

# Ein neuer Ligand für die Ruthenium-katalysierte enantioselektive Olefinmetathese\*\*

Axel Kannenberg, Daniel Rost, Stefan Eibauer, Sascha Tiede und Siegfried Blechert\*

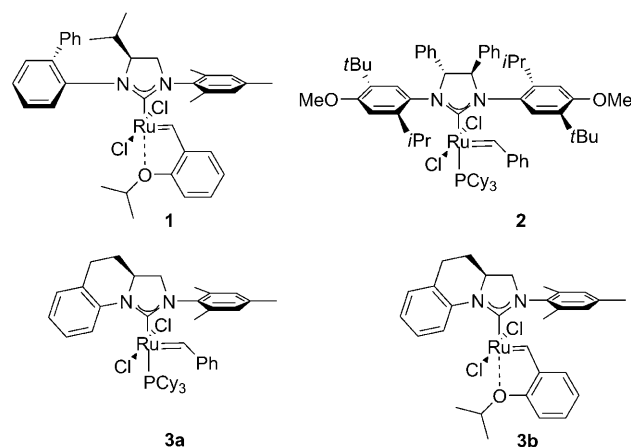
Chirale Olefinmetathesekatalysatoren sind von großer Bedeutung für die Synthese enantiomerenangereicherter Moleküle, wie auch zur Erhöhung von Produktselektivitäten.<sup>[1]</sup> Besonders erfolgreich sind Molybdän-Katalysatoren mit einem stereogenen Metallzentrum,<sup>[2]</sup> allerdings haben Ruthenium-Metathesekatalysatoren generell bessere Eigenschaften in Bezug auf Handhabbarkeit und Stabilität.<sup>[3]</sup>

Eine Herausforderung bei solchen Katalysatoren besteht im Übertragen der chiralen Information vom N-heterocyclischen Carben (NHC) auf das Metallzentrum ohne Substitution der Chlorliganden, die für die Reaktivität des Katalysators wichtig sind.<sup>[4]</sup> Wir haben kürzlich chirale Ruthenium-Metathesekatalysatoren vom Typ **1** vorgestellt,<sup>[5]</sup> in denen im Unterschied zu den Grubbs-Katalysatoren wie z.B. **2** durch Monosubstitution im NHC-Rückgrat die beiden für die Stabilität wichtigen N-Aryl-Reste räumlich unterschiedlich angeordnet sind (Schema 1).<sup>[6]</sup> Der C3-Substituent im NHC sorgt für eine Verdrillung und gehinderte Rotation des einen N-Aryl-Restes, und gleichzeitig ermöglicht die fehlende C4-Substitution eine planare Anordnung der Mesitylengruppe. Daraus resultiert ein hochaktiver Katalysator, der bei der

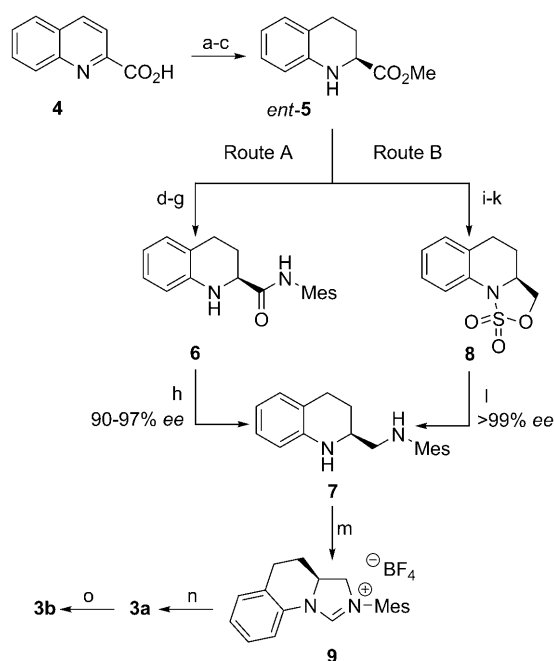
asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese (AROCM) ausgezeichnete Resultate lieferte.<sup>[5]</sup>

Wir berichten hier über einen neuen Typ eines chiralen NHC-Liganden, bei dem keine Rotation um die Chiralitätsübertragende N-Aryl-Bindung mehr möglich ist, sowie über die daraus erhältlichen Ruthenium-Metathesekatalysatoren. Als Chiralitätsquelle wählten wir ein 2-substituiertes Tetrahydrochinolin, das aus Chinaldinsäure **4** gut zugänglich ist. **4** wurde nach Veresterung zu *rac*-**5** hydriert und durch eine enzymatische kinetische Racematspaltung in einer Gesamtausbeute von 41 % ( $\geq 99\%$  ee) in die gewünschte Schlüsselverbindung *ent*-**5** überführt (Schema 2).<sup>[7]</sup>

Nach Schützung des Amins (Syntheseroute A) und Esterverseifung folgten die Amidkupplung und Entschützung zum Amid **6**. Die anschließende Reduktion mit  $\text{BH}_3\cdot\text{SME}_2$  lieferte in guten Ausbeuten das Diamin **7**. Dabei waren al-



Schema 1. Chirale Ruthenium-Metathese(prä)katalysatoren.



