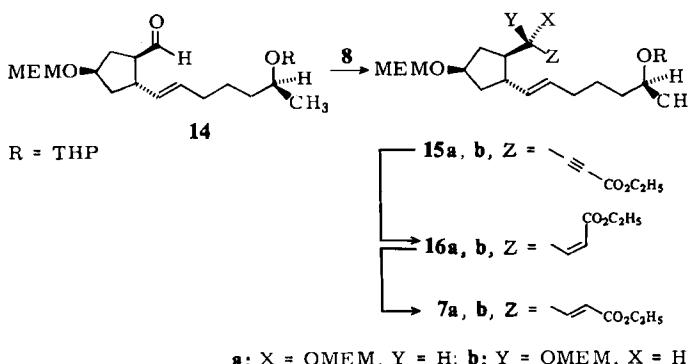


$\text{LiSC}_2\text{H}_5$  in THF bei  $0\text{--}20^\circ\text{C}$  ( $>90\%$ ). Die (*Z*)-Alkene *rac*-**12** waren  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch innerhalb der Nachweisgrenze ( $\geq 2\%$ ) nicht mehr zu finden. Das  $\text{LiSC}_2\text{H}_5$  darf nicht mit  $\text{HSC}_2\text{H}_5$  verunreinigt sein, da es sonst zu dessen Thiolat-katalysierter Addition an *rac*-**12** bzw. *rac*-**13** kommt; bei der sauren Aufarbeitung wird dagegen keine Addition beobachtet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *rac*-**13** zeigen neben den Signalen der *E*-olefinischen Protonen ( $J \approx 16\text{ Hz}$ ) nun das Signal von H-4 unbeeinflußt von der *anti*-ständigen Carbonylgruppe bei  $\delta = 4.02\text{--}4.20$  (Tabelle I). Als Schutzgruppe der Hydroxyfunktion kann die MEM-, THP- oder TBDMS-Gruppe eingesetzt werden, nicht jedoch die Bz-Gruppe, da dann Probleme bei der Isomerisierung auftreten.



Das Potential dieser Methode demonstriert die Umwandlung des Aldehyds **14** [ $[\alpha]_D^{20} = -25.9$  (1.29,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )] via **15a,b** und **16a,b** in eine 4:1-Mischung der *7-epi*-Brefeldin-A-secosäureester **17a,b** [ $[\alpha]_D^{20} = -31.9$  (1.82, Essigester) für R = H] (**14** → **17a,b**: 75%). Die Diastereoselektivität der Addition von **8** an **14** beträgt 80% (**a:b = 4:1**); sie wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie durch chromatographische Trennung der Isomere **15** (**a: X = OH, Y = H, R = H; b: Y = OH, X = H, R = H**) bestimmt. Die Konfiguration von **17a** und **17b** (4:1) wurde durch Umwandlung in **2** bzw. *4-epi*-**2** (4:1) zugeordnet<sup>[5]</sup>.

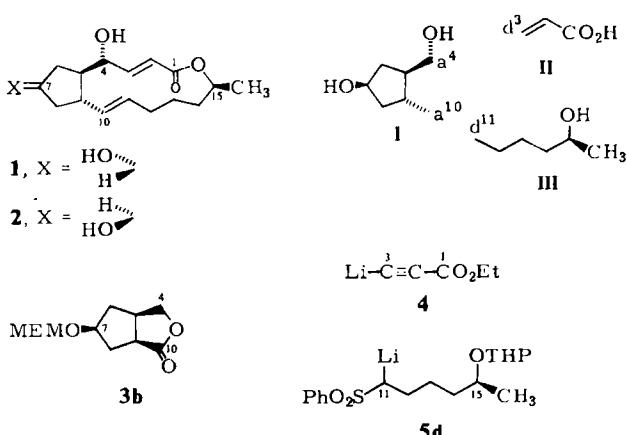
Eingegangen am 26. September 1983 [Z 570]

