

Chem. Ber. 116, 207–214 (1983)

Neue helicale Kohlenwasserstoffe, VIII<sup>1)</sup>**Enantiomerentrennung, Circular dichroismus, Racemisierung und Röntgenstrukturanalyse des Benzo[2.2]metacyclophans***Mechtild Wittek<sup>a</sup>, Fritz Vögtle<sup>\*a</sup>, Georgine Stühler<sup>b</sup>, Albrecht Mannschreck<sup>b</sup>, Barbara Margarete Lang<sup>c</sup> und Hermann Irngartinger<sup>c</sup>*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1,Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg<sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, undOrganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>c</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 14. April 1982

Die Titelverbindung **1** wird chromatographisch an Celluloseetriacetat in die Enantiomere getrennt: (–)-**1** hat mit 100% Enantiomerenreinheit einen Drehwert von  $[\alpha]_{365}^{20} = -3210 \pm 135$  (Aceton). Für die Racemisierung wird kinetisch eine Barriere  $\Delta G^\ddagger = 125$  kJ/mol ermittelt. Der helicale Molekülbau ist hiermit und durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert, die gleichfalls beschrieben wird.

**New Helical Hydrocarbons, VIII<sup>1)</sup>****Enantiomer Separation, Circular Dichroism, Racemization, and X-Ray Analysis of Benzo[2.2]metacyclophane**

The title compound **1** was separated into the enantiomers by chromatography on cellulose triacetate: (–)-**1** exhibits an enantiomeric purity of 100% with  $[\alpha]_{365}^{20} = -3210 \pm 135$  (acetone). A racemization barrier  $\Delta G^\ddagger = 125$  kJ/mol is found by means of a kinetic study. The helicity of the molecule is demonstrated through these results as well as through an X-ray analysis, which is also described.

Die Untersuchung helicaler Strukturen und deren Auswirkungen auf chemische und biochemische Vorgänge begegnet steigendem Interesse, unter anderem durch das Auffinden linksgängiger Z-Helices in der Biochemie<sup>2)</sup>, durch die kürzlich entdeckte schichtenweise Zwillingsbildung in Hexahelices-Kristallen<sup>3)</sup>, durch die leichtere Verfügbarkeit einfacher Kohlenwasserstoff-Helixgerüste<sup>4)</sup> und die Bedeutung der stereoselektiven Synthesen<sup>5)</sup>, deren Beeinflussung durch helicale Induktoren noch wenig bekannt ist.

Das 1980 von uns dargestellte Benzo[2.2]metacyclophan (Triphenylenen) (**1**)<sup>6)</sup>, das mit Newmans Reagenz (TAPA) bislang nicht in die Enantiomere getrennt werden konnte, ließ sich nun an einer Celluloseetriacetat-Säule spalten<sup>7)</sup>.

Die enantiomere Reinheit des so gewonnenen (–)-**1** beträgt praktisch 100%, wie sich aufgrund eines neu entwickelten Verfahrens<sup>8)</sup> durch erneute Flüssigkeits-Chromato-

graphie an Triacetylcellulose sowie an Kieselgel ergab. (–)-**1** zeigte  $[\alpha]_{365}^{20} = -3210 \pm 135$  (Aceton).

Die Höhe des Drehwerts unterstreicht die Helicität des Molekülgerüsts und die Verwandtschaft mit den Helicenen<sup>9)</sup>.

Circulardichroismogramme der beiden Enantiomeren sind in Abb. 1 wiedergegeben.

