl)	21.29, 21.59 (Methyl)
C-3 im Heterocyclus	152.63	157.48	159.79	152.59
sp^3 -C im Fulleren-gerüst	C-2 83.29 C-1 103.57	C-2 75.69 C-1 107.17	C-2 76.29 C-1 106.23	C-2 82.57 C-1 102.24

Das Monoaddukt **3a** konnte als schwarze Prismen aus Schwefelkohlenstoff/Aceton (3:2) kristallisiert werden. Mit einem Einkristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse bei 173 K durchgeführt (Abb. 1)^[13]. Das Fullerenderivat **3a** bildet mit Schwefelkohlenstoff eine Kristalleinschlußverbindung im Verhältnis 1:1 (Abb. 2).

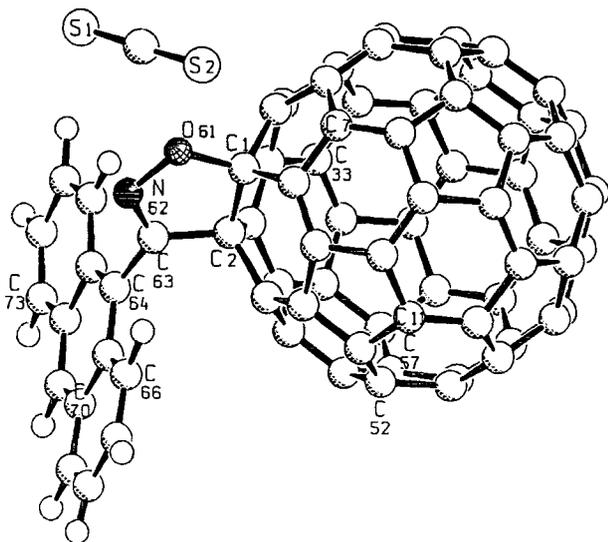


Abb. 1. Molekularstruktur der Verbindung **3a** mit dem Einschlußmolekül CS_2 ^[19]

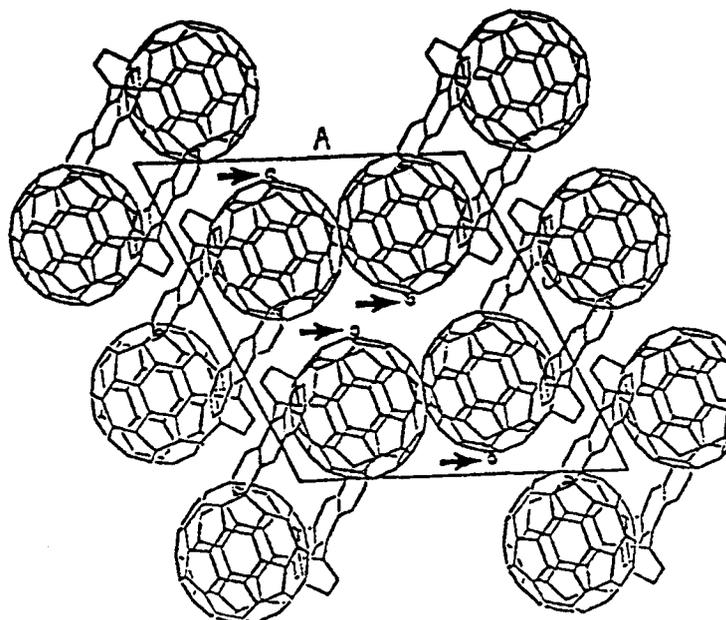


Abb. 2. Projektion der Gitterpackung von **3a** entlang der b -Achse. Die CS_2 -Moleküle sind durch einen Pfeil markiert

Die Cycloaddition des Nitroxids an C_{60} erfolgt an der reaktiven Sechsring/Sechsring-Bindung, an der mehrfach cycloaddiert wurde^[6,7,8]. Die dadurch entstandene $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Einfachbindung ist eine Brückenbindung in einer [4.4.3]Propellan-Untereinheit (Abb. 3) und wird daher wegen der ekliptischen Stellung sämtlicher Substituenten (mittlerer Torsionswinkel 0.9°) gedehnt [C1–C2 1.584(5) Å]. Bei Diels-Alder-Addukten ist die entsprechende Bindung noch länger (1.62 Å^[8]). Die Bindungswinkel an den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen betragen innerhalb der Fünf- und Sechsringe im Mittel 101.3 bzw. 105.2° . Die Faltung an der $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Einfachbindung (116.8° , berechnet aus den entsprechenden Torsionswinkeln) ist deutlich stärker als im restlichen Fullenergerüst. Dort beträgt die analoge Faltung jeweils an den Fünfring/Sechsring- und Sechsring/Sechsring-Bindungen im Mittel $142.7(5/9)$ bzw. $138.2(5/9)^\circ$ ^[14]. Durch die letzteren Werte werden die Pyramidalisierungen der sp^2 -hybridisierten C-Atome des Käfigsystems verdeutlicht. Corannulen, einem Bauelement von C_{60} , ist bei einem Neigungswinkel der Sechsringe zum zentralen Fünfring von 159.6° ^[18] in seiner offenen Form offensichtlich flacher als die entsprechende Untergruppe in C_{60} .