- [1] a) H. P. Weber, D. Hauser, H. P. Sigg, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2763; b) C. P. Gorst-Allman, P. S. Steyn, C. J. Rabie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 2387; c) R. Amstutz, E. Hungerbühler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1796; d) M. Binder, C. Tam, *Angew. Chem.* **85** (1973) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 370.
- [2] Indirekte Methoden: H. J. Bestmann, F. Seng, H. Schulz, *Chem. Ber.* **96** (1963) 465; H. J. Bestmann, G. Graf, H. Hartung, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **706** (1967) 68, siehe auch: M. Honda, K. Hirata, H. Sueoka, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2679; E. W. Colvin, T. A. Purcell, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 1718; P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3305; P. A. Bartlett, F. R. Green, *ibid.* **100** (1978) 4858.
- [3] P. Bakuzis, M. L. F. Bakuzis, T. F. Weingartner, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2371; T. Kitahara, K. Mori, M. Matsui, *ibid.* **1979**, 3021.
- [4] E. J. Corey, R. H. Wollenberg, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4705.
- [5] H.-J. Gais, T. Lied, *Angew. Chem.* **96** (1984) 143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 2.
- [6] K. Yamada, N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, *Synthesis* **1977**, 679.
- [7] Vgl. dazu: a) E. J. Corey, C. U. Kim, R. H. K. Chen, M. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4395; b) J. L. Herrmann, M. H. Berger, R. H. Schlessinger, *ibid.* **101** (1979) 1544; c) M. M. Midland, A. Tramontano, J. R. Cable, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 28.
- [8] C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4359.
- [9] Hydrierung von 4-Hydroxy-2-alkinsäuren: A. A. Jakubowski, F. S. Guziec, Jr., M. Tishler, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2399; siehe auch [7b].

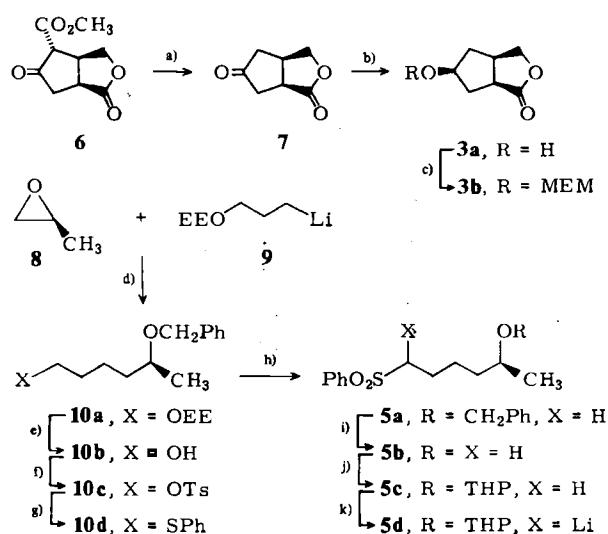
## Asymmetrische Totalsynthese der Makrolide Brefeldin A und *7-epi*-Brefeldin A\*\*

Von Hans-Joachim Gais\* und Thomas Lied

Reizvolle, den Prostaglandinen ähnliche Strukturen und ein ungewöhnlich breites Spektrum interessanter biologischer Wirkungen machen die von *Curvularia lunata* biosynthetisierten Makrolide Brefeldin A **1**<sup>[1a,b]</sup> und *7-epi*-Brefeldin A **2**<sup>[1c]</sup> zu attraktiven Zielmolekülen für die chemische Synthese<sup>[1d]</sup>. 1981 gelang uns mit der Herstellung der Zwischenstufe *7-epi*-**14** (*tBuMe<sub>2</sub>Si* für THP)<sup>[2]</sup> formal die erste asymmetrische Totalsynthese von **1**<sup>[3]</sup>; eine zweite, vollständige wurde später beschrieben<sup>[1d]</sup>. Wir berichten über eine neue asymmetrische Totalsynthese von **1** und über die erste von **2**, wobei wir ein neues Verfahren zum stereoselektiven Aufbau des C1-C4-Strukturelementes und eine neue Methode zur Makrolactonisierung verwendeten.



Schema 1. MEM = (2-Methoxyethoxy)methyl, THP = 2-Tetrahydropyranyl.