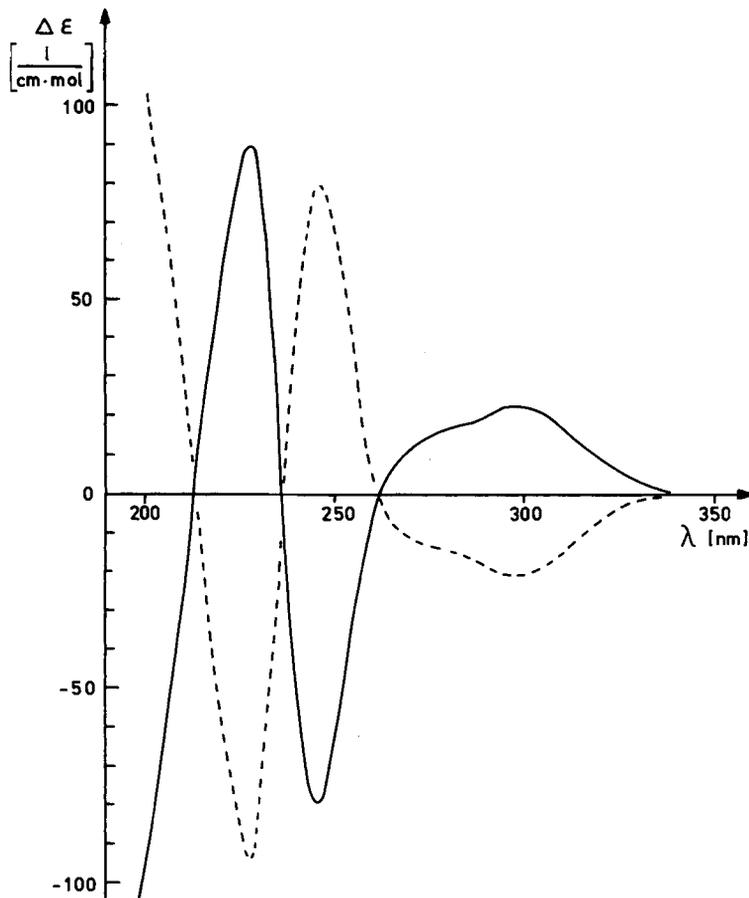
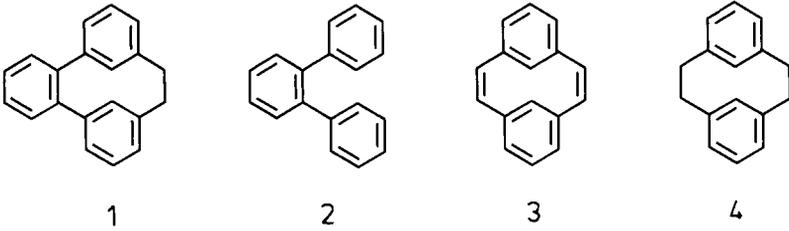


Abb. 1. Circulardichroismus von **1**. (+)-Enantiomeres: ausgezogene Kurve; (–)-Enantiomeres: gestrichelte Kurve

Die Enantiomeren wurden getrennt der Racemisierung unterworfen, wobei sich Temperaturen zwischen 100 und 120°C als geeignet erwiesen. Die Racemisierungen wurden in Mesitylen als Lösungsmittel und die Polarimetrie bei einer Wellenlänge von 365 nm durchgeführt. Die Freie Aktivierungsenthalpie der Racemisierung ergab sich zu  $\Delta G^{\ddagger} = 125$  kJ/mol (s. Exp. Teil).

Aus der Röntgenstrukturuntersuchung von **1** ergibt sich für dieses überbrückte *o*-Terphenyl eine Konformation, die denen der [2.2]Metacyclophane ähnlich ist. Die



experimentell gewonnenen Bindungslängen und -winkel stehen in Tab. 1. Die entsprechend ihrer chemischen Äquivalenz nach der Symmetrie  $C_2$  gemittelten Werte sind in Abb. 2A eingetragen. Von den Bindungslängen der Benzolringe ist die Brückenbindung

