

Synthese, Struktur und Komplexierungseigenschaften von partiell und vollständig reduzierten *meso*-Octamethylporphyrinogenen (Calix[4]pyrrolen)**

Valeria Blangy, Christoph Heiss, Vsevolod Khlebnikov, Christophe Letondor, Helen Stoeckli-Evans* und Reinhard Neier*

Viele der für zentrale biologische Prozesse wichtigen Liganden^[1–5] werden in der Natur durch Kondensation einfacher Ausgangsprodukte synthetisiert.^[6–9] Uroporphyrinogen III, die biosynthetische Vorstufe der „Pigmente des Lebens“, bildet Metallkomplexe nur unter spezifischen Reaktionsbedingungen,^[10–12] denn erst Oxidationen oder Tautomerisierungen wandeln die Uroporphyrinogene in für Komplexierungsreaktionen effiziente Liganden um.^[2,12,13]

Das *meso*-Octaalkylporphyrinogen wurde zum ersten Mal vor mehr als 120 Jahren von Baeyer synthetisiert.^[14] Der Strukturbeweis gelang Rothemund 1955,^[15–17] 40 Jahre später wurde mithilfe der Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen, dass die Pyrrolringe in alternierender Konformation im Festkörper vorliegen.^[18] Die Strukturanalyse des Makrocyclus, der als Ionenpaar-Rezeptor wirkt, ergab eine trichterförmige Struktur, die den Strukturen der Calixarene gleich.^[18–20] Deshalb wurde der Name Calix[4]pyrrol als Trivialname für *meso*-Octaalkylporphyrinogene vorgeschlagen.^[18] Neutrale Calixpyrrole können als Wasserstoffbrückendonoren fungieren, eine Eigenschaft, die beim Einsatz als Anionensensoren genutzt wird.^[21–23] Viele interessante Modifikationen der Calixpyrrolstruktur sind in der Literatur dokumentiert: Calixphyrine,^[24,25] Hybride zwischen Calixpyrrolen und Porphyrinen, expandierte Calixpyrrole wie Calix[6]pyrrole^[26] und Calixpyridine, d.h. Hybride aus Pyrrolen und Pyridinen.^[27–29] Ziel vieler dieser Studien war, die Anionenbindungseigenschaften zu verbessern.^[19,30,31] Um Werner-

Komplexe zu erhalten, müssen die Calix[4]pyrrole mit Butyllithium deprotoniert werden.^[10,32–34]

Metallkomplexe von Stickstoff-Makrocyclen haben viele Anwendungen gefunden und wurden deshalb intensiv untersucht.^[35–41] Die Reduktion von Calixpyrrolen hat das Potenzial, neuartige N-Liganden mit interessanten Eigenschaften zugänglich zu machen. Wir beschreiben hier die Synthese und Strukturen von partiell oder vollständig reduzierten *meso*-Octamethylporphyrinogenen sowie ihre Komplexbildung mit Cu^{II}-, Ni^{II}- und Pd^{II}-Salzen. Nach unserem Wissen ist die Reduktion von *meso*-Octaalkylporphyrinogenen bisher nicht beschrieben worden. Reduktionen von Pyrrolen erfordern zumeist recht energische Reaktionsbedingungen.^[42] Bei den meisten Reduktionen von Alkylpyrrolen wurden Säuren als Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch eingesetzt, und auch zur Synthese von *meso*-Octaalkylporphyrinogenen werden Säuren benötigt. Allerdings induzieren Säuren auch die Ringöffnung des Makrocyclus, und so war nicht offensichtlich, ob Reaktionsbedingungen gefunden werden könnten, die die Reduktion der Pyrrolringe ermöglichen, bevor der Makrocyclus säurekatalysiert geöffnet wird.^[17]

Wir begannen systematisch, nach geeigneten experimentellen Bedingungen zur Reduktion von *meso*-Octamethylporphyrinogenen zu suchen (Schema 1). In den ersten Versuchsreihen wurde die Verwendung von Säuren vermieden, weil zu befürchten war, dass der säurekatalysierte Abbau des Makrocyclus mit der säurevermittelten Reduktion konkurrieren könnte. Hierbei variierten wir zunächst die Temperatur (zwischen 50 °C und 200 °C), den Wasserstoffdruck (zwischen 80 und 150 atm) und den Katalysator (u. a. Raney-Nickel, Rh auf Al₂O₃), allerdings ohne Erfolg: Entweder wurden die unveränderten Ausgangsverbindungen oder reduzierte Monopyrrole isoliert. Danach begannen wir, zunehmende Mengen an Säuren einzusetzen, in der Hoffnung die Reduktion zu beschleunigen und gleichzeitig die Ringöffnungsreaktion so weit möglich zu vermeiden.

