

passend für Wechselwirkungen mit dem Borabenzol- π -Elektronensystem ausgerichtet. Einzelheiten dieser Röntgenstrukturuntersuchung werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

[25] Eine Suche in der Cambridge Structural Database ergab, daß nur zwei weitere Komplexe aus einem Aldehyd und einer Bor-Lewis-Säure röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden; jeder ist ein BF_3 -Addukt: a) Benzaldehyd: M. T. Reetz, M. Hullmann, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2405–2408; b) 2-Methylacrolein: E. J. Corey, T.-P. Loh, S. Sarshar, M. Azimioara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6945–6948.

[26] a) Methylcrotonat: Lit. [7a]; b) 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff: S. Neyses, P. Paetzold, U. Englert, *Struct. Chem.* **1994**, *5*, 51.

[27] Röntgenstrukturuntersuchung von freiem 3-Aminoacrolein: a) S. Kulpe, B. Schulz, *Krist. Tech.* **1979**, *14*, 159; b) C. Bai, Z. Yu, H. Fu, Y. Tang, *Jiegou Huaxue* **1984**, *3*, 65 (Cambridge Structural Database CIHZOI).

[28] Die Spektren wurden durch kombinierte NOE- und HMQC-Experimente ausgewertet. Vergleiche hierzu: A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565–569.

[29] In Komplexen mit Lewis-Säuren können lokale Anisotropieeffekte die chemischen Verschiebungen des Carbonyl- und des α -Kohlenstoffatoms beeinflussen sowie die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome, die an diese Kohlenstoffatome gebunden sind. Vergleiche hierzu: R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.

[30] Unsere ersten Versuche, die Rotationsbarriere um die B-O-Bindung NMR-spektroskopisch zu bestimmen, waren nicht erfolgreich.

[31] Theoretische Studien über Komplexe zwischen Borabenzol und Aldehyd werden gerade angefertigt (Prof. M. DiMare, University of California, Santa Barbara, unveröffentlichte Ergebnisse).

Weitere Überraschungen mit Fischer-Carbenkomplexen: formale [3 + 2]-Cycloadditionen mit und ohne vorgeschalteter Carbenligandmetathese**

Matthias Hoffmann, Matthias Buchert und Hans-Ulrich Reißig*

Professor Roland Mayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Fischer-Carbenkomplexe haben ihren Platz als außerordentlich interessante und nützliche Synthesebausteine gefunden.^[1] Häufig wurden dabei aus ihren zunächst überraschenden Reaktionen mit ungesättigten Substraten (wie Alkinen, Nitrilen, Isonitrilen, Alkenen und Iminen) gut ausgearbeitete, breit anwendbare Verfahren. Die thermischen Umsetzungen von Carbenchromkomplexen **1** mit Dienen liefern meist mit hoher Regio- und Periselectivität die erwarteten Cyclopropanderivate,^[2] wobei sich Umlagerungen zu Cycloheptadienen anschließen können, wenn α,β -ungesättigte Carbenkomplexe wie **1c** oder **1d** eingesetzt werden.^[3] Wir fanden jetzt, daß mit Dienen wie **2** und **4** eine unerwartete Reaktionssequenz durchlaufen wird: Nach einer Carbenmetathese schließt sich eine formale [3 + 2]-Cycloaddition der neu generierten Carbenliganden an die Diene zu hochfunktionalisierten Alkenylsiloxycyclopentenderivaten wie **3** und **5** an.

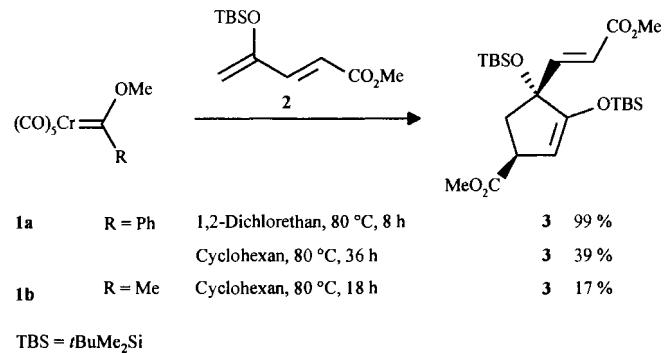
[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dr. M. Hoffmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. +351/463-70 30
E-mail: reissig@coch01.chm.tu-dresden.de