Die Atomabstände von durchschnittlich $1.452(5/9)$ Å^[14] für die Fünfring/Sechsring-Bindungen von **3a** sind länger als die entsprechenden Werte von $1.391(5/9)$ Å für die Sechsring/Sechsring-Bindungen, in Übereinstimmung mit den Daten von Diels-Alder-Addukten von **1** [$1.43(4)$ bzw. $1.39(4)$ Å^[8]], von Molekülkomplexen von **1** [$1.452(10)$ bzw. $1.389(7)$ Å^[3b]; $1.450(6)$ bzw. $1.387(6)$ Å^[3c]; $1.448(8)$ bzw. $1.340(8)$ Å^[3d]] und von C_{60} [$1.445(5)$ bzw. $1.399(7)$ Å^[2]] sowie Elektronenbeugung: $1.458(6)$ bzw. $1.401(10)$ Å^[4] und NMR: 1.45 bzw. 1.40 Å^[5]. Die Bindungslängen im angegliederten Heterocyclus einschließlich der Substituenten liegen in der üblichen Größenordnung^[9a,15]. Der Fünfringheterocyclus ist symmetrisch an das Fullenergerüst ankondensiert und liegt mit seiner Ebene nahezu in der molekularen Spiegelebene des Fullenergerüsts. Die Neigung des 4,5-Dihydroisoxazolrings zu den beiden benachbarten Sechsringen von C_{60} beträgt 117.9 bzw. 116.3° . Die Ebene des Anthracensubstituenten steht praktisch senkrecht (87.7°) zur Ebene des 4,5-Dihydroisoxazols. Die beiden sp^3 -hybridisierten

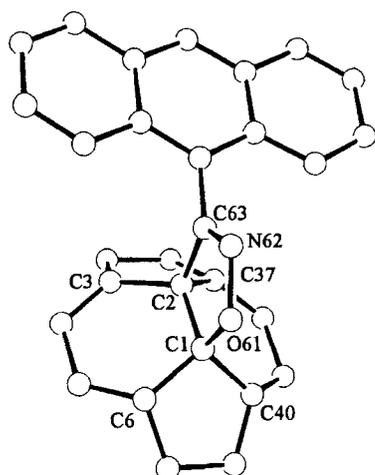


Abb. 3. Schematischer Strukturausschnitt von **3a** an der Stelle der Cycloaddition

Kohlenstoffatome ragen geringfügig aus der Kugeloberfläche von C₆₀ heraus, so daß der Kugeldurchmesser von 7.231 Å an dieser Stelle länger ist als der transcaevale Abstand von 6.906 Å senkrecht dazu. Im Vergleich zu van der Waals-Abständen (C··C 3.4, C··O 3.1, C··S 3.55 Å^[16]) treten zwischen den Kohlenstoffatomen benachbarter Fullerenengerüste [kürzester Kontakt C11··C52' (-x, -y, 1 - z) 3.279(4) Å] kurze Abstände auf. Die kurzen Kontakte vom Fulleren zum Sauerstoffatom des Heterocyclus [O61··C57' (x, 0.5 - y, -0.5 + z) 2.865(4) Å] und zu den Schwefelatomen des eingeschlossenen Schwefelkohlenstoffs [S2··C33 3.307(4) Å] begünstigen Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Aufgrund der abstoßenden, intermolekularen Kontakte [O61··C73' (-x, -0.5 + y, 0.5 - z) 3.054(6) bzw. C7··C70' (-x, -0.5 + y, 0.5 - z) 3.349(7)] zum Anthracensubstituenten wird dieser in Richtung auf das Fullerenengerüst gedrückt. Der Winkel C2-C63-C64 (119.9°) ist daher kleiner als der entsprechende Komplementärwinkel (124.8°).

Da sich Nitriloxide als Cycloadditionsreagenzien für Fullerene bewährten, versuchen wir über geeignete bifunktionelle 1,3-Dipole C₆₀-Moleküle miteinander zu verketten, um Probleme der Regioselektivität und der Packungsanordnung im Kristall aufzuklären.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Dombrowski sowie Frau Dr. M. Renzea und Frau C. Bernd, Max-Planck-Institut für Med. Forschung Heidelberg, für die Aufnahme der Kernresonanz- bzw. der Massenspektren; Frau U. Wiesinger sind wir für die Intensitätsmessungen der Röntgenstrukturanalyse, den Praktikanten Herrn H. Lange, Herrn A. Peters und Frau A. Vielfort für die präparative Hilfe dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR: Beckmann 4240. - ¹H-NMR: Bruker AC 300 (300 MHz, Tetramethylsilan interner Standard). - ¹³C-NMR: Bruker AM 500. - FAB-MS: ZAB 2E/SE.