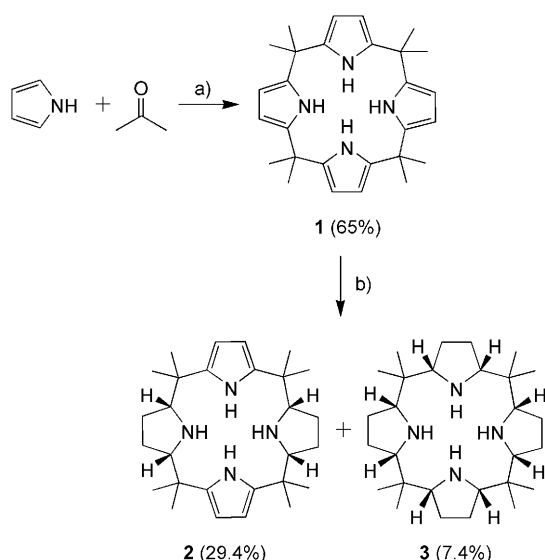
Erneut zeigten die ersten Versuche keinen Erfolg, und es wurden ausschließlich Abbauprodukte isoliert. Schließlich gelang es aber, mit Eisessig als Lösungsmittel ein Produkt zu isolieren, das im Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum (ESI-MS) einen Molekülpeak bei *m/z* 437 [*M* + H]⁺ zeigte. Dies ist mit einem Reduktionsprozess vereinbar, bei dem vier der acht Doppelbindungen des *meso*-Octamethylporphyrinogens **1** reduziert worden sind. Unter diesen nichtoptimierten Reduktionsbedingungen (Pd/C, 85 atm H₂ bei 55 °C) wurde das partiell reduzierte Produkt als Gemisch zweier

[*] Dr. V. Blangy, Dr. C. Heiss, V. Khlebnikov, Dr. C. Letondor, Prof. Dr. R. Neier
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
rue Emile-Argand 11, 2009 Neuchâtel (Schweiz)
Fax: (+41) 327-182-511
E-Mail: Reinhard.Neier@unine.ch
Homepage: <http://www2.unine.ch/cho>

Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans
Institut de Physique, Université de Neuchâtel
rue Emile-Argand 11, 2009 Neuchâtel (Schweiz)
Fax: (+41) 327-182-511
E-Mail: Helen.Stoeckli-Evans@unine.ch

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (2000-067057.01) und durch die Universität Neuchâtel unterstützt und ist Teil der Dissertation von V.B. Wir danken Dipl.-Chem. Michael Schmid und Dr. Lydia Brelot (Neuchâtel) sowie BSc Christopher Jones (Cambridge) für Vorversuche.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804937> zu finden.



Schema 1. Synthese und katalytische Hydrierung von *meso*-Octamethylcalix[4]pyrrol (1). a) $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$, EtOH, 35–45 °C, 15 min; b) H_2 (100 atm), Pd/C, CH_3COOH , 100 °C, Pd/Substrat 13.3:100, 24 h.

Diastereoisomere erhalten, wie aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohprodukts abgeleitet werden konnte. Nach Optimierung der Hydrierbedingungen (höhere Temperatur und höherer Druck) gelang es, ausschließlich das Hauptisomer **2** zu isolieren (Schema 1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** zeigte nur sieben Signale, was mit einer Struktur vereinbar ist, bei der die Pyrrolidinringe und die Pyrrolringe in alternierender Sequenz auftreten. Eine Röntgenstrukturanalyse^[43] des partiell reduzierten *meso*-Octamethylporphyrinogens **2** bestätigte diese Hypothese (Abbildung 1).