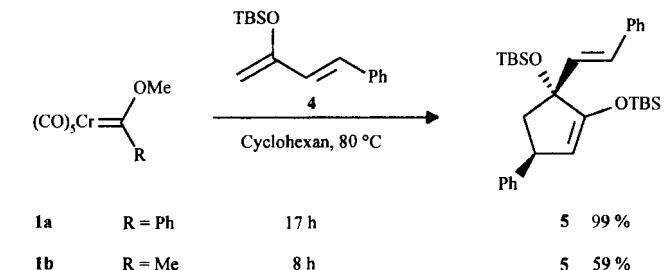
Dr. M. Buchert
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. S. Braun und Herrn K.-O. Runzheimer (Technische Hochschule Darmstadt) danken wir für die Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Messungen. M. B. dankt dem Land Hessen für ein Promotionsstipendium.

Wird der Carbenchromkomplex **1a** mit drei Äquivalenten 4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2,4-pentadienylcarbonsäuremethylester **2**,^[4] in 1,2-Dichlorethan oder Cyclohexan erhitzt, so erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Cyclopentenderivat **3** (Diastereoselektivität >95:5) in fast quantitativer Ausbeute (bezogen auf **1a**). Dieses Produkt entsteht auch, wenn der (weniger reaktive) methylsubstituierte Carbenkomplex **1b** mit **2** umgesetzt wird (Ausbeute 17%, ein Diastereomer zu >90%). Im Versuch mit **1a** läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch als zweites Produkt 1-Methoxy-1-phenylethen **8** nachweisen.

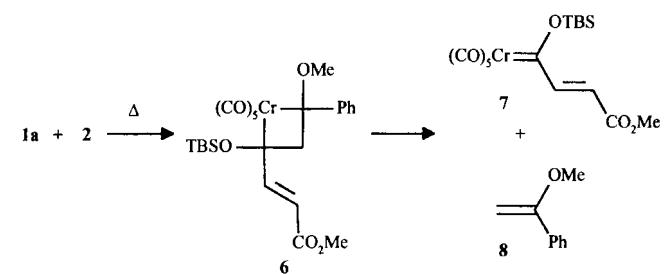


Mit dem phenylsubstituierten Siloxybutadien **4** und den Carbenkomplexen **1a** und **1b** werden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Beide Komplexe ergeben mit **4** im Überschuß das entsprechende Siloxycyclopenten **5** als diastereomerenreines



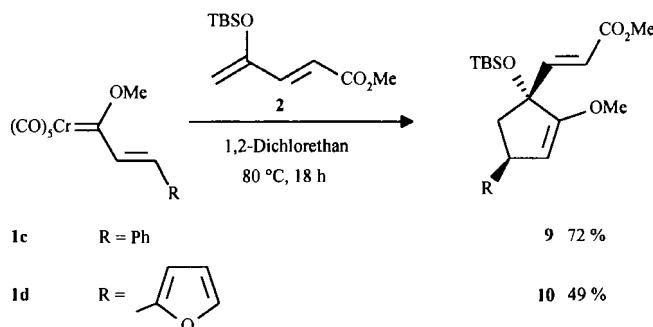
Produkt, wobei **1a** wieder bessere Ausbeuten liefert als **1b**. Die Konstitution und relative Konfiguration der unerwarteten Produkte **3** und **5**, in die der ursprüngliche Carbenligand $\text{C}(\text{OMe})\text{R}$ nicht eingebaut wurde, ließ sich mit 1D- und 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren, die die Konnektivität der Atome festlegen, sowie durch 2D-NOESY-NMR-Spektren bestimmen.^[5]

Diese Resultate sind zu erklären, wenn der Bildung von **3** und **5** eine Carbenligandmetathese^[6] vorgeschaltet wird, bei der aus den Komplexen **1a** oder **1b** ein neuer α,β -ungesättigter Carbenkomplex gebildet wird. Aus **1a** und **2** entstünde dann – über das Chromacyclobutan **6** – der vermutlich hochreaktive Donor-Acceptor-substituierte Carbenkomplex **7** sowie der Enolether **8**,



der tatsächlich nachgewiesen werden konnte. Der weitere Weg von **7** mit **2** zu Produkt **3** wird unten diskutiert.

