

57. Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an «Maleinisoimide»

von Hans-Georg Capraro^{a)}, Greta Rihs^{b)} und Pierre Martin^{a)}

Zentrale Forschungslaboratorien^{a)} und Zentrale Forschung, Physik^{b)}, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

(12.I.83)

Cycloaddition of Chlorosulfonylisocyanate to 'Maleic Isoimides'

Summary

Cycloaddition reactions of chlorosulfonylisocyanate to 'maleic isoimides' are described. The not expected multifunctional (2:1)-adducts **2** were converted to the crystalline compounds **3**, whose structures were resolved by X-ray analysis.

1. Einleitung. – Die [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion von Isocyanaten mit Alkenen findet häufig Anwendung in der Herstellung von β -Laktamen; speziell können mit dem hochreaktiven Chlorsulfonylisocyanat¹⁾ leicht *N*-unsubstituierte β -Laktame hergestellt werden [1]. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion von Isocyanaten mit Schiff'schen Basen bzw. C,N-Doppelbindungen allgemein weniger untersucht und führt in den seltensten Fällen zu (1:1)-Addukten [2].

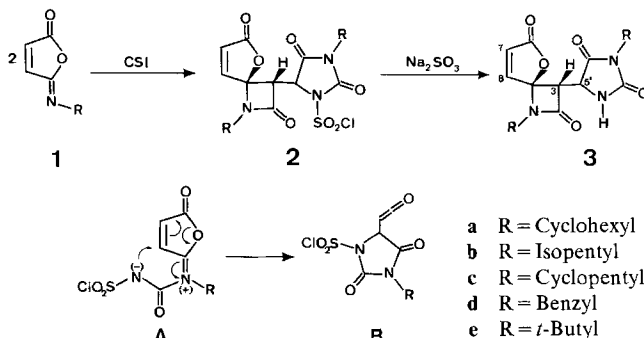
Im Rahmen unserer Arbeiten über Cycloadditionsreaktionen mit «Isoimiden» [3] berichten wir im Folgenden über den überraschenden Verlauf der Addition von Chlorsulfonylisocyanat an *N*-Alkyl-iminolactone («Maleinisoimide»).

2. Addition von Chlorsulfonylisocyanat¹⁾ an *N*-Alkyl-iminolactone («Maleinisoimide»). – Die Reaktion von *N*-Cyclohexylmaleinisoimid (**1a**)²⁾ mit CSI bei tiefen Temperaturen ergab als Hauptprodukt eine vorerst unbekannte Verbindung, welche aufgrund des Massenspektrums und der Elementaranalyse aus 2 Mol Isoimid **1a** sowie 1 Mol CSI gebildet worden war. Es war jedoch nicht möglich, aufgrund der spektroskopischen Daten alleine die Struktur der primär erhaltenen Verbindung **2a** als auch dessen Folgeprodukt **3a**, erhalten durch reduktive Entchlorsulfonierung mit 25proz. Na₂SO₃-Lösung nach [5], abzuleiten. Die Verbindung **3a** ist jedoch stabil und kristallisiert gut; aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse erwies sie sich überraschenderweise als ein Spiro- β -Laktam, welches in 3-Stellung mit einem Hydantoinrest substituiert ist. Die Bildung von **2a** ist nach folgendem Mechanismus vorstellbar: Der Angriff des nucleophilen N-Atoms des Isoimids auf CSI führt zum 1,3-Zwitterion A (s. *Schema*), welches anschliessend durch intramolekulare 1,4-Addition an die nun sehr elektrophile C,C-Doppelbindung des Isoimids in

¹⁾ In dieser Mitteilung mit CSI abgekürzt.

²⁾ Zur Herstellung von **1a–1e** vgl. [3b], zur Konfiguration [4].

das Hydantoinketen **B** übergeht. Die nachfolgende [2 + 2]-Cycloaddition von **B** mit einem weiteren Mol Isoimid führt zu **2a**. Der stereochemische Ablauf des letzten Schrittes (**B** → **2**) steht im Einklang mit unseren früheren Beobachtungen bei Cycloadditionen von Ketenen an «Maleinisoimide» [3b] [6]: Das Hauptprodukt ist immer dasjenige Spiro- β -Laktam, in welchem der grössere Substituent in 3-Stellung *trans* zum O-Atom des Lactonringes steht.