**Schema 2.** Katalysatorsynthese: a)  $\text{SOCl}_2/\text{MeOH}$ , 97%; b)  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  (60–70 bar), MeOH, quant.; c)  $\alpha$ -Chymotrypsin, Sörensen-Puffer (pH 7.4, 0.1 M), 41 % ( $>99\%$  ee); d)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Chlorameisensäureallyl-ester,  $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$ , quant.; e) NaOH, THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , quant.; f) Pyridin,  $\text{NEt}_3$ , DCM, PivCl,  $\text{H}_2\text{N}$ -Mesidin, 68%; g)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $\text{PPh}_3$ , Dimedon, THF, quant.; h)  $\text{BH}_3\cdot\text{SME}_2$ , THF, 98%; i)  $\text{LiAlH}_4$ , THF, quant.; j)  $\text{SOCl}_2$ , Pyridin, DCM, 85%; k) 2 mol-%  $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ethylacetat,  $\text{H}_2\text{O}$ , 91%; l) NaH, Boc-Mesidin, DMF, DCM, TFA (Trifluoressigsäure), 80% (99% ee); m) Triethylorthoformiat,  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , Toluol, 92%; n)  $\text{KO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Hexan,  $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$ , 82%; o) 2-Isopropoxytyroloether, **3a**, DCM, 56%.

[\*] A. Kannenberg, D. Rost, S. Eibauer, S. Tiede, Prof. S. Blechert  
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Sekr. C3  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 303-142-9745  
E-Mail: blechert@chem.tu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (koordiniert durch die TU Berlin) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007673> zu finden.

lerdings eine teilweise Racemisierung und schwankende *ee*-Werte (90–97 % *ee*) zu beobachten, weshalb wir eine zweite Syntheseroute (B) entwickelten. Dabei wurde *ent*-**5** durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion in den Aminoalkohol überführt,<sup>[7]</sup> anschließend mit  $\text{SOCl}_2$  zum Sulfamidit cyclisiert und mit  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NaIO}_4$  auf feuchtem Kieselgel zum kristallinen Sulfamidat **8** in einer Gesamtausbeute von 80 % oxidiert.<sup>[8]</sup> Die anschließende Ringöffnung mit Boc-geschütztem Mesidin führte ohne Racemisierung zu **7** (99.4 % *ee*), das problemlos in die Carbenvorstufe überführt werden konnte. Die Synthese des mikrokristallinen, grünen Komplexes **3a** erfolgte durch einen Phosphan-NHC-Austausch aus dem Grubbs-I-Katalysator. Ein zweiter Phosphanaustausch an **3a** lieferte **3b**, von dem durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Einkristalle erhalten wurden.

Die Kristallstruktur von **3b** (Abbildung 1) ermöglichte einen Einblick auf den sterischen Einfluss des NHC-Liganden auf das Rutheniumzentrum. Die  $\text{C}_2$ -Brücke am Chiralitätszentrum bewirkt eine starke Verdrillung um die N2-Aryl-

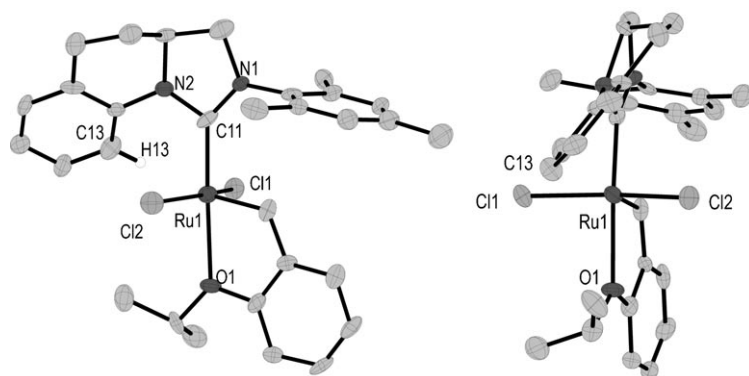


Abbildung 1. Kristallstruktur von **3b** aus zwei Perspektiven.<sup>[13]</sup>

Achse von  $45^\circ$  und zwingt damit den Kohlenstoff C13 in die Koordinationssphäre des Rutheniums. Der geringe Abstand zwischen Ru1 und C13 von 3.131(6) Å bewirkt eine agostische Ru-H-C-Wechselwirkung, die sich in einer verminderten  $^1J(\text{C13}, \text{H13})$ -Kopplung von 154 Hz widerspiegelt. Bemerkenswert ist dabei auch das tieffeldverschobene H13-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 9.23$  ppm. Das Metallzentrum ist nicht mehr quadratisch-pyramidal, sondern verzerrt oktaedrisch koordiniert.<sup>[9]</sup>