Die postulierte Bildung eines α,β -ungesättigten Carbenkomplexes **7** legte nahe, isolierbare Carbenchromkomplexe dieses Typs einzusetzen. In der Tat ergeben die thermischen Reaktionen der Komplexe **1c** und **1d**^[7] mit dem Siloxydien **2** die entsprechenden alkenylsubstituierten Methoxycyclopentenderivate

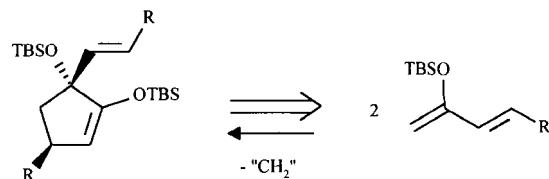


te **9** bzw. **10**, die nunmehr ohne vorgeschaltete Carbenmetathese gebildet werden. Aus **1c** oder **1d** und Dien **4** entstehen dagegen überwiegend Cycloheptadienderivate.^[8] Auch die Reaktionen mit dem elektronenreichen 1-Methoxy-3-siloxyl-1,3-butadien (Danishefsky-Dien) liefern die „normalen“ Siebenringprodukte.^[8]

Die überraschende Bildung der Cyclopentenderivate **3**, **5**, **9** und **10** aus den α,β -ungesättigten Carbenkomplexen wird am einfachsten als [3+2]-Cycloaddition des Carbenliganden an die elektronenreiche terminale Doppelbindung der Siloxydiene **2** und **4** beschrieben. Formale [3+2]-Cycloadditionen von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen an elektronenarme Olefine wurden von uns kürzlich beschrieben,^[9] wobei die Konkurrenz zwischen [2+1]-Cycloaddition zu Vinylcyclopropanen und [3+2]-Cycloaddition außerordentlich stark von den Substituenten und von der Donorqualität des Solvens abhängt. Außerdem verlaufen diese Reaktionen nur mäßig diastereoselektiv. Ein ähnlicher Mechanismus^[10] bei den hier diskutierten Umsetzungen hätte jedoch die Regioisomeren Produkte **12** liefern müssen. Für die hier vorgestellten Reaktionen muß demnach ein anderer Mechanismus diskutiert werden. Uns erscheint eine primäre [4+2]-Cycloaddition mit dem elektronenarmen Chromadien-System^[11] als 4 π -Komponente und der terminalen Doppelbindung der Siloxydiene als Dienophil als durchaus plausibel.^[12] Die regioselektiv und *endo*-selektiv entstandene Chromacyclo-

hexen-Zwischenstufe **13** würde unter Retention das Metallfragment reduktiv eliminieren und Cyclopenten **14** mit der gefundenen Atomkonnektivität und Konfiguration liefern. Die von uns postulierte Diels-Alder-Reaktion mit Metalladien-Komponente ist selten, jedoch nicht präzedenzlos.^[13]

Obwohl wir weit davon entfernt sind, die Substituenteneffekte bei den Reaktionen ungesättigter Carbenkomplexe mit Dienen wirklich zu verstehen, könnte die hier vorgestellte formale [3+2]-Cycloaddition auch präparatives Interesse beanspruchen, da die entstandenen Cyclopentene hochfunktionalisiert sind.^[14] Wird ihrer Bildung eine Carbenligandmetathese vorgeschaltet, so entspricht die Reaktionssequenz einer bisher nicht bekannten metallinduzierten Dimerisierung von Dienen unter Methylenabspaltung.