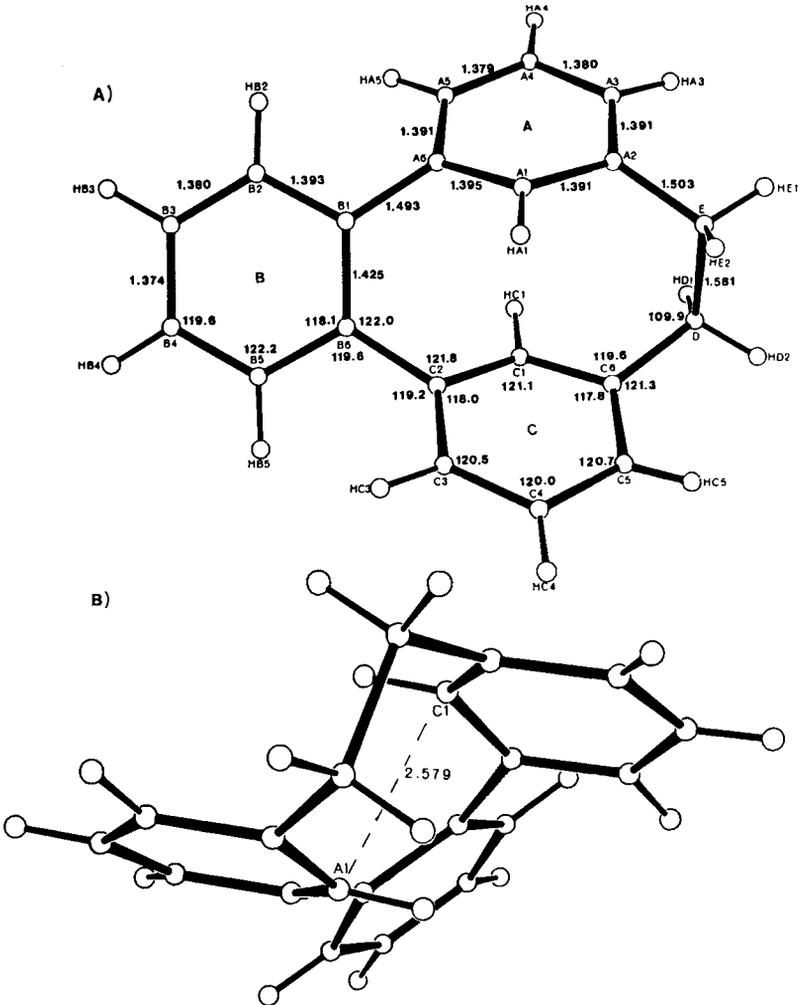


Abb. 2. A) Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 1. B) Helicale Struktur von 1  
Chem. Ber. 116(1983)

B1–B6 (1.425 Å) wegen der kurzen abstoßenden Kontakte (Tab. 2) innerhalb des zehngliedrigen Cyclophansystems und wegen der *ortho*-Substitution am B-Ring relativ lang. Die Vergleichswerte betragen in *o*-Terphenyl (2) 1.422 Å<sup>10a</sup>) bzw. 1.403 Å<sup>10b</sup>) und in [2.2]Metacyclophandien (3) 1.341 Å<sup>11</sup>). Die Bindung E–D (1.581 Å) in der Ethano-  
brücke ist ebenfalls stärker gedehnt als im vergleichbaren [2.2]Metacyclophan (4) (1.568 Å)<sup>12</sup>). Der kürzeste transanulare Abstand A1...C1 beträgt 2.579 Å (Tab. 2; siehe auch Abb. 2B; Vergleichswerte 3: 2.567 Å<sup>11</sup>), 4: 2.633 Å<sup>12</sup>).

Die beiden Wasserstoffatome HA1 und HC1 haben jeweils kurze Abstände zu den C-Atomen der gegenüberliegenden Phenylenringe (Tab. 2), die zu einer Hochfeldverschiebung der Protonenresonanz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>6</sup>) führen.