3a: Zu einer Lösung von 400 mg C₆₀ (5.5 · 10⁻⁴ mol) in 800 ml Toluol werden unter Argon bei Raumtemp. innerhalb von 30 min in kleinen Portionen 0.18 g (8.3 · 10⁻⁴ mol) 9-Anthracencarbonitriloxid^[10], gelöst in 60 ml Toluol, gegeben. Anschließend wird 48 h gerührt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der braune Rückstand durch Flash-Chromatographie (SiO₂, 60 Å, Toluol) getrennt. Neben 170 mg (32%) **3a** und 210 mg (40%) höherer Fraktionen werden 14 mg (4%, bezogen auf eingesetzte Menge an C₆₀) nicht umgesetztes C₆₀

zurückgewonnen. *R_f* (SiO₂, Toluol): 0.6. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2921 cm⁻¹ (m, C-H), 1426 (w, C₆₀), 1194 (m), 1182 (w, C₆₀), 890 (m), 735 (s), 574 (w, C₆₀), 526 (s, C₆₀). - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.3-8.7 (m; 9H, arom.). - ¹³C-NMR [125 MHz, CS₂/D₆]: Aceton (3:2), Relaxationsreagenz Cr(III)-acetylacetonat]: Tab. 1. - High-Resolution-FAB-MS (Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol): [MH⁺] ber. 940.07624; gef. 940.0801.

Bisaddukt: MS (FAB) (Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol), *m/z*: 1159 [MH⁺]; - Trisaddukt: *m/z* 1378 [MH⁺].

Kristallographische Daten von 3a · CS₂ (C₇₅H₉NO · CS₂) bei 173 K: Schwarze Prismen aus CS₂/Aceton (3:2), Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.3 mm, *a* = 17.133(3), *b* = 14.697(3), *c* = 18.050(5) Å, β = 116.49(2)°; *Z* = 4, ρ = 1.66 Mg m⁻³; monokline Raumgruppe *P2₁/c*. Numerische Absorptionskorrektur, μ = 0.186 mm⁻¹. Mo-*K α* -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, ω - 2 θ -Abtastung, $\sin\theta/\lambda < 0.66$ Å⁻¹, 10063 gemessene, 9722 unabhängige, 5209 beobachtete [*I* > 2.5 σ (*I*)] Reflexe. Verfeinerung C, N, O anisotrop, H isotrop, *R* = 0.06, *S* = 2.54, Vollmatrix-Methode; max. Restelektronendichte 0.5 e/Å³[13].

3b: Eine Lösung von 200 mg (2.7 · 10⁻⁴ mol) C₆₀, gelöst in 400 ml Toluol, setzt man gemäß der in der Literatur^[11] beschriebenen Vorgehensweise mit der 1.5fachen molaren Menge des in einer Zweiphasenreaktion in situ dargestellten *p*-Tolylsulfonylnitriloxids (**2b**) um und rührt unter Argon bei Raumtemp. 4 h, wobei sich die Toluollösung bereits nach kurzer Zeit rotbraun verfärbt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und der feste schwarzbraune Rückstand über Kieselgel (60 Å, Toluol) chromatographisch getrennt. Nach einer violetten C₆₀-Fraktion von 80 mg (40%, bezogen auf eingesetzte Menge an C₆₀) erhält man 100 mg (39%) der Verbindung **3b**. *R_f* (SiO₂, Toluol): 0.94. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2917 cm⁻¹ (w, C-H), 1427 (w, C₆₀), 1346 (s, SO₂), 1184 (m, C₆₀), 1165 (m, SO₂), 1141 (m, SO₂), 665 (s), 611 (m), 590 (s), 575 (w, C₆₀), 526 (s, C₆₀). - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.1 (d, 2H, arom.), 7.5 (d, 2H, arom.), 2.55 (s, 3H, CH₃). - ¹³C-NMR [125 MHz, CS₂/D₆]: Aceton (3:2), Relaxationsreagenz Cr(III)-acetylacetonat]: Tab. 1. - High-Resolution-FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol): [M⁺] ber. 917.0174; gef. 917.0092; [MH⁺] ber. 918.0225; gef. 918.0222.