Eingegangen am 8. August 1996 [Z 9437]

Stichworte: Carbenkomplexe · Chrom · Cycloadditionen · Diene · Metathese

- [1] Übersichtsartikel: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587; H.-U. Reiβig in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reiβig) VCH, Weinheim **1991**, S. 186–191; W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 5* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming) Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 1065–1127; R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456; C. Betschart, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5010–5017 und frühere Arbeiten dieser Gruppe.
- [2] Zur regioselektiven Cyclopropanierung von elektronenarmen 1,3-Dienen mit Fischer-Carbenkomplexen siehe: M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reiβig, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 605–614. In dieser Arbeit sind weitere Publikationen zur Reaktion von Fischer-Carbenkomplexen mit verschiedenen 1,3-Dienen angeführt.
- [3] Erste Beispiele: W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653–2655. In jüngerer Zeit sind vor allem die Untersuchungen von Barluenga et al. von Bedeutung: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419–9426 zit. Lit.
- [4] Zu Synthese und Diels-Alder-Reaktionen des entsprechenden trimethylsiloxy-substituierten Diens: J. Oren, M. Demuth, B. Fuchs, *Synthesis* **1987**, 850–853.
- [5] NMR-Daten der Verbindung **3**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.89, 6.07$ (2 d, $J = 15.6$ Hz, je 1 H; $\text{HC}=\text{CH}$), 4.79 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H; 2-H), 3.72, 3.69 (2 s, je 3 H; CO_2Me), 3.57 (ddd, $J = 8.2, 5.0, 2.4$ Hz, 1 H; 1-H), 2.41 (dd, $J = 14.3, 5.0$ Hz, 1 H; 5-H), 2.22 (dd, $J = 14.3, 8.2$ Hz, 1 H; 5-H), 0.88, 0.16, 0.13 (3 s, 9 H, 3 H; OSiMe_2tBu); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.9, 167.1$ (2 s; CO_2Me), 156.8 (s; C-3), 151.8, 119.6 (2 d; $\text{HC}=\text{CH}$), 103.6 (d; C-2), 83.8 (s; C-4), 52.0, 51.4 (2 q; CO_2Me), 43.4 (d; C-1), 40.2 (t; C-5), 25.8, 18.3, –3.8 (q, s, q; OSiMe_2tBu). – Die Konfigurationszuordnung wurde durch ein 2D-NOESY-Experiment gesichert. – NMR-Daten der Verbindung **5**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40$ –7.22 (m, 10 H; Ph), 6.64, 6.34 (2 d, $J = 16.0$ Hz, je 1 H; $\text{HC}=\text{CH}$), 4.91 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H; 2-H), 4.05 (ddd, $J = 8.0, 6.0, 2.0$ Hz, 1 H; 1-H), 2.61, 2.11 (2 dd, $J = 14.0, 8.0$ Hz, $J = 14.0, 6.0$ Hz, je 1 H; 5-H), 1.01, 1.00 (2 s, je 9 H; tBu), 0.28, 0.26, 0.20, 0.19 (4 s, je 3 H; Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.3$ (s; C-3), 146.3, 137.2 (2 s; $\text{i-C}_6\text{Ph}$), 134.0, 128.8 (2 d; $\text{HC}=\text{CH}$), 128.7, 127.2, 126.7 (3 d; Ph), 108.3 (d; C-2), 84.7 (s; C-4), 48.5 (t; C-5), 44.0 (d; C-1), 25.6 (2 q; tBu), 18.4, 18.1 (2 s; tBu), –3.0, –4.3, –4.6 (3 q; Me); die Zuordnung wurde mit 2D- und 1D-Inadequate-Experimenten gesichert.
- [6] Zur Konkurrenz von Cyclopropanierung und Olefinmetathese siehe: C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4908–4916, zit. Lit. Neuere Beispiele, die zur Bildung isolierbarer Aminocarbenkomplexe führen, finden sich in: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, *Organometallics* **1995**, *14*, 1429–1433.
- [7] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537–540.
- [8] M. Hoffmann, H.-U. Reiβig, unveröffentlichte Ergebnisse sowie die in Lit. [3] zitierte Arbeit von Wulff et al.