Das Produkt **2** hat eine gänzlich andere Konformation als die Ausgangsverbindung **1**. Die beiden Pyrrolringe in **2** sind annähernd in einer Ebene angeordnet, und die Wasserstoffatome an N2ⁱ und N2 zeigen in das Zentrum des Makrocyclus. Die beiden Pyrrolidinringe stehen fast rechtwinklig zur

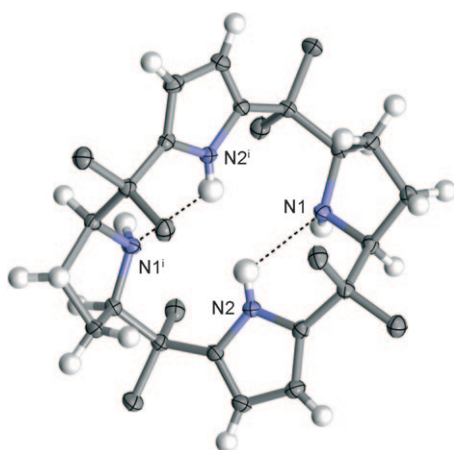


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (thermische Schwingsellipsoide bei 50% Auslenkung). Die Atome N1 und N1ⁱ sowie N2 und N2ⁱ sind durch eine zweizählige kristallographische Achse miteinander verknüpft. NH...N-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt eingezeichnet.

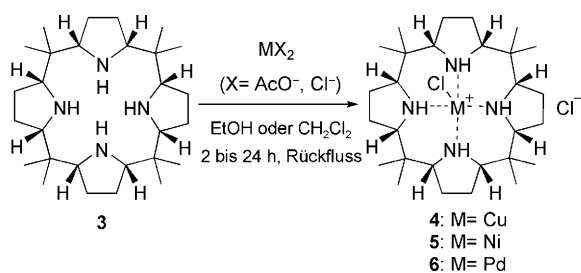
Ebene des Makrocyclus. Die Wasserstoffatome an der Ringverknüpfung und an den Stickstoffatomen N1ⁱ und N1 der Pyrrolidinringe weisen vom Makrocyclus weg. Die Wasserstoffatome des Pyrrolrings gehen jeweils eine Wasserstoffbrücke mit dem basischen Stickstoffatom des benachbarten Pyrrolidinrings ein. Das Wasserstoffbrückennetzwerk bestimmt die Konformation der Moleküle im Kristall (vgl. auch Lit. [29]) sowie auch die schwach basischen Eigenschaften der Verbindung.

Dass wir ausschließlich die 1,3-bisreduzierte Verbindung **2** isolierten und das 1,2-bisreduzierte Isomer bisher nicht nachweisen konnten, war für uns eine Überraschung. Der Grund dürfte sein, dass das 1,3-Regioisomer vor säurekatalysiertem Abbau geschützt ist, während die 1,2-bisreduzierte Verbindung weiterhin eine säurekatalysierte Ringöffnung eingeht.

Die Verbindung **2** ist in ihrer diprotonierten Form wasserlöslich, während die monoprotonierte Verbindung aus Wasser ausfällt. Das Wasserstoffbrückennetzwerk beeinflusst das Säure-Base-Verhalten und wahrscheinlich die Löslichkeit der Verbindung. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass nach Reduktion des einen Pyrrolrings an der Katalysatoroberfläche der zweite Pyrrolring von der gleichen Seite des Moleküls reduziert wird. Versuche, **2** weiter zu reduzieren, waren nicht erfolgreich, auch nicht unter den optimierten Bedingungen.

Im ESI-MS des Rohprodukts wurde außerdem eine Spezies mit einem Molekülpeak bei m/z 445 nachgewiesen, in Einklang mit der monoprotonierten Form des vollständig reduzierten Calixpyrrols **3** (Schema 1). Eine Isolierung dieser Verbindung erwies sich als schwierig, dennoch gelang es durch Chromatographie auf neutralem Aluminiumoxid, geringe Mengen des vollständig reduzierten **3** in Form eines weißen Festkörpers zu erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** wies nur fünf Signale auf, was eine Struktur nahelegt, in der alle Wasserstoffatome an der Ringverknüpfung in den gleichen Halbraum zeigen. Trotz beträchtlicher Anstrengungen gelang es nicht, die Ausbeute an **3** signifikant zu verbessern. Zurzeit sind die Reaktionsbedingungen von Schema 1 der beste Kompromiss zwischen dem säurekatalysierten Abbau des Makrocyclus und der Bildung des vollständig reduzierten Calixpyrrols **3**.