Schema. [2 + 2]-Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an «Isomaleinimide» 1

Analog zu **3a** wurden die in *Tabelle 1* aufgeführten Verbindungen hergestellt. Zu erwähnen ist, dass am Beispiel von **3e** (R = *t*-Butyl) die Reaktion mit CSI erst bei RT. stattfand (bei -70° trat keinerlei Umsetzung ein). Wir führen diese Tatsache auf eine Hinderung durch den relativ grossen Substituenten R zurück.

Bei allen untersuchten Beispielen wurden Nebenprodukte beobachtet, die z.T. isoliert wurden (vgl. *Exper. Teil*). So erhielt man neben 40% **3b**, 3,5% einer weiteren Verbindung von gleicher molekularer Zusammensetzung und ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften. Es dürfte sich hierbei um das am C(3) epimere Spiro- β -Laktam handeln³⁾.

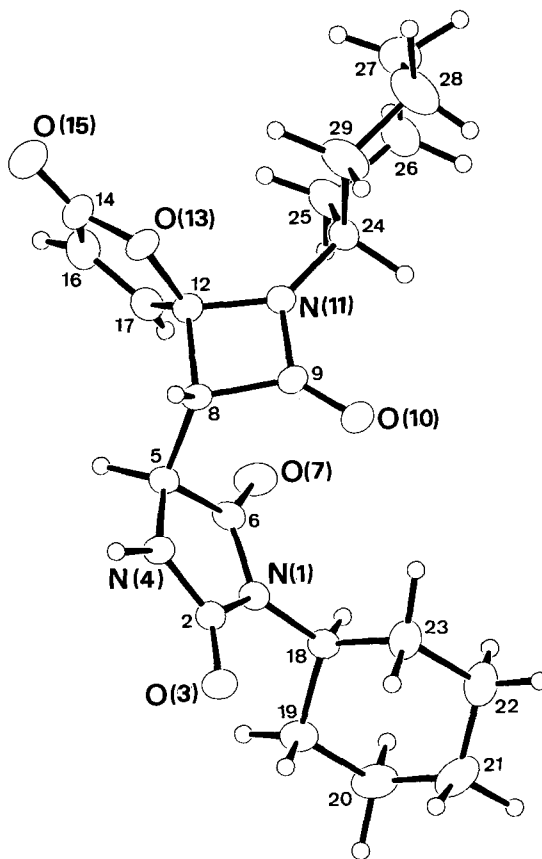
Tabelle 1. Physikalische Daten von 3

3	R	Aus- beute [%] ^{a)}	Smp. [°C]	IR. (KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR. (DMSO) [ppm]			
					H-C(8) ^{b)}	H-C(7)	H-C(3) ^{c)}	H-C(5') ^{d)}
a	Cyclohexyl	30	200-213 (Zers.)	1801, 1727	7,68	6,29	4,11	4,32
b	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂	44	132-133	1805, 1739	7,72	6,57	4,05	4,54
c	Cyclopentyl	19	165-168	1792, 1724	7,66	6,56	3,97	4,44
d	Benzyl	25	195-198	1795, 1721	- ^{e)}	6,06	ca. 4,25 ^{f)}	4,75
e	<i>t</i> -Butyl	42	260 (Zers.)	1782, 1709	7,89	6,61	3,90	4,35

a) Gesamtausbeute an isoliertem Produkt, bezogen auf 1. b) AB-System, $J_{AB} = 6$ Hz. c) Je d, $J = 3$ Hz. d) Je $d \times d$, $J(3,5') = 3$ und $J(5',\text{NH})$ ca. 2 Hz. e) Überlagert von arom. H. f) Überlagert von $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

³⁾ Weiter konnten zwei höher-molekulare Verbindungen isoliert werden, die aufgrund des Massenspektrums aus drei Molekeln Isoimid sowie einer Molekel Isocyanat aufgebaut sind, deren Struktur aber nicht weiter aufgeklärt wurde (vgl. *Exper. Teil*).

