

N-heterocyclische Carbene

Ein einfacher Zugang zu unsymmetrisch substituierten, gesättigten N-heterocyclischen Carbenen**

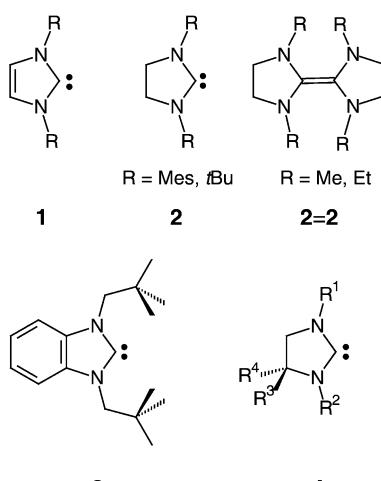
F. Ekkehardt Hahn,* Martin Paas, Duc Le Van und Thomas Lügger

Frei beständige N-heterocyclische Carbene haben seit der Herstellung des ersten „ungesättigten“ (aromatischen) Carbens, **1** ($R = 1\text{-Adamantyl}$),^[1] im Jahr 1991 und des ersten Carbens des Typs **2** ($R = \text{Mesityl}$)^[2] mit „gesättigter“ (nicht-aromatischer) Ringstruktur im Jahr 1995 große Bedeutung in der metallorganischen Koordinationschemie und Katalyse erlangt.^[3] Seitdem sind weitere symmetrisch substituierte, gesättigte N-heterocyclische Carbene des Typs **2** beschrieben worden.^[4] Man kennt ein acyclisches N,N' -stabilisiertes Carben^[5] und das benzanellierte Derivat **3**,^[6] das formal einen ungesättigten N-heterocyclischen Ring aufweist, aber spektroskopische und strukturelle Eigenschaften hat, die typisch für gesättigte Carbene des Typs **2** sind (Schema 1).

Anders als bei ungesättigten Carbenden des Typs **1**, die nur unter besonderen Bedingungen dimerisieren,^[7] bestimmt bei gesättigten Carbenden des Typs **2** allein der sterische Anspruch

der N -Alkylsubstituenten, ob ein monomeres Carben **2** oder sein dimeres Entetramin **2=2** beobachtet wird. Denk et al. wiesen nach, dass die Beständigkeit monomerer Carbene des Typs **2** kinetisch bedingt ist und von der Größe der N -Substituenten R abhängt.^[4] Lappert et al. konnten Entetramine **2=2** und daraus Carbenkomplexe herstellen, in denen die Carbene teilweise unterschiedliche Substituenten an den Stickstoffatomen des heterocyclischen Rings tragen.^[8] Die Synthese eines frei beständigen unsymmetrisch N -substituierten Carbens des Typs **2** war bislang nicht gelungen. Derartige Carbene sind allerdings für den Nachweis des von Wanzlick vor 40 Jahren postulierten^[9] und danach kontrovers diskutierten^[4b, 10] Gleichgewichtes zwischen einem Carben und seinem dimeren Entetramin, wie es für Derivate des Typs **3**^[10c, 11] und mit Einschränkungen für ein N,S -stabilisiertes Carben^[12] bereits nachgewiesen werden konnte, von großem Interesse. Wir berichten hier über eine neue, universell einsetzbare dreistufige Synthese von gesättigten Diaminocarbenden des Typs **4**, die über zwei unterschiedliche N -Alkylsubstituenten verfügen, sowie über die Koordinationschemie und das Dimerisierungsverhalten von Carbenen dieses Typs.

Die Synthese der Carbene des Typs **4** geht von sekundären Aminen und Iminen aus und ergibt als Zwischenprodukt Imidazolidin-2-thione des Typs **8**, die durch reduktive Entschwefelung zu den Carbenen **4** umgesetzt werden (Schema 2). Zur Herstellung der unsymmetrisch substituierten

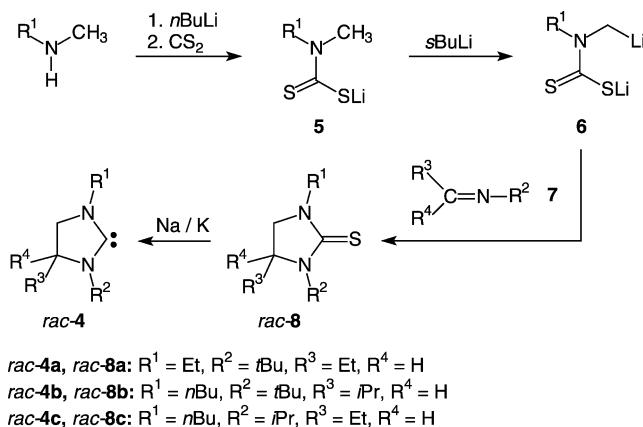


Schema 1. Bekannte Typen N-heterocyclischer Carbene.