Durch die transanularen Abstoßungskräfte werden die beiden Benzolringe A und C bootförmig deformiert (Tab. 3, 4). Der Phenylkern B ist planar. Allerdings weichen die beiden Substituenten A6 und C2 um 0.131 bzw. 0.112 Å von der Ringebene (B1 bis B6) in entgegengesetzter Richtung ab. Daraus resultiert ein Torsionswinkel A6–B1–B6–C2 von 11° (Tab. 4; 2: 5.2°<sup>10b</sup>). Die beiden Benzolringe A und C sind gegen den Phenylenring B um 47.0° bzw. 48.6° in gleicher Richtung geneigt (2: 42° und 62°<sup>10</sup>). Dadurch ergibt sich eine helicale Konformation (Abb. 2B).

Als absolute Konfiguration erscheint beim Vergleich mit Helicenen, deren absolute Konfiguration geklärt ist, für das (+)-Enantiomere die Plus-Helix wahrscheinlich.

Verbindungen vom Typ des Triphenylenicens **1**<sup>13</sup>) stehen damit als gut synthetisierbare, niedermolekulare, starre helicale Gerüste nach Funktionalisierung für Enantiomerentrennungen und für helical-chirale Induktionen zur Verfügung.

Tab. 1. Experimentell ermittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **1**

A1 – A2	1.392(3)	B2 – B3	1.378(3)	C3 – C4	1.382(3)
A2 – A3	1.389(3)	B3 – B4	1.374(3)	C4 – C5	1.379(3)
A3 – A4	1.381(3)	B4 – B5	1.382(3)	C5 – C6	1.392(3)
A4 – A5	1.376(3)	B5 – B6	1.394(3)	C1 – C6	1.390(3)
A5 – A6	1.392(3)	B1 – B6	1.425(2)	C6 – D	1.503(3)
A1 – A6	1.397(2)	B6 – C2	1.491(2)	D – E	1.581(3)
A6 – B1	1.495(2)	C1 – C2	1.394(2)	E – A2	1.502(3)
B1 – B2	1.393(2)	C2 – C3	1.390(3)		
A1 – A2 – A3	117.7(2)	C5 – C6 – C1	117.9(2)		
A2 – A3 – A4	120.8(2)	C6 – C1 – C2	121.1(2)		
A3 – A4 – A5	120.1(2)	C6 – D – E	109.7(2)		
A4 – A5 – A6	120.3(2)	A2 – E – D	110.2(2)		
A5 – A6 – A1	118.0(2)	A1 – A6 – B1	121.9(1)		
A6 – A1 – A2	121.1(2)	A5 – A6 – B1	119.0(2)		
B1 – B2 – B3	122.3(2)	A6 – B1 – B2	119.9(1)		
B2 – B3 – B4	119.8(2)	A6 – B1 – B6	121.9(1)		
B3 – B4 – B5	119.5(2)	B1 – B6 – C2	122.2(1)		
B4 – B5 – B6	122.1(2)	B5 – B6 – C2	119.3(1)		
B5 – B6 – B1	118.3(2)	B6 – C2 – C1	121.7(1)		
B6 – B1 – B2	117.9(2)	B6 – C2 – C3	119.4(1)		
C1 – C2 – C3	117.9(2)	C1 – C6 – D	119.5(2)		
C2 – C3 – C4	120.6(2)	C5 – C6 – D	121.3(2)		
C3 – C4 – C5	119.9(2)	A1 – A2 – E	119.8(2)		
C4 – C5 – C6	120.7(2)	A3 – A2 – E	121.2(2)		

Tab. 2. Einige kurze intramolekulare Abstände (Å) in **1**

A1 ... C1	2.579(2)	HA1 ... C1	2.53(2)
A1 ... C2	2.923(2)	HA1 ... C2	2.59(2)
A1 ... C6	3.019(3)	HA1 ... C3	3.13(2)
A1 ... B6	3.103(2)	HA1 ... C6	2.80(2)
A1 ... D	3.215(3)	HC1 ... A1	2.54(2)
C1 ... A2	3.016(3)	HC1 ... A2	2.80(2)
C1 ... A6	2.951(2)	HC1 ... A5	3.19(2)
C1 ... B1	3.116(2)	HC1 ... A6	2.62(2)
C1 ... E	3.204(3)		
A6 ... C2	3.019(2)		
A2 ... C6	3.017(2)		
A5 ... B2	3.023(3)		
B5 ... C3	3.036(3)		