3. Struktur der Cycloadditionsfolgeprodukte 3. – Da mit NMR.-Spektroskopie die Aufklärung der Strukturen von **2** bzw. **3** nicht möglich ist, wurde an **3a** die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. *Figur 1* zeigt eine ORTEP-Zeichnung der Molekel **3a** mit der (willkürlichen) Numerierung der Atome. In den *Tabellen 2* und *3* (s. *Exper. Teil*) sind die Bindungslängen bzw. Koordinaten der Nicht-H-Atome von **3a** zusammengestellt.



Figur. ORTEP-Plot von **3a** (mit willkürlicher Atomnumerierung)

Innerhalb der Messgenauigkeit entsprechen Abstände und Winkel den erwarteten Werten. Bemerkenswert ist dabei, dass die N(1), C(2)-Bindung länger ist als die N(1), C(6)- und die C(2), N(4)-Bindungen. (Letztere entsprechen der normalen C, N-Amidbindung)⁴). Alle drei heterocyclischen Ringe sind nahezu planar, der Winkel zwischen dem β -Laktamring und dem γ -Laktonring beträgt 89° , derjenige zwischen dem Hydantoinring und dem β -Laktamring 54° . Die beiden Cyclohexylringe liegen in der Sesselkonformation vor.

⁴) Eine ähnliche Verteilung der Bindungslängen wurde schon in zwei anderen Hydantoinen gefunden [7].

Experimenteller Teil

Allgemeines. Siehe [8]. Alle Reaktionen mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI) wurden unter Ar durchgeführt.

Herstellung von 3-[1'-Chlorsulfonyl-3'-cyclohexyl-2',4'-dioximidazolidin-5'-yl]-1-cyclohexyl-5-oxa-1-azaspiro[3.4]-7-octen-2,6-dion (2a). Die Lösung von 50 g (0,28 mol) Isoimid **1a** [3b] in 400 ml abs. Äther wurde bei -70° tropfenweise mit der Lösung von 43,7 g (0,3 mol) CSI in 73 ml abs. Äther versetzt. Dabei entstand ein farbloser Niederschlag. Nach beendetem Zutropfen wurde das Kältebad entfernt und das Gemisch auf RT. erwärmen gelassen. Der Niederschlag wurde abgenutscht und mit Äther und Hexan nachgewaschen: es resultierten 53,2 g (76%) **2a** als leicht gelbliches Pulver, Smp. 150° (Zers.), das ungereinigt weiter verarbeitet wurde⁵⁾.

Herstellung von 3-[3'-Cyclohexyl-2',4'-dioximidazolidin-5'-yl]-1-cyclohexyl-5-oxa-1-azaspiro[3.4]-7-octen-2,6-dion (3a). Die Lösung von 50 g des obigen Rohproduktes in 300 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. unter starkem Rühren zu einem Zweiphasensystem bestehend aus 150 ml 25proz. Na_2SO_3 -Lösung und 100 ml CH_2Cl_2 getropft. Der pH wurde durch Zutropfen von 10proz. wässr. KOH-Lösung auf pH 7-8 gehalten. Das Gemisch wurde dann in einen Scheidetrichter übergeführt und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde noch 2mal mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten org. Phasen neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand (28,6 g) wurde durch fraktionierte Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ sowie chromatographische Trennung der Mutterlauge an SiO_2 in Et_2O gereinigt; es resultieren als Hauptprodukt 16,0 g (40%) **3a**, Smp. $200-213^{\circ}$ (Essigester, Zers.). – IR. (KBr): 3250, 1796, 1722. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): vgl. Tabelle, zusätzlich: 6,65 (br. s, NH); 3,96 und 3,22 (2 m, 2 N-CH); 0,8-2,5 (m, 20 H, übrige H-Atome von 2 Cyclohexyl). – MS.: M^+ bei 401.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$ (401,43) Ber. C 62,83 H 6,77 N 10,46% Gef. C 62,88 H 6,77 N 10,45%