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. M. Paas, Dr. D. Le Van, Dr. T. Lügger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3293
E-mail: fehahn@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der NRW Graduate School of Chemistry und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



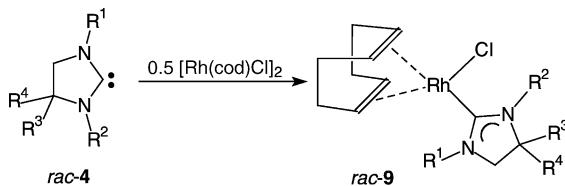
Schema 2. Synthese der Thione **rac-8** und der Carbene **rac-4**.

ten Thione wurde in Anlehnung an die Methode von Ahlbrecht et al. verfahren.^[13] Zunächst wird in einer Eintopfreaktion ein sekundäres Amin (z. B. *N*-Butylmethyldiamin) mit *n*-Butyllithium bei 0 °C deprotoniert und durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff in das Lithiumdithiocarbamat **5** überführt. Dieses kann mit *sec*-Butyllithium an der *N*-Methylgruppe bei –20 bis –30 °C erneut lithiiert und zum Lithium-*N*-lithiomethyldithiocarbamat **6** umgesetzt werden. Aufgrund der hohen Nucleophilie des Intermediats **6** gelingt die Reaktion mit Iminen **7** zu hochsubstituierten Imidazolidin-2-thionen des Typs **8**. Für die Bildung von **8** können prinzipiell Aldimine^[14] wie auch die weniger elektrophilen Ketimine^[15] zum Einsatz kommen, die leicht durch Kondensation von primären Aminen mit Aldehyden bzw. Ketonen zugänglich

sind. In der vorliegenden Studie wurden ausschließlich Aldimine ($R^4=H$) eingesetzt. Dadurch fallen die in 4-Position substituierten Thione des Typs **8** als racemisches Gemisch an. Durch den Einsatz unterschiedlicher sekundärer Amine kann der Alkylsubstituent R^1 , durch den Einsatz unterschiedlicher Aldimine können die Substituenten R^2 und R^3 in der Synthese der Derivate *rac*-**8** variiert werden. Die Thione *rac*-**8** werden entweder durch Reduktion mit Kalium in siedendem THF^[16] oder – bei thermisch weniger stabilen Carbenen – durch Reduktion mit Natrium-Kalium-Legierung bei Raumtemperatur^[6] zu den asymmetrisch N,N' -substituierten Carbenen *rac*-**4** in über 70 % Ausbeute umgesetzt.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von *rac*-**4a** und *rac*-**4b** zeigt das für gesättigte Carbene typische ^{13}C -NMR-Resonanzsignal für C2 bei $\delta \approx 240$ ppm,^[4] wobei auch nach mehrwöchiger Aufbewahrung des Carbens in $[\text{D}_8]\text{THF}$ oder $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei Raumtemperatur keine NMR-spektroskopischen Hinweise auf eine Dimerisierung gefunden wurden. Anders als bei den symmetrisch N,N' -substituierten Carbenen des Typs **2** ($\text{R}=\text{Mes},^{[2]} t\text{Bu}^{[4a]}$) reicht offenbar bereits eine sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe als N -Alkylsubstituent aus, um die Dimerisierung zu verhindern. Symmetrisch N,N' -substituierte Carbene des Typs **2** mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) reagieren dagegen spontan zu Entetraminen **2–2** (Schema 1).^[4a, 10b]

Die Reaktion von *rac*-**4a** bzw. *rac*-**4b** mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ in THF führt zur Bildung der Komplexe *rac*-**9a** und *rac*-**9b**, die als gelbe Feststoffe anfallen (Schema 3). Bei der ^{13}C -NMR-



rac-**4a**, *rac*-**9a**: $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = t\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{Et}$, $\text{R}^4 = \text{H}$
rac-**4b**, *rac*-**9b**: $\text{R}^1 = n\text{Bu}$, $\text{R}^2 = t\text{Bu}$, $\text{R}^3 = i\text{Pr}$, $\text{R}^4 = \text{H}$

Schema 3. Synthese der Komplexe *rac*-**9**.