Um die Koordinationseigenschaften des Liganden **3** zu testen, wurden die Komplexe mit Cu^{II} , Ni^{II} und Pd^{II} hergestellt. Hierzu wurde jeweils ein Äquivalent **3** mit einem Äquivalent des Metallsalzes in einem geeigneten Lösungsmittel zur Reaktion gebracht (Schema 2). Die Komplexbildung mit Cu^{II} läuft bereitwillig ab, wenn man Kupfer(II)-chlorid mit **3** in Ethanol 2 h zum Rückfluss erhitzt. Die Komplexbildung kann anhand der UV-Absorption bei 284 nm verfolgt werden. Die UV-Spektren der Reaktionsmischung weisen einen isosbestischen Punkt bei 248 nm auf. Der Nickelkomplex **5** wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen hergestellt. Der Pd^{II} -Komplex **6** wurde ausgehend von Palladium(II)-acetat in Dichlormethan synthetisiert. Massenspektrum und NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigten, dass der Acetatligand während der Reaktion teilweise gegen Chlorid ausgetauscht wurde. Chlorierte Lösungsmittel enthalten und produzieren permanent geringe Mengen an HCl. Die noch vorhandenen Acetatliganden wurden durch Ex-



Schema 2. Synthese der Komplexe **4–6**. **4**: CuCl₂·H₂O, EtOH, Rückfluss, 2 h. **5**: NiCl₂·6H₂O, EtOH, Rückfluss, 24 h. **6**: Pd(AcO)₂, CH₂Cl₂, Rückfluss, 24 h.

traktion gegen gesättigte NaCl-Lösung vollständig ausgetauscht.

Geeignete Kristalle der Komplexe **4–6** für die Röntgenstrukturanalyse konnten erhalten werden (Abbildung 2).^[43] Die Kristallstrukturen der Komplexe sind sehr ähnlich. In allen drei Fällen liegen die vier Stickstoffatome des Makrocyclus annähernd in einer Ebene, und vier der acht Methylgruppen, die an die *meso*-Kohlenstoffatome gebunden sind, befinden sich in einer quasi-axialen Position, während die vier übrigen Methylgruppen vom Zentrum des Makrocyclus wegweisen und sich in einer quasi-äquatorialen Position befinden. Der Nickel- (**5**) und der Kupferkomplex (**4**) weisen eine quasi-oktaedrische Koordinationssphäre auf, wobei sich die beiden Chloridionen in Bindungsdistanz zum Metallkation befinden (Abbildung 2 a und b). Im Kupferkomplex (**4**) ist

ein Chloridion direkt an das Metall gebunden, während das zweite Chloridion über ein Wasserstoffbrückennetzwerk über die vier NH-Gruppen der Pyrrolidineinheiten an den Calixpyrrol-Liganden bindet. Im Nickelkomplex (**5**) befinden sich beide Chloridionen in Bindungsdistanz zum Metall. Das Chlorid Cl₂ wird durch ein analoges Wasserstoffbrückennetzwerk an den Liganden fixiert, wie beim Kupferkomplex. Im Kristall des Palladiumkomplexes (**6**) variieren die Pd-Cl-Abstände zwischen 3.05 bis 3.11 Å. Diese Abstände sind zu groß, um als formale Bindung interpretiert werden zu können. So wie bei den Ni^{II}- und Cu^{II}-Komplexen, wird auch beim Palladiumkomplex ein Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen den NH-Gruppen der Pyrrolidinreste beobachtet. Beim Palladiumkomplex wird das zentrale Chloridion durch vier Wasserstoffbrücken fixiert, die von den NH-Gruppen ausgehen, die sich an zwei benachbarten symmetrieverknüpften Makrocyclen befinden (Abbildung 2c). Je nachdem, aus welchem Lösungsmittel umkristallisiert wurde, wurden vom Palladiumkomplex zwei unterschiedliche Röntgenstrukturanalysen erhalten. Ein orthorhombischer Polymorph von **6** entstand, wenn eine Lösung in Dichlormethan langsam durch Verdampfen eingengt wurde (Struktur in Abbildung 2c). Ein monokliner Polymorph, der zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Elementarzelle enthielt, wurde erhalten, wenn man eine Lösung von **6** im Gemisch aus Dichlormethan und Chloroform langsam eindampfte. Die monokline und die orthorhombische Struktur ähneln sich sehr. Die einzigen signifikanten Unterschiede sind die Positionen der Chloride und der Lösungsmittelmoleküle.