Durch die Verdrillung ist zudem eine starke sterische Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Chloratom Cl1 zu erkennen. Die Ru-Cl-Bindungen sind mit 2.350(3) Å stark verkürzt, und der Cl1-Ru1-Cl2-Bindungswinkel ist mit  $158.57(6)^\circ$  aufgeweitet. Die Mesitylengruppe ordnet sich erwartungsgemäß orthogonal zum Styroetherrest an. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist für **3a** bei  $0^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung für eine Vielzahl der Protonensignale ersichtlich, die bei Raumtemperatur verschwindet, was auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren hindeutet.<sup>[10]</sup> Da für **3b** auch bei  $-50^\circ\text{C}$  keine Aufspaltung auftritt, ist anzunehmen dass es sich um unterschiedliche Orientierungen der Benzylideneinheit handelt.

Als erste Testreaktionen, die auch einen Vergleich mit anderen chiralen Ruthenium-Katalysatoren ermöglichen sollten, untersuchten wir die AROCM von Norbornenderivaten mit Styrol (Tabelle 1). Die neuen Komplexe liefern gute *ee*-Werte von bis zu 92 % *ee* und zeigen eine ausgeprägte *E*-Selektivität. Im Vergleich zum Grubbs-Katalysator ist die Reaktivität niedriger, die Selektivitäten sind jedoch deutlich größer (Tabelle 1, Einträge 6 und 8).<sup>[6]</sup>

Styrole sind die am häufigsten eingesetzten Substrate in AROCM-Reaktionen, sie sind aber für Folgereaktionen nur eingeschränkt nützlich. Wir interessierten uns daher für asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathesen mit Allyltrimethylsilan, über die unseres Wissens bisher nichts bekannt ist. Die so erhältlichen substituierten Allylsilane sollten viele weitere Synthesemöglichkeiten bieten.

Als erstes untersuchten wir den Einfluss des Lösungsmittels auf die Enantioselektivität am Beispiel der Umsetzung von Allyltrimethylsilan mit **10** in Gegenwart von Katalysator **3a** (Tabelle 2). Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die *ee*-Werte und überraschenderweise auch auf die *E/Z*-Verhältnisse. So wurde beispielsweise in MTBE oder Toluol bevorzugt das *E*-Isomer gebildet, während in Dichlormethan das *Z*-Isomer überwog (Tabelle 2, Einträge 1, 2 und 5). Bemerkenswert sind auch die vom Lösungsmittel abhängigen Unterschiede in den *ee*-Werten für die *E*- und *Z*-Isomere; beispielsweise wurden in Toluol 57 % *ee* für das *E*- und 36 % *ee* für das *Z*-Produkt erhalten, während in Dichlormethan mit 75 % *ee* und 78 % *ee* die Unterschiede nur gering sind (Tabelle 2, Einträge 1 und 5).

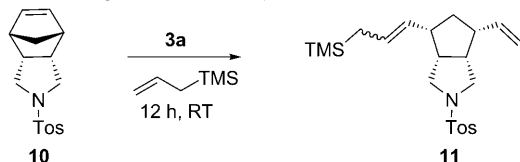
Nachdem sich Dichlormethan als bestes Lösungsmittel erwiesen hatte, untersuchten wir als nächstes den Einfluss der Temperatur. Erwartungsgemäß werden bei niedrigeren Temperaturen

Tabelle 1: Test der Katalysatoren in der AROCM mit Styrol als Kreuzmetathesepartner.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Kat. (Mol-%)	<i>t</i> [h]	Umsatz [%] <sup>[c]</sup> ( <i>E/Z</i> ) <sup>[d]</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>[b]</sup>
1		<b>3a</b> (7)	16 <sup>[e]</sup>	78 (17:1)	86
2		<b>3b</b> (2.5)	16 <sup>[f]</sup>	83 (13:1)	75
3		<b>3a</b> (6)	16 <sup>[e]</sup>	36 (3:1)	85
4		<b>3a</b> (5)	24 <sup>[e]</sup>	97 (8:1)	80
5		<b>3b</b> (5)	24 <sup>[e]</sup>	96 (11:1)	71
6		<b>2</b> (1)	1 <sup>[f]</sup>	> 96 (1:1) <sup>[6]</sup>	57
7		<b>3b</b> (2.5)	72 <sup>[f]</sup>	99 (11:1)	91
8		<b>3a</b> (2.5)	18 <sup>[e]</sup>	98 (9:1)	92