spektroskopischen Untersuchung von *rac*-**9b** wurden unmittelbar nach Bildung des Komplexes zwei Resonanzsignale des C2-Kohlenstoffatoms ($\delta = 212.8$ ppm, $^1J(\text{C},\text{Rh}) = 45$ Hz und $\delta = 208.8$ ppm, $^1J(\text{C},\text{Rh}) = 46$ Hz) beobachtet, da sich aufgrund der sterisch gehinderten Rotation des Carbenliganden um die C-Rh-Bindungsachse zunächst zwei Rotamere bilden. Während der Kristallisation des Komplexes bildet sich innerhalb weniger Tage das bevorzugte Rotamer, und das ^{13}C -NMR-Spektrum von kristallinem *rac*-**9b** zeigt nur noch ein Resonanzsignal für C2 bei $\delta = 212.8$ ppm, $^1J(\text{C},\text{Rh}) = 45$ Hz. Der Komplex *rac*-**9a** verhält sich analog ($\delta(\text{C}2) = 212.3$ ppm, $^1J(\text{C},\text{Rh}) = 45$ Hz). Lappert et al. berichteten über ähnliches Verhalten von Rhodiumcarbenkomplexen, die durch Spaltung asymmetrisch substituierter Entetramine hergestellt wurden.^[8b] Für *rac*-**9a** und *rac*-**9b** wird gegenüber den Rhodiumkomplexen mit benzanellierten ($\delta = 195.9$ ppm)^[17] und ungesättigten (Imidazolin-2-yliden) Carbenliganden ($\delta =$

180.1 ppm)^[18] eine Tieffeldverschiebung des C2-Signals beobachtet, gegenüber Komplexen mit acyclischen Carbenliganden ($\delta = 233.6$ ppm)^[19] ist dieses Signal geringfügig hochfeld-verschoben. Dies entspricht der Erwartung, dass das σ -Donorvermögen von Carbenliganden mit gesättigtem Fünfring größer ist als das der ungesättigten Carbene des Typs **1**.

Aus gesättigten Lösungen der Komplexe *rac*-**9a** und *rac*-**9b** in THF kristallisieren bei Raumtemperatur gelbe Ein-kristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 1 gezeigt

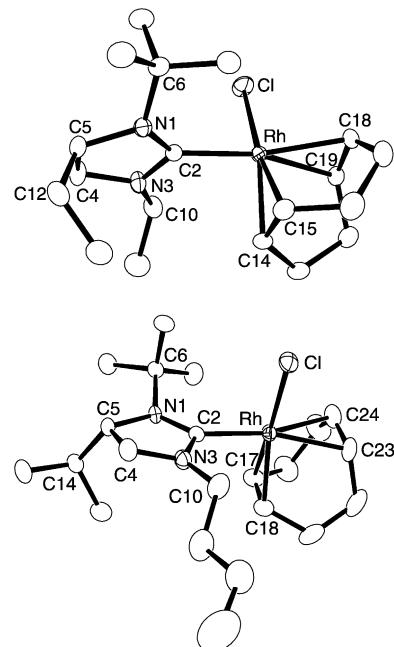
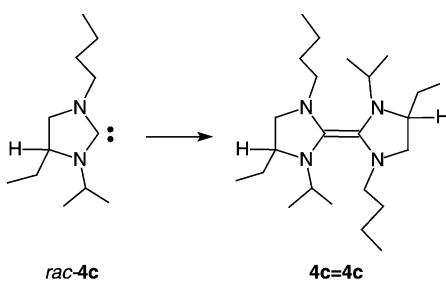


Abbildung 1. Molekülstrukturen jeweils eines Moleküls von *rac*-**9a** und *rac*-**9b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für *rac*-**9a** [*rac*-**9b**, jeweils Bereich für die vier unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit]: Rh-Cl 2.376(1) [2.377(1)–2.384(1)], Rh-C2 2.031(2) [2.032(4)–2.044(4)], N1-C2 1.351(2) [1.347(5)–1.354(5)], N3-C2 1.333(3) [1.328(5)–1.344(5)]; Cl-Rh-C2 90.45(6) [89.91(11)–90.42(11)], Rh-C2-N1 130.3(2) [131.1(3)–132.0(3)], Rh-C2-N3 121.0(1) [119.0(3)–120.0(3)], N1-C2-N3 108.4(2) [108.7(3)–109.2(3)].