Tab. 3. Einige Interplanarwinkel in **1**

Ebene 1	Ebene 2	Winkel (°)
A1, A2, A3, A4, A5, A6	B1, B2, B3, B4, B5, B6	47.0
A1, A2, A3, A4, A5, A6	C1, C2, C3, C4, C5, C6	7.0
B1, B2, B3, B4, B5, B6	C1, C2, C3, C4, C5, C6	48.6
A2, A3, A5, A6	A1, A2, A6	13.0
A2, A3, A5, A6	A3, A4, A5	5.5
A1, A2, A3, A4	A1, A4, A5, A6	10.5
C2, C3, C5, C6	C1, C2, C6	12.7
C2, C3, C5, C6	C3, C4, C5	5.6
C1, C2, C3, C4	C1, C4, C5, C6	10.5

Tab. 4. Torsionswinkel (°) in **1**

A1 - A2 - E - D	76.2(2)	C5 - C6 - D - E	-89.3(2)
A3 - A2 - E - D	90.0(2)	C6 - D - E - A2	-65.2(2)
A4 - A3 - A2 - E	163.5(2)	C1 - C6 - D - E	77.0(2)
A6 - A1 - A2 - E	-152.6(2)	A1 - A2 - A3 - A4	-3.4(3)
A4 - A5 - A6 - B1	-163.7(2)	A2 - A3 - A4 - A5	-6.7(3)
A5 - A6 - B1 - B2	-47.1(2)	A3 - A4 - A5 - A6	6.1(3)
A5 - A6 - B1 - B6	126.8(2)	A4 - A5 - A6 - A1	4.6(3)
A1 - A6 - B1 - B2	145.0(2)	A5 - A6 - A1 - A2	-15.1(2)
A1 - A6 - B1 - B6	-41.0(2)	A6 - A1 - A2 - A3	14.5(3)
A6 - B1 - B2 - B3	174.3(2)	B1 - B2 - B3 - B4	-0.3(3)
A6 - B1 - B6 - B5	-174.0(2)	B2 - B3 - B4 - B5	0.3(3)
A6 - B1 - B6 - C2	11.0(2)	B3 - B4 - B5 - B6	-0.1(3)
B4 - B5 - B6 - C2	175.1(2)	B4 - B5 - B6 - B1	0.0(3)
B5 - B6 - C2 - C3	-50.5(2)	B5 - B6 - B1 - B2	0.0(2)
B5 - B6 - C2 - C1	141.0(2)	B6 - B1 - B2 - B3	-0.1(3)
B1 - B6 - C2 - C1	-44.1(2)	C1 - C2 - C3 - C4	3.1(3)
B1 - B6 - C2 - C3	124.5(2)	C2 - C3 - C4 - C5	7.0(3)
B6 - C2 - C3 - C4	-165.9(2)	C3 - C4 - C5 - C6	-6.2(3)
B6 - C2 - C1 - C6	154.5(2)	C4 - C5 - C6 - C1	-4.5(3)
C2 - C1 - C6 - D	-152.0(2)	C5 - C6 - C1 - C2	14.9(3)
C4 - C5 - C6 - D	162.1(2)	C6 - C1 - C2 - C3	-14.2(2)

Für finanzielle Unterstützung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* – dem B. M. L. auch für ein Stipendium zu Dank verpflichtet ist.