Schema 2. a)  $\text{Me}_2\text{NCHO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $120^\circ\text{C}$ . b)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{MeCO}_2\text{Me}$ . c)  $\text{MEM-Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{EtN}(\text{Pr})_2$ . d) Tetrahydrofuran (THF),  $-30^\circ\text{C}$ ;  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ . e)  $\text{H}^\oplus$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . f)  $\text{TsCl}$ , Pyridin. g)  $\text{LiSPh}$ , THF,  $25^\circ\text{C}$ . h)  $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $-10^\circ\text{C}$ . i)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{MeOH}$ . j) Dihydropyran,  $\text{H}^\oplus$ . k)  $n\text{BuLi}$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$ .

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Dr. T. Lied [+] Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

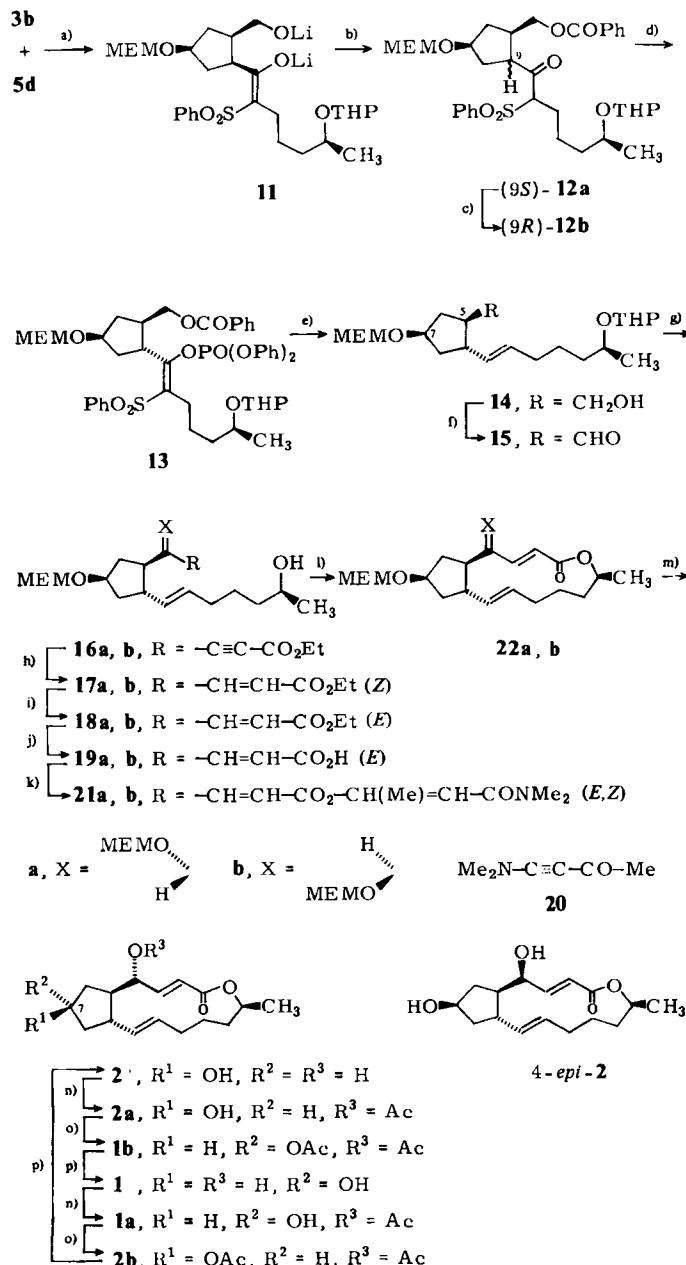
[+] Neue Adresse: Degussa AG, D-6450 Hanau

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. A. von Wartburg, Sandoz AG, Basel, danken wir für Brefeldin A aus *Penicillium brefeldianum* und Dr. C. P. Gorst-Allman, NCRL, Pretoria, für *7-epi*-Brefeldin A aus *Curvularia lunata*.

Unsere Synthesestrategie ist aus den Synthonen I-III erkennbar; die entsprechenden Bausteine sind in der Reihenfolge ihrer Verknüpfung das Cyclopentanolacton 3b, das Lithiosulfon 5d und der Lithiopropiolsäureester 4 (Schema 1).