Als Nebenprodukte wurden noch drei Verbindungen isoliert:

a) 1,4 g (3,5%) Isomeres zu **3a**, Smp. $223-227^{\circ}$ (Essigester, Zers.). – IR. (KBr): 3380, 1798, 1782, 1769, 1730. – $^1\text{H-NMR}$. ($\text{CDCl}_3 + (\text{D}_6)\text{DMSO}$): 8,27 (br. s, NH); 7,92 (d, $J=6$, H-C(8)); 6,35 (d, $J=6$, H-C(7)); 4,11 (d x d, $J=ca. 3$ und 2 , H-C(1')); 4,01 (d, $J=3$, H-C(3)); 3,86 und 3,19 (2 m, 2 N-CH); 0,8-2,4 (m, 20 H, übrige H-Atome von 2 Cyclohexyl). – MS.: M^+ bei 401.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$ (401,43) Ber. C 62,83 H 6,78 N 10,47% Gef. C 62,83 H 6,71 N 10,41%

b) 0,60 g eines unbekanntes (3:1)-Adduktes, Smp. $198-201^{\circ}$ (Essigester, CH_2Cl_2). – IR. (CHCl_3): 1782, 1724. – MS.: M^+ bei 580.

c) 0,65 g eines unbekanntes (3:1)-Adduktes, Smp. $265-268^{\circ}$ (Essigester, Zers.). – IR. (KBr): 3320, 1801, 1782, 1742. – MS.: M^+ bei 580.

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) in **3a**

N(1)-C(2)	1,419 (6)	C(9)-O(10)	1,203 (6)	C(18)-C(23)	1,493 (8)
N(1)-C(6)	1,359 (6)	C(9)-N(11)	1,375 (6)	C(19)-C(20)	1,515 (9)
N(1)-C(18)	1,447 (6)	N(11)-C(12)	1,454 (6)	C(20)-C(21)	1,503 (10)
C(2)-O(3)	1,225 (6)	N(11)-C(24)	1,432 (6)	C(21)-C(22)	1,520 (11)
C(2)-N(4)	1,335 (6)	C(12)-O(13)	1,439 (6)	C(22)-C(23)	1,534 (10)
N(4)-C(5)	1,440 (6)	C(12)-C(17)	1,522 (7)	C(24)-C(25)	1,529 (8)
C(5)-C(6)	1,514 (7)	O(13)-C(14)	1,350 (8)	C(24)-C(29)	1,533 (8)
C(5)-C(8)	1,537 (6)	C(14)-O(15)	1,242 (9)	C(25)-C(26)	1,538 (10)
C(6)-O(7)	1,225 (6)	C(14)-C(16)	1,458 (11)	C(26)-C(27)	1,526 (11)
C(8)-C(9)	1,516 (7)	C(16)-C(17)	1,302 (8)	C(27)-C(28)	1,519 (12)
C(8)-C(12)	1,556 (6)	C(18)-C(19)	1,524 (7)	C(28)-C(29)	1,576 (11)

⁵⁾ Eine Probe des Rohproduktes wurde aus heissem CHCl_3 umkristallisiert, Smp. $212-216^{\circ}$ (Zers.). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte jedoch noch Spuren eines Isomeren von **2a**. Die Elementaranalyse ergab korrekte Werte.