## Experimenteller Teil

a) *Enantiomerentrennung* zu (+)- und (-)-*Benzo[2.2]metacyclophan* (1): Zur semipräparativen Flüssigkeits-Chromatographie (LC) dienten 90 g mikrokristalline, in Ethanol gequollene Triacetylcellulose<sup>14)</sup> (Teilchengröße 0.03–0.06 mm) in einer Glassäule (Durchmesser 2.5 cm, Länge 30 cm, 22°C). Die übrige Ausrüstung wurde wie beschrieben<sup>15)</sup> verwendet. Die Elution mit Ethanol/Wasser (96:4) bei ca. 2 bar ergab einen Fluß von ca. 5 ml/min. Fünfzehnmal wurde eine gesättigte Lösung von (±)-1<sup>6)</sup> in Ethanol eingespritzt. Nach ca. 200 ml Eluens erschien jeweils (-)-1, nach ca. 280 ml (+)-1, wobei nahezu eine Basislinien-Trennung erreicht wurde. Nach Auffangen und Eindampfen von Fraktionen verblieben je 20 mg (+)-1,  $[\alpha]_{365}^{20} = +2750 \pm 110$ , und (-)-1,  $[\alpha]_{365}^{20} = -3210 \pm 135 \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  (2.1 g/l, Aceton). Schmp. nach Waschen mit Ethanol: (+)-1: 158–160°C, (-)-1: 159.5–161°C. Die chemische Reinheit wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt, die enantiomere Reinheit einer aus Ethanol umkristallisierten Probe von (-)-1,  $[\alpha]_{365}^{20} = -3260 \pm 220 \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  (1.7 g/l, Ethanol/Wasser 96:4), zu praktisch 100% ermittelt. Dieser Wert ergab sich mit Hilfe eines neu entwickelten Verfahrens<sup>8)</sup> durch nochmalige, diesmal analytische LC mit Ethanol/Wasser (96:4) als Eluens. Hierbei wurden 0.26 mg (-)-1 (an Triacetylcellulose) sowie 0.17 mg (-)-1 (an Kieselgel) chromatographiert; die beiden dabei erhaltenen Steigungen in den  $\alpha(A)$ -Diagrammen<sup>8)</sup> stimmten praktisch miteinander überein.

b) *Racemisierungskinetik*: Jeweils 2-ml-Proben der Lösungen von 1.91 bzw. 2.20 mg (+)- bzw. (-)-1 in 10 ml Mesitylen wurden in ein Ölbad von 100, 110 und 120°C ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) getaucht und eine bestimmte Zeit auf dieser Temp. gehalten. Der Racemisierungsvorgang wurde durch Abschrecken mit einer Eis/Natriumchlorid-Mischung eingefroren. Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte bei Raumtemp. und  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . – CD (Dioxan, 22°C): (-)-1:  $\lambda_{\text{max}} = 297.5 \text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = -21.53 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), 280 (-16.80), 246 (+79.28), 226.5 (-93.5); (+)-1:  $\lambda_{\text{max}} = 297 \text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = +20.70 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), 280 (+16.82), 246 (-79.46), 228 (+89.28).

Tab. 5. Zur Kinetik der Racemisierung von 1

(-)-1:				
$T [^\circ\text{C}]$	$k_{\text{rac}} [\text{s}^{-1}]$	$t_{1/2} [\text{min}]$	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]	$E_a$ [kJ/mol] <sup>a)</sup>
100	$2.4 \cdot 10^{-5}$	243.4	125.2	
110	$6.6 \cdot 10^{-5}$	87.0	125.4	128.6
120	$1.9 \cdot 10^{-4}$	30.5	125.3	
(+) -1:				
100	$2.2 \cdot 10^{-5}$	264.7	125.4	
110	$6.7 \cdot 10^{-5}$	85.7	125.3	128.5
120	$1.8 \cdot 10^{-4}$	32.0	125.5	

a)  $\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger$ ;  $\Delta S^\ddagger = 0$ .