Die Synthese des cyclopentanoiden Bausteins 3b beginnt mit der Spaltung des  $\beta$ -Ketoesters 6 ( $\geq 99\% ee$ )<sup>[4]</sup> zum bicyclischen Keton 7<sup>[5a]</sup> (96%)<sup>[6]</sup>, das bei katalytischer Hydrierung den  $\beta$ -Alkohol 3a<sup>[5b]</sup> (97%, 98% *ds*) ergibt, der dann als MEM-Ether 3b<sup>[5c]</sup> (91%,  $\geq 99\% ee$ ) geschützt wird (Schema 2).

Durch regioselektive Ringöffnung von (*S*)-Propylenoxid 8 (97% *ee*)<sup>[7]</sup> mit der Organolithiumverbindung 9 (EE = 1-Ethoxyethyl)<sup>[8]</sup> erhält man über die Stufen des Alkohols



Schema 3. a)  $LiN(SiMe_3)_2$ , THF,  $-78^{\circ}C \rightarrow -20^{\circ}C$ . b)  $PhCOCl$ ;  $MeCO_2H$ ,  $0^{\circ}C$ . c) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^{\circ}C$ . d)  $Cl-PO(OPh)_2$ ,  $MeCN$ ,  $NEt_3$ , 4-Dimethylaminopyridin. e)  $Na$ ,  $NH_3$ ,  $-78^{\circ}C$ . f) Pyridinium-chlorochromat,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^{\circ}C$ . g) 4, THF,  $-78^{\circ}C$ ;  $MEM-Cl$ ,  $-78^{\circ}C \rightarrow 0^{\circ}C$ ;  $MeOH$ ,  $H^+$ . h)  $H_2$ ,  $Pd/BaSO_4$ , Chinolin,  $MeOH$ . i)  $LiSEt$ , THF,  $30^{\circ}C$ ; 0.1 N  $HCl$ ,  $0^{\circ}C$ . j)  $LiOH$ ,  $MeOH$ ; 0.1 N  $HCl$ ,  $0^{\circ}C$ . k) 20, THF,  $0^{\circ}C$ . l) 5 Mol-% 10-Camphersulfonsäure,  $PhMe$ ,  $80^{\circ}C$ , Verdünnung. m)  $TiCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^{\circ}C$ . n)  $Ac_2O$ , Pyridin. o)  $Ph_3P$ , Azodicarbonsäureethylester,  $MeCO_2H$ ,  $THF$ ,  $0^{\circ}C$ . p)  $MeOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $0^{\circ}C$ .

10b<sup>[5d]</sup> und des Sulfids 10d<sup>[5e]</sup> das Sulfon 5c<sup>[5f]</sup> (50% Gesamtausbeute, 97% *ee*)<sup>[9]</sup> (Schema 2).