Herstellung von 3-[3'-Isopentyl-2',4'-dioximidazolidin-5'-yl]-1-isopentyl-5-oxa-1-azaspiro[3.4]-7-octen-2,6-dion (3b). Zur Lösung von 20 g (0,12 mol) **1b** [3b] in 300 ml abs. Et₂O wurde bei –70° die Lösung von 21,2 g (0,15 mol) CSI in 50 ml Et₂O getropft. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 1,5 Std. Nachrühren wurde das Kältebad entfernt, das Gemisch mit 200 ml CH₂Cl₂ versetzt und die nun homogene, rot-braune Lösung relativ rasch zu 200 ml 25proz. Na₂SO₃-Lösung bei pH 7–8 getropft (Einhalten des pH's mit 10proz. NaOH-Lösung). Nach 1 Std. Nachrühren wurden die Phasen getrennt und analog zum Umsatz **2a** → **3a** aufgearbeitet. Der Eindampfungsrückstand war ein dunkelrotes Öl, das beim Stehen durchkristallisierte. Nach Filtration an SiO₂ mit CHCl₃/MeOH 98:2 sowie nach zweimaliger Chromatographie in Toluol/Essigester 1:1 wurden vier Produkte isoliert:

a) 10,0 g (44%) **3b**, Smp. 132–133° (Essigester). – IR. (KBr): 3220, 1805, 1739. – ¹H-NMR. (D₆-DMSO): vgl. *Tabelle*; zusätzlich: 8,40 (br. s, NH); 3,32 und 3,04 (je t, J=7, 2 N–CH₂); 1,7–1,8 und 0,7–1,1 (2 m, 6 bzw. 12 H, Alkyl-H). – MS.: M⁺ bei 377.

C₁₉H₂₇N₃O₅ (377,45) Ber. C 60,46 H 7,21 N 11,13% Gef. C 60,41 H 7,02 N 11,10%

b) 1,9 g (8%) Isomeres zu **3b**, Smp. 140–143° (2mal umkristallisiert aus CH₂Cl₂/Hexan). – IR. (KBr): 1805, 1733. – NMR. ((D₆)DMSO): 8,45 (br. s, NH); 7,94 (d, J=6, H–C(8)); 6,06 (d, J=6, H–C(7)); 4,54 (d×d, J=3 und 2, H–C(1')); 3,96 (d, J=3, H–C(3)); 3,35 und 3,03 (je br. t, J=7, 2 CH₂–N); 1,1–1,8 und 0,7–1,0 (2 m, 6 bzw. 12 H, Alkyl-H). – MS.: M⁺ bei 377.

c) 0,69 g eines (3:1)-Adduktes, Smp. 184–186° (aus CH₂Cl₂/Hexan). – MS.: M⁺ bei 544.

d) 0,78 g eines (3:1)-Adduktes, Smp. 183–184° (aus CH₂Cl₂/Hexan). – MS.: M⁺ bei 544.

Tabelle 3. Koordinaten der Atome in **3a**

Atom	X/A	Y/B	Z/C	Atom	X/A	Y/H	Z/C
O(1)	0,3824 (6)	0,6320 (3)	0,1533 (3)	C(16)	0,2579 (9)	1,1238 (5)	0,1108 (4)
C(2)	0,2312 (8)	0,5654 (4)	0,0892 (3)	C(17)	0,2946 (9)	1,0478 (4)	0,1565 (4)
O(3)	0,1952 (6)	0,4544 (3)	0,0678 (2)	C(18)	0,4947 (7)	0,5851 (4)	0,2132 (3)
N(4)	0,1459 (6)	0,6439 (3)	0,0560 (3)	C(19)	0,6415 (8)	0,4925 (5)	0,1620 (4)
C(5)	0,2262 (7)	0,7681 (4)	0,0969 (3)	C(20)	0,7546 (9)	0,4486 (5)	0,2296 (5)
C(6)	0,3852 (7)	0,7526 (4)	0,1608 (3)	C(21)	0,6070 (9)	0,4083 (5)	0,3030 (5)
O(7)	0,4973 (5)	0,8339 (3)	0,2115 (3)	C(22)	0,4672 (9)	0,5042 (5)	0,3533 (4)
C(8)	0,0435 (7)	0,8378 (4)	0,1482 (3)	C(23)	0,3460 (9)	0,5432 (5)	0,2847 (4)
C(9)	0,0029 (7)	0,8444 (4)	0,2493 (3)	C(24)	0,0062 (7)	1,0522 (4)	0,3595 (3)
O(10)	–0,0297 (5)	0,7729 (3)	0,2964 (2)	C(25)	0,1913 (9)	1,1564 (6)	0,3733 (4)
N(11)	0,0268 (6)	0,9691 (3)	0,2720 (3)	C(26)	0,1692 (9)	1,2378 (6)	0,4705 (4)
C(12)	0,0786 (8)	0,9789 (4)	0,1785 (3)	C(27)	–0,0339 (9)	1,2998 (7)	0,4857 (5)
O(13)	–0,0783 (6)	1,0340 (3)	0,1454 (2)	C(28)	–0,2181 (9)	1,1965 (7)	0,4716 (5)
C(14)	0,0275 (9)	1,1164 (5)	0,1019 (4)	C(24)	–0,2072 (9)	1,1055 (6)	0,3746 (5)
O(15)	–0,0836 (9)	1,1686 (4)	0,0645 (3)				