[9] M. Hoffmann, H.-U. Reiβig, *Synlett* **1995**, 625–627. Siehe dort Lit. [14] zu [3+2]-Cycloadditionen von Fischer-Carbenkomplexen an Alkine; neuere Arbeit: B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007–1010. Zu [3+2]-Cycloadditionen von Alkinylcarbenkomplexen an Enamine siehe: A. G. Meyer, R. Aumann, *Synlett* **1995**, 1011–1013. Zu [3+2]-Cycloadditionen von Vinyldiazoverbindungen an Enolether unter Rhodium-Katalyse siehe: H. M. L. Davies, B. Hu, E. Saikali, P. R. Bruzinski, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4535–4541.

[10] Es wurde die Bildung eines Chromacyclobutans, dessen Umlagerung zu einem η^3 -Komplex sowie reduktive Eliminierung zu den Cyclopentenderivaten postuliert.

[11] Zur Betrachtung von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen als Chromabutadienlderivate siehe: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2047–2051; R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *ibid.* **1991**, 124, 1229–1236.

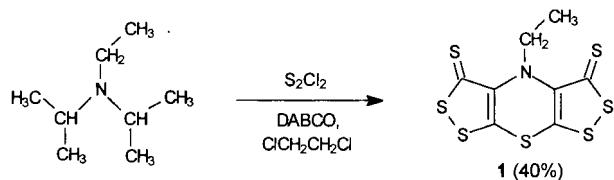
[12] Wie bei allen Diels-Alder-Reaktionen mit zwei 1,3-Dien-Komponenten führt auch bei unseren Beispielen ein Tausch der Dien-Dienophil-Rolle der beiden Komponenten zum gleichen Produkt, wenn sich der [4+2]-Cycloaddition eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung anschließt. Wir sehen jedoch keinen Grund, bei unseren Beispielen diese kompliziertere Alternative näher in Betracht zu ziehen.

[13] Postulierte Diels-Alder-Reaktionen von Metalladienen: mit Palladium: B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2183–2184; mit Rhodium: J. Schaubelt, E. Marks, H.-U. Reiβig, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 73–75.

[14] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 119, 1–158; T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1467–1486; zum Aufbau von Cyclopentanderivaten durch formale [3+2]-Cycloaddition siehe: S. Ejiri, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8707–8708, zit. Lit.

den. Einige Produkte dieser Reaktion sind, wie sich beim Schmelzen auf einem Heiztisch-Polarisationsmikroskop zeigte,^[15] doppelbrechend; diese Eigenschaft und der π -Elektronenüberschuss der Schwefel-Stickstoff-Ringe haben zur Entwicklung einer neuen Familie von flüssigkristallinen Materialien geführt. Ein auffallendes Charakteristikum der Reaktionen mit S_2Cl_2 ist die Abhängigkeit der Art der Produkte und deren Ausbeuten von den experimentellen Bedingungen. Die besten Reaktionsbedingungen beinhalten eine lange Induktionszeit (drei Tage) bei 4 °C in THF als Lösungsmittel und anschließendes bis zu dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß. Beim Versuch, die Induktionszeit durch Erhöhung der Induktionstemperatur auf Raumtemperatur zu verkürzen, entstanden, wie die Dünn-schichtchromatogramme der Reaktionsmischungen zeigten, völlig neuartige Produkte. Die gleichen Produkte erhielten wir auch ausgehend von unterschiedlichen Oximen, was darauf hindeutete, daß sie aus einer Reaktion zwischen S_2Cl_2 und der „inerten“ Hünig-Base herrührten. Wir beschreiben hier diese Umsetzung, die als Eintopfreaktion in mehreren Stufen die ersten drei Verbindungen eines Multischwefel-Stickstoff-Tricyclus liefert, sowie die Bedingungen, die die Bildung der jeweiligen Produkte begünstigen, und einen möglichen Reaktionsmechanismus.