Die Verknüpfung des C4-C10-Bausteins 3b mit dem C11-C16-Baustein 5c unter Etablierung der korrekten absoluten Konfiguration an C9 gelingt glatt in drei Schritten: Ringöffnung des Lactons 3b mit dem Lithiosulfon 5d zur Dilithioverbindung 11 und chemoselektive Benzoylierung; das primär gebildete (*9S*)-Ketosulfon 12a wird zum stabileren (*9R*)-Ketosulfon 12b<sup>[5g]</sup> ( $\geq 30 : 1$ ) isomerisiert (Schema 3). 12b (90% Gesamtausbeute) setzten wir zum Enolphosphat 13<sup>[5h]</sup> (94%) um, das unter Freisetzung der Hydroxymethylfunktion zum (*E*)-Alken 14<sup>[5i]</sup> (76%) reduziert wurde<sup>[10]</sup>. Mit der Oxidation des Alkohols 14 zum Aldehyd 15<sup>[5j]</sup> (87%) sind die Voraussetzungen für die Anbindung des noch fehlenden C1-C3-Strukturelementes gegeben. Ein neues, leistungsfähiges Verfahren hierfür<sup>[11]</sup> beginnt mit der *re*-selektiven Addition von 4 an 15 und liefert über die Stufen der Alkine 16<sup>[5k]</sup> (90%, 80% *ds*) und der (*Z*)-Alkene 17<sup>[5l]</sup> (92%) die (*E*)-Alkene 18<sup>[5m]</sup> (91%). Durch Verseifung von 18 gewinnt man die Secosäuren 19<sup>[5n]</sup> (94%), für deren Lactonierung eine neue, effiziente Methode<sup>[12]</sup> Anwendung fand: Chemoselektive Reaktion von 19 mit dem „push-pull“-Alkin 20<sup>[13]</sup> zu den stabilen Enol-estern 21<sup>[5o]</sup> (96%) und deren  $H^+$ -katalysierte Cyclisierung zu den Makroliden 22<sup>[5p]</sup> (74%) (Schema 3). Diese werden zu 2 und 4-*epi*-2 (4 : 1, 83%), die chromatographisch leicht trennbar sind, gespalten. Konfigurationsumkehr an C7 von 2a, das durch selektive Acylierung von 2 erhalten wird<sup>[1c]</sup>, nach Mitsunobu<sup>[14]</sup> und Spaltung des dabei resultierenden Diacetates 1b<sup>[1a]</sup> führen zu 1. In gleicher Weise gelingt – via 1a<sup>[1b]</sup> und 2b<sup>[1c]</sup> – die Synthese von 2 aus 1. Die Flexibilität der Synthese für 1 und 2 ermöglicht es, anstelle von 3b das gleich gut zugängliche *ent*-3b<sup>[4]</sup> als Edukt zu verwenden und nun mit der Konfigurationsumkehr 5,7-*epi*-15 → 7-*epi*-15 primär 1 anzusteuern. Die so erhaltenen Makrolide Brefeldin A 1 [ $F_p = 203^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 92.1$  (0.25,  $MeOH$ )] und 7-*epi*-Brefeldin A 2 [ $F_p = 121-123^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 109.6$  (0.19,  $MeOH$ )] sind sowohl chromatographisch als auch spektroskopisch (300 MHz  $^1H$ -NMR) von 1 aus *Penicillium brefeldianum* und 2 aus *Curvularia lunata* nicht unterscheidbar.

Eingegangen am 26. Oktober,  
in veränderter Fassung am 1. Dezember 1983 [Z 603]

- [1] a) E. Harri, W. Loeffler, H. P. Sigg, C. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1235; b) C. T. Mabuni, L. Garlaschelli, R. A. Ellison, C. R. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 707; c) C. P. Gorst-Allman, P. S. Steyn, C. J. Rabie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 2387; d) C. Le Drian, A. E. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5473 und dort zitierte frühere Totalsynthesen von racemischem Brefeldin A 1.
- [2] T. Kitahara, K. Mori, M. Matsui, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3021.
- [3] a) H.-J. Gais, T. Lied, K. L. Lukas, unveröffentlicht; vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Tübingen, März 1981; b) H.-J. Gais, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1981.
- [4] H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 96 (1984) 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 2.
- [5] a)  $F_p = 84^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 67.8$  ( $c = 2.59$ ,  $CH_2Cl_2$ ); b)  $F_p = 71^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 61.2$  (2.64,  $CH_2Cl_2$ ); c)  $F_p = 48^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 21.1$  (1.86,  $CH_2Cl_2$ ); d)  $[\alpha]_D^{20} + 26.5$  (1.00,  $CHCl_3$ ); e)  $[\alpha]_D^{20} + 18.9$  (2.86,  $CH_2Cl_2$ ); f)  $[\alpha]_D^{20} + 7.7$  (3.90,  $EtOH$ ); g)  $[\alpha]_D^{20} - 13.5$  (1.00,  $CH_2Cl_2$ ); h)  $[\alpha]_D^{20} - 12.5$  (1.70,  $CH_2Cl_2$ ); i)  $[\alpha]_D^{20} - 11.1$  (1.02,  $CH_2Cl_2$ ); j)  $[\alpha]_D^{20} - 25.9$  (1.29,  $CH_2Cl_2$ ); k)  $[\alpha]_D^{20} - 6.1$  (1.73, Essigester) für a : b = 4 : 1; l)  $[\alpha]_D^{20} - 11.8$  (1.62, Essigester) für a : b = 4 : 1; m)  $[\alpha]_D^{20} - 31.9$  (1.82, Essigester) für a : b = 4 : 1; n)  $[\alpha]_D^{20} - 27.8$  (1.88, THF) für a : b = 4 : 1; o)  $[\alpha]_D^{20} - 28.7$  (2.00,  $CH_2Cl_2$ ) für a : b = 4 : 1; p)  $[\alpha]_D^{20} + 8.6$  (1.19, Essigester) für a : b = 4 : 1.
- [6] Die enantioselektive enzymatische Oxidation des aus meso-Tetrahydrophthalisäureanhydrid zugänglichen *cis*-1,4-Dioxaspiro[4.4]nonan-7,8-dimethanols mit HLADH/NAD<sup>+</sup>/FMN liefert 7 mit 60% chemischer Ausbeute und 45% *ee* [3b].
- [7] B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175.
- [8] P. E. Eaton, G. F. Cooper, R. C. Johnson, R. H. Mueller, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1947.
- [9] Synthese von 5c aus (*S*)-3-Hydroxybuttersäureester: T. Lied, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1983; aus D-Glutaminsäure: [3b].