(es ist jeweils ein Enantiomer dargestellt, die Verbindungen kristallisieren in den zentrosymmetrischen Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1/n$ mit $Z=4$ und $Z=16$).^[20] Komplexe des monomer stabilen *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)imidazolidin-2-ylidens (**2**, $\text{R}=t\text{Bu}$, Schema 1) sind unbekannt. Mit der Synthese von *rac*-**4a** und *rac*-**4b** konnten wir zeigen, dass bereits ein einziger sterisch anspruchsvoller *tert*-Butyl-Substituent zur Stabilisierung von Imidazolidin-2-ylidenen ausreicht. Die Molekülstrukturen von *rac*-**9a** und *rac*-**9b** beweisen, dass diese stabilen Carbene Metallkomplexe bilden können. Um dem sterischen Anspruch des *tert*-Butyl-Substituenten gerecht zu werden, sind die Rh-C2-N1-Winkel in den Komplexen größer (ca. 130°) und die Rh-C2-N3-Winkel kleiner (ca. 120°). Außerdem steht der Carben-Fünfring fast senkrecht zur Rh-Cl/C2/cod-Ebene (Winkel zwischen den Ebenen > 81° für alle Komplexe). Die Rh-C2-Bindung in den

Komplexen **rac-9a** und **rac-9b** ist ähnlich lang wie die entsprechende Bindung in Rhodiumkomplexen mit Imidazolin-2-yliden-Liganden.^[18] Der Winkel N1-C2-N3 ist dagegen in den Komplexen der gesättigten Derivate **rac-9a** und **rac-9b** (Bereich 108.4(2)–109.2(3) $^{\circ}$) um ca. 4 $^{\circ}$ größer als in den Komplexen der Imidazolin-2-yliden-Liganden.

Symmetrisch N,N'-substituierte Imidazolidin-2-ylidene des Typs **2** dimerisieren zu **2=2**, wenn die N-Substituenten sterisch anspruchsloser als tBu oder Mes sind.^[4] Für diese Derivate sind daher, in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der N-Substituenten, entweder nur die Carbene **2** oder nur die Entetramine **2=2** bekannt. Bei den hier vorgestellten, unsymmetrisch N,N'-substituierten Derivaten des Typs **4** ist eine subtilere Variation des sterischen Anspruchs der N-Substituenten möglich, indem selektiv nur ein Substituent modifiziert wird. Wird nur eine Methylgruppe vom N-Substituenten R² in **rac-4b** entfernt, dann dimerisiert das so erhaltene Carben **rac-4c** ($\delta(C_2)=238$ ppm) innerhalb von Wochen langsam in [D₈]THF zum Entetramin **4c=4c** ($\delta(C_2)=126$ –129 ppm; es werden vier Signale mit unterschiedlicher Intensität für die *syn*- und *anti*-Derivate beobachtet). Wir nehmen an, dass sich als Hauptprodukt aus sterischen Gründen das *anti*-Entetramin bildet (Schema 4).



Schema 4. Dimerisierung von **rac-4c** zu **4c=4c**.

Eine ähnliche Beobachtung wurde für Thiazol-2-ylidene gemacht.^[12] Die Umkehrung der Entetramin-Bildung, d.h. die Spaltung eines Dibenzotetraazafulvalens in benzanellierte N-heterocyclische Carbene, in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der N-Substituenten haben wir bereits beschrieben.^[11] Wanzlick postulierte vor 40 Jahren die analoge Spaltung von Entetraminen in Imidazolidin-2-ylidene.^[9] Seine Versuche mit symmetrisch substituierten Derivaten führten nicht zum Ziel. Mit den hier vorgestellten, unsymmetrisch N,N'-substituierten Verbindungen lassen sich Carben und Entetramin mehrere Wochen nebeneinander nachweisen. Die Spaltung von Derivaten des Typs **4c=4c** in Carbene – das war Wanzlicks ursprünglicher Vorschlag – und der Einsatz von unsymmetrisch N,N'-substituierten Imidazolidin-2-ylidenen in der homogenen Katalyse sind zurzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet, destilliert und unter

Argon aufbewahrt. Korrekte Elementaranalysen (C, H, N) für alle Verbindungen.