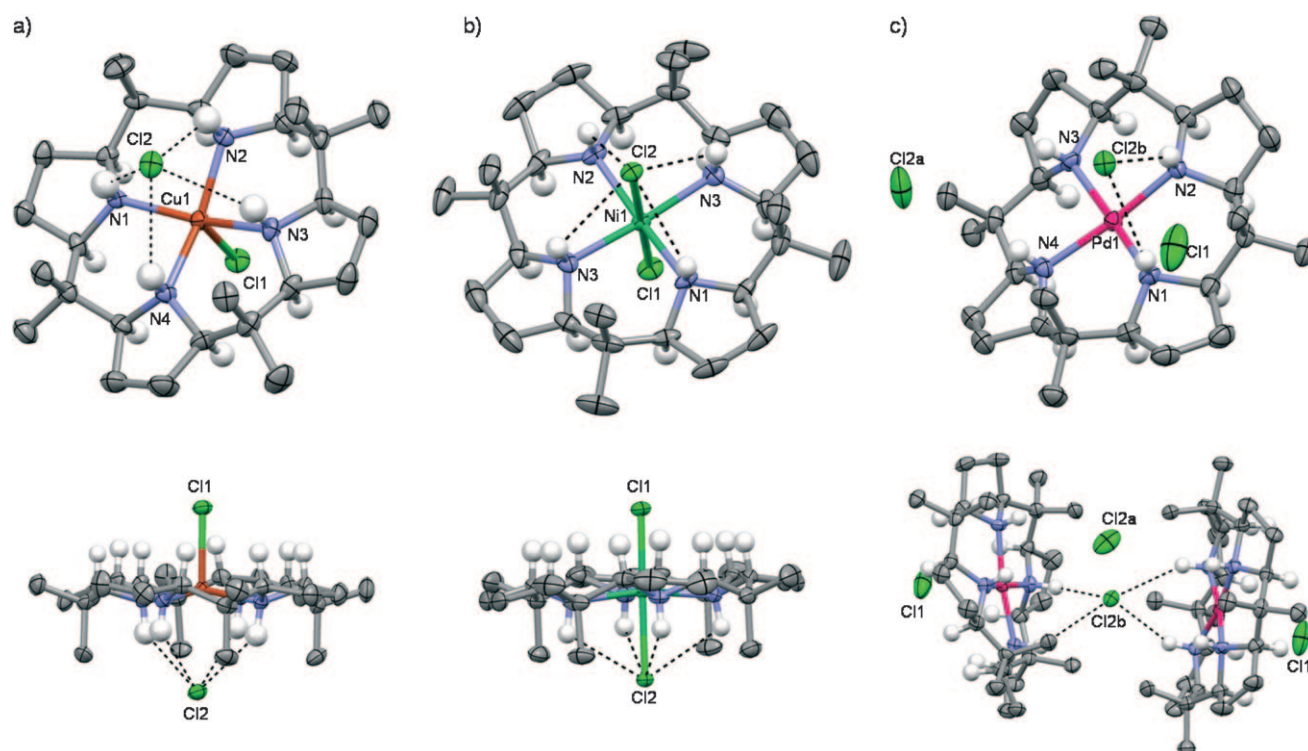


Abbildung 2. Strukturen der Komplexe **4**, **5** und **6** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50% Auslenkung). Die gestrichelten Linien repräsentieren die NH...Cl-Wechselwirkungen (die Lösungsmittelmoleküle und die meisten Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet). Ausgewählte Abstände (in Å): a) Cu-Komplex **4**: Cu1-N 2.109–2.136, NH...Cl₂ 2.60–2.84, Cu1-Cl₁ 2.432(1); b) Ni-Komplex **5**: Ni1-N 2.139–2.153, NH...Cl₂ 2.65–2.76, Ni1-Cl₁ 2.359(1), Ni1-Cl₂ 2.550(1); c) Pd-Komplex **6**: Pd1-N 2.082–2.093, NH...Cl₂b 2.68–2.93, Pd1-Cl₁ 3.115(2).

leküle (Strukturen und kristallographische Daten befinden sich in den Hintergrundinformationen).^[43]