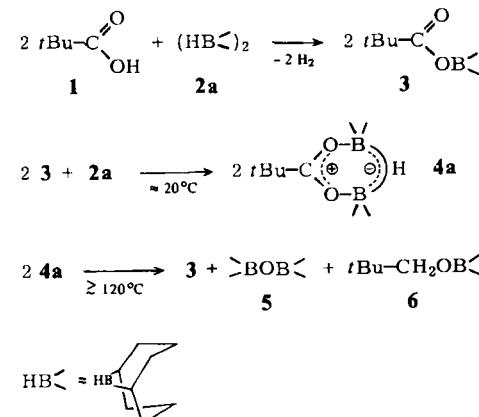
- [10] Vgl. dazu: P. A. Bartlett, F. R. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1980) 7583; B. Lythgoe, I. Waterhouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 2429.  
[11] H.-J. Gais, *Angew. Chem.* 96 (1984) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 2.  
[12] H.-J. Gais, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 273.  
[13] H.-J. Gais, T. Lied, *Angew. Chem.* 90 (1978) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 267, zit. Lit.  
[14] O. Mitsunobu, *Synthesis* 1981, 1.

## Cyclische Carbonsäure-Organobor-Verbindungen mit BHB-Brückenbindung\*\*

Von Peter Ideleman, Gerhard Müller, Walter R. Scheidt, Wilhelm Schüßler, Klaus Seevogel und Roland Köster\*

Bei der Reduktion von Glucuronsäure mit Organo-boranen ( $R_2BH$ )<sup>[11]</sup> beobachteten wir IR-spektroskopisch die Bildung neuartiger Verbindungen. Es handelt sich dabei um Mischassoziate der nicht reduzierten Säure mit dem Diorganohydroboran. Solche Assoziate treten auch in Lösungen einfacher Monocarbonsäuren auf und lassen sich bei geeigneter Substitution der Edukte in kristallisierter Form präparativ gewinnen.

Wenn man in etherfreien Lösungen bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  die doppelte Menge von Acyloxy(diorganoboranen)  $R_2BOCOR'$  [ $R_2 = (C_2H_5)_2$ , 1,5-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>;  $R' = C_6H_{13}$ ,  $C(CH_3)_3$ ,  $CH=CHC_3H_7$ ,  $C_6H_5$ ] mit Tetraorganodiboranen(6) ( $(R_2BH)_2$  [ $R_2 = (C_2H_5)_2$ , 1,5-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>]) mischt, bilden sich Additionsverbindungen mit der breiten IR-Absorptionsbande einer B-( $\mu$ -H)-B-Bindung<sup>[2]</sup>. Die Mischassoziation findet bereits bei  $\geq 0^\circ\text{C}$  statt: Eine bei  $-10^\circ\text{C}$  hergestellte Lösung von 1 Äquivalent Diethyl(pivaloyloxy)boran [1755 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{CO}$ ); 1600 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-O...B}$ )] und 0.5 Äquivalenten Tetraethylidiboran(6) [1565 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{BH,B}$ )] liefert in Heptan bei  $\approx 30^\circ\text{C}$  quantitativ das Mischassoziat [1980 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{BH}$ ); 1552, 1499 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=OB}$ , Ring)]. Aus Pivalinsäure 1 oder aus 9-Pivaloyloxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan („Cyclooctan-1,5-diyli(pivaloyloxy)boran“) 3 (Fp = 99°C) lassen sich mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) 2a bzw. mit Bis(9-deutero-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) 2b in Heptan oder in Toluol kristallisierte Mischassoziate 4a bzw. 4b (Schmelzen und Zers. > 125–131°C; Temperatur-Intervall abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit) in praktisch quantitativer Ausbeute herstellen.