Herstellung von 3-[3'-Cyclopentyl-2',4'-dioximidazolidin-5'-yl]-1-cyclopentyl-5-oxa-1-azaspiro[3.4]-7-octen-2,6-dion (3c). Zur Lösung von 50 g (0,3 mol) **1c** [3b] in 350 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei –70° die Lösung von 42,8 g (0,3 mol) CSI in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Aus der zu Beginn klaren Lösung fiel erst gegen Ende des Zutropfens ein farbloser Niederschlag aus. Nach 3 Std. Nachrühren wurde das Gemisch zu einem Zweiphasensystem bestehend aus 150 ml 25proz. Na₂SO₃-Lösung und 500 ml CH₂Cl₂ (pH bei 7–8 mit 10proz. KOH-Lösung) getropft und noch 1 Std. weitergerührt. Nach Aufarbeitung analog zu **2b** → **3b** wurden 10,9 g (19%) **3c** isoliert, Smp. 165–168° (aus Toluol/Essigester/Pentan). – IR. (KBr): 1792, 1724. – NMR. ((D₆)DMSO): vgl. *Tabelle*; zusätzlich: 8,43 (s, NH); 4,22 und 3,52 (2 m, N–CH–(Cyclopentyl)); 1,0–2,0 (m, Cyclopentyl). – MS.: M⁺ bei 373.

C₁₉H₂₃N₃O₅ (373,42) Ber. C 61,12 H 6,21 N 11,25% Gef. C 61,39 H 6,12 N 11,27%

Von der isomeren Verbindung wurden nach Umkristallisation aus Toluol/Essigester (analog zur Herstellung von **3b**) 1,36 g, Smp. 193–196° (Zers.) erhalten. Weitere, höher molekulare Verbindungen wurden dagegen nicht isoliert.

Herstellung von 3-[3'-Benzyl-2',4'-dioxoimidazolidin-5'-yl]-1-benzyl-5-oxo-1-azaspiro[3.4]-7-octen-2,6-dion (3d). Zur Lösung von 9 g (48,1 mmol) **1d** [3b] in 120 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei –70° die Lösung von 6,96 g (49,2 mmol) CSI in 30 ml abs. CH₂Cl₂. Es bildete sich sofort ein Niederschlag. Nach 4 Std. Weiterrühren bei –70° wurde das Reaktionsgemisch analog zu **1c** → **3c** aufgearbeitet. Durch Chromatographie an SiO₂ in Toluol/Essigester 1:1 wurden 2,55 g (25%) **3d** isoliert, Smp. 195–198° (aus Toluol/Essigester). – IR. (KBr): 1795, 1721. – NMR. ((D₆)DMSO): vgl. *Tabelle*; zusätzlich: 4,52 und 4,28 (2 br. s, N–CH₂-Phenyl). – MS.: M⁺ bei 417.