[a] Bedingungen: 5 Äquiv. Styrol, DCM, 0.04 M bezüglich Substrat. [b] *E*-Isomer, bestimmt durch HPLC an chiraler Phase. [c] Bestimmt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. [d] Bestimmt durch Gaschromatographie (GC). [e] Reaktionstemperatur  $40^\circ\text{C}$ . [f] Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$ .

**Tabelle 2:** Lösungsmittelabhängigkeit der AROCM von **10** mit Allyltrimethylsilan in Gegenwart von Katalysator **3a**.<sup>[a]</sup>



Nr.	Lösungsmittel	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>	<i>E/Z</i> <sup>[c]</sup>	<i>ee</i> [%] <i>E (Z)</i> <sup>[c]</sup>
1	DCM	> 99	1:1.5	75 (78)
2	MTBE <sup>[d]</sup>	> 99	2:1	58 (39)
3	THF	> 99	1:1	63 (66)
4	Benzol	> 99	2:1	53 (36)
5	Toluol	> 99	2:1	57 (36)
6	Trifluortoluol	92	1.5:1	69 (50)

[a] Bedingungen: 2 Äquiv. Allyltrimethylsilan, DCM, 0.05 M bezüglich **10**, 12 h, RT, 3 mol-% **3a**. [b] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. [c] Bestimmt durch HPLC an chiraler Phase. [d] Methyl-*tert*-butylether.

höhere Enantiomerenüberschüsse erhalten (Tabelle 3, Einträge 1–4), gleichzeitig nimmt der Anteil des *Z*-konfigurierten Produkts zu. Ruthenium-katalysierte *Z*-selektive Kreuzmetathesen sind selten und wurden unseres Wissens nur mit Acrylnitril beschrieben.<sup>[11]</sup> Die bevorzugte Bildung des *Z*-Produkts wird in diesem Fall jedoch durch den Katalysator bedingt, da die gleiche Reaktion mit dem chiralen Grubbs-Komplex **2** bevorzugt das *E*-Produkt liefert (Tabelle 3, Eintrag 6). Besonders bemerkenswert sind die Unterschiede der *ee*-Werte. Der *C*<sub>2</sub>-symmetrische Carbenligand mit partiell drehbaren *N*-Aryl-Gruppen im Rutheniumkomplex **2** führt

**Tabelle 3:** Test der Katalysatoren in der AROCM mit Allyltrimethylsilan als Kreuzmetathesepartner.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Kat. (Mol-%)	<i>t</i> [h]	Umsatz <sup>[c]</sup> ( <i>E/Z</i> ) <sup>[b]</sup>	<i>ee</i> [%] <i>E (Z)</i> <sup>[b]</sup>
1		<b>3a</b> (2.5)	1	> 99 (1:1.5)	75 (75) (40 °C)
2		<b>3a</b> (2.5)	2	> 99 (1:1.5)	75 (78)
3		<b>3a</b> (2.5)	2	> 99 (1:2)	79 (85) (0 °C)
4		<b>3a</b> (2.5)	48	> 99 (1:2)	79 (87) (–10 °C)
5		<b>3b</b> (2.5)	18	> 99 (1:1)	73 (71)
6		<b>2</b> (2.5)	2	> 99 (3:1)	34 (8)
7		<b>3a</b> (2.5)	2	> 99 (2:1)	80 (75) <sup>[d]</sup>
8		<b>3a</b> (2.5)	6	> 99 (2:1)	82 (82) <sup>[d]</sup> (0 °C)
9		<b>3a</b> (2.6)	72	87 (2:1)	72 (n.b.)
10		<b>3a</b> (3.0)	96 <sup>[e]</sup>	96 (2:1)	<b>98 (92)</b>
11		<b>3b</b> (3.0)	96	> 99 (2:1)	<b>95 (91)</b>
12		<b>2</b> (2.0)	18	> 99 (2:1)	35 (15)

[a] Bedingungen: 2 Äquiv. Allyltrimethylsilan, DCM, 0.04 M bezüglich Substrat, RT. [b] Bestimmt durch HPLC an chiraler Phase. [c] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. [d] Nach Überführung in das *N*-Tos-geschützte Produkt. [e] Nach 18 h 51 % Umsatz.