Die Hünig-Base wurde in 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) drei Tage bei Raumtemperatur mit S_2Cl_2 im Überschuss gerührt und das Gemisch anschließend zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Unter diesen Bedingungen erhielt man nach Chromatographie **1** (Schmp. 202–203 °C; 40%) in Form schwarzer Nadeln mit einem



auffallend metallischen Glanz. Das Massenspektrum von **1** deutet auf die Summenformel $C_8H_5NS_7$, die durch HR-MS und Mikroanalyse bestätigt wurde. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte, daß nur die N-Ethylgruppe noch unverändert vorhanden war. Alle C-H-Bindungen der beiden Isopropylgruppen wurden also gespalten und die freien Valenzen vermutlich vollständig durch Schwefel besetzt ($EtNC_6H_{14} \rightarrow EtNC_6S_7$). Geht man davon aus, daß das C-Gerüst der Hünig-Base erhalten blieb, kommen nur wenige Strukturen für das Produkt in Frage; die spektroskopischen Daten deuteten sämtlich auf die von uns als stabiles Produkt betrachtete Verbindung **1** hin. Diese Vermutung wurde röntgenographisch bestätigt.^[16]

Bei dieser Eintopfreaktion der Hünig-Base zu **1** wurden die 14 Isopropyl-C-H-Bindungen durch 10 C-S-Bindungen und 2 C-C-Doppelbindungen ersetzt, während die Ethylgruppe unangestastet blieb. Dies ist ein bemerkenswertes Beispiel für eine hohe Selektivität zwischen primären und sekundären N-Alkylgruppen in einer Konkurrenzreaktion.

Durch Variation des Lösungsmittels und der Dauer des Erhitzens unter Rückfluß konnten die Reaktionsbedingungen so modifiziert werden, daß andere Derivate des Bis(dithiolo)thiazin-Gerüstes zugänglich wurden. So erhielt man mit THF statt 1,2-Dichlorethan **1** in geringerer Menge (25%) sowie die neue, rote Verbindung **2** ($C_8H_5NOS_6$, Schmp. 179–181 °C, 22%). Massenspektrometrie und Mikroanalyse ergaben, daß in **2** eines der Schwefelatome von **1** durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist, und im IR-Spektrum wies **2** eine Carbonylabsorption bei

Von der Hünig-Base zu Bis([1,2]dithiolo)-[1,4]thiazinen in einer Eintopfreaktion: ein schneller Weg zu Polyschwefel-Heterocyclen**

Carlos F. Marcos, Cecilia Polo, Oleg A. Rakitin, Charles W. Rees* und Tomás Torroba*

Professor Siegfried Hünig zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Schwefelheterocyclen wie Thiophenen und 1,3-Thiolen wurde seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit^[11] dieser Verbindungen und deren Eignung als optische sowie elektronische Schalter^[22] intensiv untersucht. Polyschwefel-Stickstoff-Heterocyclen scheinen in dieser Hinsicht sogar noch bessere Kandidaten zu sein, allerdings mangelt es an Synthesen im Multigramm-Maßstab. Wir haben die Reaktionen cyclischer Oxime mit Dischwefeldichlorid (Schwefelmonochlorid) S_2Cl_2 in Gegenwart von *N*-Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base) untersucht, um geeignete Materialien für elektronische und/oder optische Anwendungen herzustellen, und dabei einen nützlichen Weg zu Cyclopenta- und Cyclohepta-1,2,3-dithiazolen^[3] sowie einigen neuartigen heterocyclischen Pseudoazulen^[4] gefunden.

[*] Prof. C. W. Rees
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/594-5800

Dr. T. Torroba, Dr. C. F. Marcos, Dr. C. Polo

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura
E-10071 Cáceres (Spanien)

Telefax: Int. +27/257110

E-mail: ttorroba@cc.unex.es

Dr. O. A. Rakitin

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
Leninsky Prospect, 47, Moscow B-334 (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, Nr. PB93-0414 und SAB94-0169), der Consejería de Educación de la Junta de Extremadura y Fondo Social Europeo (EIA94-43), der Royal Society und von INTAS (93-624) gefördert. Wir danken Prof. D. J. Williams für die Röntgenstrukturanalyse.