Synthese von **rac-8** am Beispiel **rac-8a**:^[13] Eine Lösung von 0.591 g (10 mmol) *N*-Methylethylamin in 20 mL THF wird bei 0°C tropfenweise mit 4.2 mL (10.5 mmol) einer 2.5 M Lösung *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, 30 min gerührt und auf 0°C abgekühlt. Es werden 0.761 g (10 mmol) CS₂ hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wird 30 min bei 0°C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf -78°C abgekühlt, und 8.1 mL (10.5 mmol) einer 1.3 M Lösung von *sec*-Butyllithium (in Pentan) werden tropfenweise zugegeben. Die resultierende gelbe Suspension von **6** wird dann 4 h bei -25(±5)°C gerührt. Es wird erneut auf -78°C abgekühlt und 1.132 g (10 mmol) *tert*-Butylpropylenamin^[14] werden zugefügt. Die resultierende Lösung wird 2 h bei -10(±5)°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 0°C mit 20 mL Wasser versetzt, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit jeweils 10 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die gesammelten wässrigen Phasen werden dreimal mit jeweils 10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat, 10:1, v:v) wird **rac-8a** als gelbes Öl erhalten (1.072 g, 50 % Ausbeute). ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.79 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 3H; CH₂CH₃), 1.11 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 3H; CH₂CH₃), 1.53 (m, 2H; CHCH₂CH₃), 1.58 (s, 9H; C(CH₃)₃), 3.09 (m, 2H; NCH₂), 3.38 (m, 2H; NCH₂), 3.75 ppm (m, 1H; CH); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.6, 11.8 (CH₂CH₃), 26.5 (CHCH₂CH₃), 29.0 (C(CH₃)₃), 41.2, 49.7 (NCH₂), 55.9 (C(CH₃)₃), 58.2 (NCH), 179.5 ppm (C=S); MS (70 eV): m/z (%): 214 (34) [M⁺], 199 (6) [M⁺-CH₃], 157 (7), 129 (100), 101(17), 41 (39).

Die Synthesen von **rac-8b**, **rac-8c**, **rac-4** und **rac-9** sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 10. Juli 2003 [Z52349]

Stichwörter: Carbene · Dimerisierungen · Entetramine · Rhodium · Stickstoffheterocyclen

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [3] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1343–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [4] a) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719–2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607–2609; b) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057–2060.
- [5] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [6] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.
- [7] a) T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011–1013; b) Z. Shi, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5935–5945.
- [8] a) Entetramine: E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, K. Spyropoulos, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 561–567; b) Metallkomplexe: A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 173–196; M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185–214.

- [9] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393; b) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170–3177; c) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem. 1962*, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–80.
- [10] a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519; b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055–2056; c) Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626–10627.
- [11] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [12] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 356–374.
- [13] H. Ahlbrecht, C. Schmitt, *Synthesis* **1994**, 719–722.
- [14] a) K. N. Campbell, A. H. Sommers, B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 82–84; b) F. H. Suydam, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 193–195.
- [15] D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell, S. A. Ballard, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1054–1066.
- [16] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [17] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, M. F. Lappert, S. Al-Juaid, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89–95.
- [18] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [19] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219–224.
- [20] Röntgenstrukturanalysen: **rac-9a** ($C_{19}H_{34}ClN_2Rh$): $M=428.84$, gelber Kristall, $0.09 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$, $a=13.3236(8)$, $b=10.1380(6)$, $c=14.3124(9) \text{ \AA}$, $\beta=99.9730(10)^\circ$, $V=1904.0(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.496 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu=1.039 \text{ mm}^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur, ω - und ϕ -Scans, 20920 gemessene Intensitäten, 5520 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.0312$) und 4907 beobachtete ($I \geq 2\sigma(I)$) Intensitäten, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=173(2) \text{ K}$, $Z=4$, P_2/c , $R=0.0313$, $wR^2=0.0673$ (Verfeinerung gegen $|F^2|$ mit H-Atomen auf berechneten Positionen); **rac-9b** ($C_{22}H_{40}ClN_2Rh$): $M=470.92$, gelber Kristall, $0.12 \times 0.09 \times 0.07 \text{ mm}^3$, $a=26.950(3)$, $b=11.2303(14)$, $c=31.436(4) \text{ \AA}$, $\beta=107.863(3)^\circ$, $V=9056(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.382 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu=0.881 \text{ mm}^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur ($0.9017 \leq T \leq 0.9409$), ω - und ϕ -Scans, 87982 gemessene Intensitäten, 20883 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.0854$) und 15220 beobachtete ($I \geq 2\sigma(I)$) Intensitäten, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=153(2) \text{ K}$, $Z=16$, P_2/n , $R=0.0544$, $wR^2=0.1122$ (Verfeinerung gegen $|F^2|$ mit H-Atomen auf berechneten Positionen). CCDC213748 (**rac-9a**) und CCDC213949 (**rac-9b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).