bei der AROCM mit dem Allylsilan nur zu sehr niedrigen Enantiomerenüberschüssen, wobei, wie auch schon mit anderen Reaktionspartnern beobachtet wurde, die *ee*-Werte des *Z*-Isomeres nochmals deutlich darunter liegen (Tabelle 3, Einträge 6 und 12). Die in unserem Liganden starr eingebundene, nicht verdrehbare *N*-Aryl-Einheit bewirkt eine wesentlich höhere Enantioselektivität, die zudem für beide stereoisomeren Olefine eine vergleichbare Größenordnung zeigt. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Berechnungen von Cavallo et al.,<sup>[12]</sup> die fanden, dass die unterschiedliche sterische Beanspruchung der Koordinationsphäre am Ruthenium durch den NHC-Liganden eine entscheidende Rolle spielt. Unser Ligand bildet eine hoch definierte starre Reaktionstasche, wodurch hohe *ee*-Werte erreicht werden. Bei **2** besteht die Möglichkeit einer partiellen Rotation um die *N*-Aryl-Bindung, wodurch die Reaktionstasche flexibler wird. Als Konsequenz resultiert eine geringere Enantioselektivität. Wir glauben, dass dieser neue Carbenligand aufgrund seiner Eigenschaften auch für andere metallkatalysierte enantioselektive Reaktionen von Interesse ist.

## Experimentelles

Allgemeines Syntheseprotokoll für die AROCM: Unter Stickstoffatmosphäre wurden 28.9 mg **10** (0.10 mmol, 1 Äquiv.) und 22.8 mg Allyltrimethylsilan (0.20 mmol, 2 Äquiv.) in 2.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.04 M) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde durch einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus entgast. 2.08 mg **3a** (2.5 Mol-%, 2.5 µmol) wurden bei Raumtemperatur zur Reaktionslösung gegeben, und es wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Ethylvinylether zugegeben, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, *c*-Hexan/EtOAc, 25:1). Es wurden 36.0 mg des Produkts erhalten (0.09 mmol, 89 %).

Eingegangen am 7. Dezember 2010

**Stichwörter:** Agostische Wechselwirkungen · Asymmetrische Katalyse · *N*-heterocyclische Carbene · Olefinmetathese · Ruthenium

- [1] A. H. Hoveyda, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, A. R. Zhugralin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 38–49; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 34–44.
- [2] a) K. M. Totland, T. J. Boyd, G. G. Lavoie, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, 29, 6114–6125; b) S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, P. J. Bonitatebus, Jr., J. H. Houser, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1500–1504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1452–1456; c) E. S. Sattely, G. A. Cortez, D. C. Moebius, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8526–8533; d) J. A. Jernelius, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7345–7351; e) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4740–4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4592–4633.
- [3] a) R. H. Grubbs, *J. Macromol. Sci. Part A* **1994**, 31, 1829; b) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3708–3742.
- [4] a) J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4954–4955; b) J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Katakoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12502–12508; c) D. G. Gillingham, O. Katakoka, S. B. Garber, A. H. Hoveyda,

- J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12288–12290; d) J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877–6882; e) R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3824–3825; f) D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3934–3938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3860–3864; g) G. A. Cortez, C. A. Baxter, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2871–2874; h) G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4618–4622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4534–4538.
- [5] S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4064–4067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972–3975.
- [6] J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7753–7757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591–7595.
- [7] S. Katayama, N. Ae, R. Nagata, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4295–4299.
- [8] a) J. J. Posakony, T. J. Tewson, *Synthesis* **2002**, 859; b) A. Ghosh, J. E. Sieser, S. Caron, M. Couturier, K. Dupont-Gaudet, M. Girardin, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1258–1261; c) Lit. [4e]; d) T. L. May, M. K. Brown, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7468–7472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7358–7362.
- [9] Siehe auch: a) K. Vehlows, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25–28; b) K. Vehlows, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8228–8231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082–8085.
- [10] S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465–5481.
- [11] S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* **2001**, 430–432.
- [12] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4249–4258.
- [13] Kristalldaten für **3b**:  $C_{30}H_{34}Cl_2N_2ORu$ ,  $M_r = 610.56$ ,  $P2_1$ ,  $a = 8.9101(4)$ ,  $b = 15.7385(6)$ ,  $c = 9.8022(4)$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.402(4)^\circ$ ,  $V = 1370.52(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.480 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.793 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 150 \text{ K}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 25.00^\circ$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0512$ ,  $R = 0.0417$ ,  $R_w = 0.0475$ . CCDC-795016 (**3b**) enthält 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.