3c: Zu einer Lösung von 300 mg (4.2 · 10⁻⁴ mol) C₆₀ in 600 ml Toluol gibt man 95 mg (6.3 · 10⁻⁴ mol) Ethylchlorooximinooacetat^[17], gelöst in 30 ml Toluol. Nunmehr gibt man in Analogie zu Lit.^[12] unter kräftigem Rühren und unter Argon innerhalb von 4 h 0.7 g (6.7 · 10⁻³ mol) Na₂CO₃, gelöst in 10 ml destilliertem Wasser, hinzu. Das Zweiphasengemisch wird weitere 12 h intensiv gerührt und anschließend im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und das Toluol i. Vak. entfernt. Der schwarzbraune Rückstand wird über Kieselgel (60 Å, Toluol) säulenchromatographisch getrennt. Neben 170 mg (57%, bezogen auf eingesetzte Menge an C₆₀) nicht umgesetztem C₆₀ konnten so 119.3 mg (34%) **3c** erhalten werden. *R_f* (SiO₂, Toluol): 0.67. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1744 cm⁻¹ (s, CO), 1721 (s, CO), 1434 (m, C₆₀), 1328 (m), 1175 (m, C₆₀), 1142 (s), 578 (w, C₆₀), 527 (s, C₆₀). - ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.0 (q, 2H, CH₂), 1.0 (t, 3H, CH₃). - ¹³C-NMR [125 MHz, CS₂/D₆]: Aceton (3:2), Relaxationsreagenz Cr(III)-acetylacetonat]: Tab. 1. - High-Resolution-FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol): [M⁺] ber. 835.0269; gef. 835.0227; [MH⁺] ber. 836.0348; gef. 836.0262.

3d: Zu einer Lösung von 300 mg C₆₀ (4.2 · 10⁻⁴ mol) in 600 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. unter Argon innerhalb von 30 min unter kräftigem Rühren 0.10 g (6.2 · 10⁻⁴ mol) 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid^[10], gelöst in 40 ml Toluol. Nach weiterem 12stdg. intensivem Rühren wird das Toluol i. Vak. entfernt und der verblei-

bende schwarzbraune Rückstand über Kieselgel (60 Å, Toluol) säulenchromatographisch getrennt. Auf diese Weise gelingt neben der Rückgewinnung von 145 mg C₆₀ (48%, bezogen auf eingesetzte Menge an C₆₀) die Isolierung von 80 mg (27%) des Monoadduktes **3d**. *R_f* (SiO₂, Toluol): 0.86. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹ (m, C–H), 1427 (w, C₆₀), 1166 (w, C₆₀), 848 (m), 575 (w, C₆₀), 527 (s, C₆₀). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.0 (s, 2H, arom.), 2.6 (s, 6H, CH₃), 2.35 (d, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR [125 MHz, CS₂/[D₆]Aceton (3:2), Relaxationsreagenz Cr(III)-acetylacetonat]: Tab. 1. – MS (FAB) (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol): *m/z* 881 [M⁺].

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [2] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 640–642.
- [3] [3a] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339–1351. – [3b] A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Konno, Y. Saito, H. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1472–1473. – [3c] J. D. Crane, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1764–1765. – [3d] G. Roth, P. Adelman, *Appl. Phys.* **1993**, *A56*, 169–174.
- [4] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. De Vries, *Science* **1991**, *254*, 410–412.
- [5] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3190–3192.
- [6] [6a] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134–142. – [6b] J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 150–156. – [6c] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, *252*, 312–313. – [6d] A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10984–10985, und Zitate hieraus. – [6e] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134–142. – [6f] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, *252*, 1160–1161. – [6g] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408–9409.
- [7] [7a] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161. – [7b] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300–7301. – [7c] P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78–79. – [7d] S. H. Hoke, J. Molstad, D. Dilettato, M. J. Jay, D. Carlson, B. Kahr, R. G. Cooks, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069–5071. – [7e] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kuroono, M. Ohashi, *Chem. Lett.* **1992**, 2333–2334. – [7f] A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldraff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388–1390.
- [8] [8a] Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344–345. – [8b] S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919–4920.
- [9] [9a] E. C. Taylor, A. Weissberger, P. Grünanger, P. Vita-Finzi, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, *49*, 417–602. – [9b] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [10] Ch. Grundmann, J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2809–2812.
- [11] P. A. Wade, M. Krishna Pillay, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5425–5427.
- [12] W. R. Vaughan, J. L. Spencer, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1160–1163.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400463, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Der erste Wert in der Klammer gibt die mittlere Standardabweichung an, die zweite Ziffer den mittleren Streuwert aus der Mittelung äquivalenter Werte.
- [15] R. L. Harlow, R. A. Lohry, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1975**, *31*, 1344–1350.
- [16] L. Pauling, *Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie Weinheim, **1976**, S. 249.
- [17] G. S. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 731–741.
- [18] J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, *32*, 1147–1153.
- [19] *SCHAKAL 92, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, E. Keller, Universität Freiburg i.Br., **1993**.

[310/93]