C₂₃H₁₉N₃O₅ (417,43) Ber. C 66,18 H 4,59 N 10,07% Gef. C 66,50 H 4,70 N 10,00%

Herstellung von 3-[3'-(t-Butyl)-2',4'-dioxoimidazolidin-5'-yl]-1-t-butyl-5-oxo-1-azaspiro[3.4]-7-octen-2,6-dion (3e). Zur Lösung von 15 g (98 mmol) **1e** [3b] und 1 g KCl in 100 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei RT. die Lösung von 27,7 g (196 mmol) CSI in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach Weiterrühren über Nacht, wobei die anfangs hellgelbe Lösung nach dunkelbraun wechselte, wurde das Gemisch analog den vorherigen Beispielen aufgearbeitet. Durch fraktionierte Umkristallisation sowie Chromatographie an SiO₂ in Toluol/Essigester 1:1 wurden 7,22 g (42%) des β-Laktams **3e** erhalten, Smp. ca. 260° (Aceton). – IR. (KBr): 1782, 1709. – NMR. ((D₆)DMSO): vgl. *Tabelle*; zusätzlich: 8,30 (br. s, NH); 1,49 und 1,26 (2 s, total 18 H, 2 C(CH₃)₃). – MS.: M⁺ bei 349.

C₁₇H₂₃N₃O₅ (349,40) Ber. C 58,44 H 6,64 N 12,03% Gef. C 58,22 H 6,51 N 11,95%

Röntgenstrukturanalytischer Teil. – *Kristalldaten:* C₂₁H₂₇N₃O₅, Mol.-Gew. 401,40, Kristallsystem triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ zentrosymmetrisch, Zellkonstanten *a* = 6,296, *b* = 11,493, *c* = 15,169 Å, *α* = 104,72, *β* = 84,70, *γ* = 98,59°, *Z* = 2. Im Bereich 6° ≤ 2θ ≤ 120° wurden auf einem *Philipps-PW-1100*-Diffraktometer 3350 Reflexe vermessen (CuK_α-Strahlung; Graphit-Monochromator). Daraus resultierten nach der Datenreduktion 3010 signifikante Intensitäten (*I* > 2σ(*I*)).

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm MULTAN 77). Blockdiagonale Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadraten mit anisotropen Temperaturfaktoren der 29 Nicht-H-Atome konvergierten bei *R* = 0.119. Von den 27 H-Atomen konnten deren 19 in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Da diejenigen C-Atome der Cyclohexylringe, die grosse Schwingungsellipsoide aufweisen, ziemlich ungenau lokalisiert sind, sind die daran gebundenen H-Atome in der Strukturanalyse nicht erkennbar. Die Lagen der fehlenden H-Atome wurden berechnet. Die Berücksichtigung aller Atome in den Rechnungen verbesserte den *R*-Faktor auf 0,078.

Die Bindungslängen und die verfeinerten Lageparameter von **3a** sind in den *Tabellen 2* und *3* aufgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. A. Szabo*, *Aldrich Chim. Acta* 10, 23 (1977) sowie die dort zitierte Literatur.
- [2] *R. Richter*, *Chem. Ber.* 102, 938 (1969); *K. Harada*, *Y. Mizoe*, *J. Furukawa* & *S. Yamashita*, *Makromol. Chem.* 132, 295 (1970).
- [3] a) *M. Roth*, *Helv. Chim. Acta* 62, 1966 (1979) und 64, 1930 (1981); b) *H. G. Capraro*, *T. Winkler* & *P. Martin*, *Helv. Chim. Acta* 66, 362 (1983).
- [4] *H. Fritz*, *H. G. Capraro* & *P. Martin*, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- [5] *T. Durst* & *M. J. O'Sullivan*, *J. Org. Chem.* 35, 2043 (1970).
- [6] *H. Fritz*, *H. G. Capraro*, *J. Streith* & *P. Martin*, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- [7] *D. Mootz*, *Acta Cryst.* 19, 726 (1965); *A. Camerman*, *Acta Cryst.* B 27, 2205 (1971).
- [8] *F. Heinzer* & *P. Martin*, *Helv. Chim. Acta* 64, 1379 (1981).