[\*] Prof. Dr. R. Köster, Dr. P. Ideleman, Dr. G. Müller [+], W. R. Scheidt [++], W. Schüßler, Dr. K. Seevogel [+++] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[++) DSC-Messungen.

[+++] IR-Spektroskopie.

[\*\*] Borverbindungen, 58. Mitteilung. – 57. Mitteilung: M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3332.

In Ethern, vor allem aber in Tetrahydrofuran, sind die Spezies 4 oberhalb ca. 20°C nicht stabil. In Kohlenwasserstoffen wird die Carbonsäure erst oberhalb ca. 30°C langsam reduziert. Während dabei aus dem Mischassoziat von Glucuronsäure und Tetraethylidiboran(6) wegen der Bildung intramolekularer Sauerstoff-Bor-Bindungen quantitativ die Aldehyd-Stufe entsteht<sup>[1]</sup>, erhält man aus 4a in Lösung und auch in festem Zustand unter Abspaltung von 5 nahezu äquimolare Mengen an 3 und 6.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> besteht 4a im Kristallgitter aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen mit jeweils zwei an den organischen Rest gebundenen Boratomen, die über eine OCO-Brücke und durch eine 3z2e-BHB-Bindung symmetrisch<sup>[4]</sup> zu einem Sechsring mit einander verknüpft sind (Abb. 1). Der nahezu planare COB HBO-Ring von 4a entspricht dem planaren COBO BO-Ring in einem Konformer der Mischassoziate aus Acyloxy-difluor-boranen und Alkoxy-difluor-boranen<sup>[5]</sup>.

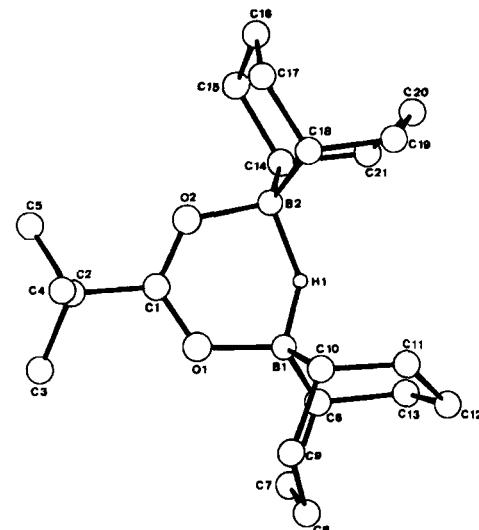


Abb. 1. Struktur von 4a im Kristall (Molekül 1) [3, 4].

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, bildet 4a im Kristall ein Schichtengitter aus senkrecht zur ac-Ebene versetzten molekularen Einheiten. Dabei werden keine außergewöhnlich kurzen intermolekularen Kontakte beobachtet.

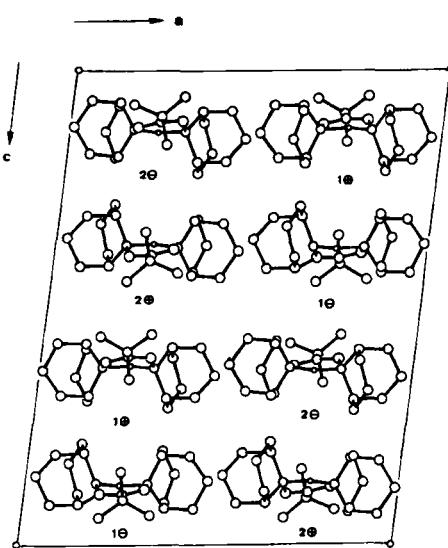


Abb. 2. Projektion des Zelleninhalts von 4a auf die ac-Ebene. 1 und 2 sind kristallographisch unabhängige Moleküle;  $\oplus$  und  $\ominus$  kennzeichnen deren relative Lage senkrecht zur Projektionsebene.