Zusammenfassend haben wir eine Methode entwickelt, um *meso*-Octaalkylporphyrinogene partiell oder vollständig zu reduzieren. Das Produkt der partiellen Reduktion ist überraschend stabil, und nur das Regioisomer des 1,3-Reduktionsprozesses konnte bisher isoliert werden. Die vollständig reduzierte Verbindung ist eine starke Base und bildet unter milden Bedingungen Metallkomplexe mit Cu^{II}, Ni^{II} und Pd^{II}. Die Reduktion des *meso*-Octaalkylporphyrinogens **1** geht mit einer starken Veränderung der chemischen Eigenschaften des Molekülgerüsts einher. Die *meso*-Octaalkylporphyrinogene sind als gute Anionenbinder bekannt, während die vollständig reduzierten Verbindungen starke makrocyclische Liganden sind, die einfach Werner-Komplexe bilden. Die Metallkomplexe der reduzierten Calix[4]pyrrole behalten außerdem die Fähigkeit zur Anionenbindung, indem sie ein gerichtetes Netzwerk von Wasserstoffbrücken zur Verfügung stellen. Die vier fünfgliedrigen Pyrolidinringe schränken die konformative Beweglichkeit des Liganden stark ein. Durch die Bildung von Metallkomplexen werden vier der acht Substituenten an den *meso*-Positionen in einer axialen Konformation fixiert und bilden dadurch einen Hohlraum. Diese strukturellen und chemischen Eigenschaften sollten einen einfachen Zugang zu neuartigen Metallkomplexen eröffnen.

Eingegangen am 9. Oktober 2008

Online veröffentlicht am 29. Dezember 2008

Stichwörter: Hydrierungen · Metallkomplexe · N-Liganden · Porphyrinoide · Wasserstoffbrücken

- [1] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, Wiley, New York, **1990**.
- [2] H. Scheer, *Chlorophylls*, CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [3] B. Kräutler, *Biochem. Soc. Trans.* **2005**, *33*, 806.
- [4] B. Kräutler, S. Ostermann in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 11 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2003**, S. 229.
- [5] B. Kräutler, *Chimia* **1987**, *41*, 277.
- [6] H.-J. Kwon, W. C. Smith, A. J. Sharon, S. H. Hwang, M. J. Kurth, B. Shen, *Science* **2002**, *297*, 1327.
- [7] S. S. Lamb, G. D. Wright, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 519.
- [8] A. R. Battersby, F. J. Leeper, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *195*, 143.
- [9] A. I. Scott, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2529.
- [10] C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257.
- [11] C. Floriani, R. Floriani-Moro in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 3 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 385.
- [12] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 5.
- [13] L. R. Milgrom, *The Color of Life*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [14] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2184.
- [15] V. V. Chelintzev, B. V. Tronov, S. G. Karmanov, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* **1916**, *48*, 1210.
- [16] V. V. Chelintzev, B. V. Tronov, *Chem. Abstr.* **1917**, *11*, 452.
- [17] P. Rothmund, C. L. Gage, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3340.
- [18] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.
- [19] R. Custelcean, L. H. Delmau, B. A. Moyer, J. L. Sessler, W.-S. Cho, D. Gross, G. W. Bates, S. J. Brooks, M. E. Light, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2537.
- [20] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- [21] P. A. Gale, P. Anzenbacher, J. L. Sessler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 57.
- [22] J. L. Sessler, P. A. Gale in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 6 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 257.
- [23] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 181.
- [24] C. Bucher, D. Seidel, V. Lynch, V. Kral, J. L. Sessler, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3103.
- [25] V. Král, J. L. Sessler, R. S. Zimmerman, D. Seidel, V. Lynch, B. Andrioletti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1055.
- [26] B. Turner, M. Botoshansky, I. Eichen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2475.
- [27] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1.
- [28] J. L. Sessler, W.-S. Cho, V. Lynch, V. Král, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1134.
- [29] V. Král, P. A. Gale, P. Anzenbacher, Jr., K. Jursíková, V. Lynch, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1998**, 9.
- [30] D.-W. Yoon, H. Hwang, C.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1757.
- [31] K. A. Nielsen, W.-S. Cho, J. Lyskawa, E. Levillain, V. M. Lynch, J. L. Sessler, J. O. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2444.
- [32] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 220.
- [33] J. Jubb, D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1306.
- [34] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1322.
- [35] M. Studer, A. Reisen, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1253.
- [36] E. Kimura, Y. Kodama, M. Shionoya, T. Koike, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 151.
- [37] P. Bryan, J. C. Dabrowiak, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 296.
- [38] Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1512.
- [39] J. E. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. Van Vliet, J. B. Warnaar, L. Van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637.
- [40] D. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917.
- [41] D. E. De Vos, T. Bein, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 195.
- [42] R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman), Pergamon Press, Oxford, **1984**, S. 255.
- [43] CCDC 688525 (**2**), 688526 (**4**), 704348 (**5**), 702636 (**6**-orthorhombisch) und 702635 (**6**-monoklin) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.