c) *Röntgenstrukturanalyse*: Die Verbindung **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$  Molekülen in der Elementarzelle (Größe des vermessenen Kristalls:  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ). Aus 34 Reflexen hoher Ordnung ( $\sin \Theta/\lambda > 0.51 \text{ \AA}^{-1}$ ), die auf einem Diffraktometer gemessen wurden, ermittelten wir die Gitterkonstanten mit folgenden Werten:  $a = 13.593(3)$ ,  $b = 13.867(3)$ ,  $c = 7.337(2) \text{ \AA}$ ;  $D_c = 1.23 \text{ Mg/m}^3$ . Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED-Siemens, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $2\Theta$ - $\omega$ -Abtastung) wurden bis zu einem Bereich von  $\sin \Theta/\lambda = 0.664 \text{ \AA}^{-1}$  die Intensitäten von 1938 unabhängigen Reflexen gemessen. Davon wurden 378 Reflexe als unbeobachtet angesehen ( $F_o^2/[F_c^2] < 5$ ). Die Lorentz- und Polarisationskorrektur haben wir vorgenommen. Absorptionseffekte wurden vernachlässigt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte durch Direkte Methoden mit Hilfe des Programmes MULTAN<sup>16</sup>. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden chemisch sinnvoll berechnet. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und isotropen für die H-Atome ergab einen endgültigen  $R$ -Wert von 0.039 (ohne nicht beobachtete Reflexe) bzw. 0.045 (mit nicht beobachteten Reflexen). Von den unbeobachteten Reflexen wurden 171 Reflexe ( $|F_c| \geq kF_o$ ) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 6 aufgeführt. Die Streufaktoren stammen aus den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>17</sup>. Sämtliche Rechnungen wurden im Rechenzentrum (IBM 370-168) der Universität Heidelberg durchgeführt<sup>18</sup>.

Tab. 6. Atomkoordinaten von **1**. Der Multiplikationsfaktor für die C-Atome ist  $10^4$  und für die H-Atome  $10^3$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
A1	4313(1)	6897(1)	4172(2)	D	3347(2)	5038(2)	2263(3)
A2	3459(1)	6798(1)	3140(3)	E	3442(2)	6111(2)	1557(3)
A3	2597(2)	7189(2)	3835(3)	HA1	492(1)	667(1)	367(2)
A4	2581(2)	7615(2)	5536(3)	HA3	197(2)	709(1)	315(3)
A5	3396(1)	7569(1)	6645(3)	HA4	195(2)	788(2)	597(3)
A6	4271(1)	7175(1)	6000(2)	HA5	334(1)	778(1)	792(3)
B1	5048(1)	6890(1)	7338(2)	HB2	502(1)	815(1)	869(2)
B2	5314(1)	7522(1)	8730(3)	HB3	613(1)	772(1)	1113(3)
B3	5963(1)	7266(1)	10090(3)	HB4	682(2)	615(1)	1109(3)
B4	6368(1)	6359(1)	10102(3)	HB5	640(1)	505(1)	872(3)
B5	6121(1)	5712(1)	8743(3)	HC1	378(1)	535(1)	574(2)
B6	5469(1)	5949(1)	7347(2)	HC3	676(1)	496(1)	546(3)
C1	4366(1)	5104(1)	5095(3)	HC4	653(1)	408(1)	271(3)
C2	5297(1)	5246(1)	5844(2)	HC5	497(2)	415(1)	128(3)
C3	6099(1)	4845(1)	4944(3)	HD1	270(2)	502(2)	300(3)
C4	5974(2)	4362(1)	3312(3)	HD2	325(2)	460(2)	118(3)
C5	5068(2)	4364(1)	2468(3)	HE1	285(2)	624(1)	76(3)
C6	4252(1)	4768(1)	3323(3)	HE2	407(2)	614(1)	81(3)

1) VII. Mitteil.: M. Witte und F. Vögtle, Chem. Ber. **115**, 2533 (1982).

2) A. Nordheim, M. L. Pardue, E. M. Lafer, A. Möller, B. V. Sieller und A. Rich, Nature (London) **294**, 417 (1981).

3) B. S. Green und M. Knossow, Science **214**, 795 (1981).

4) E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 3550 (1980); M. Witte und F. Vögtle, ebenda **115**, 1363 (1982).

5) Vgl. z. B. H. Brunner, Kontakte (Merck) **1981/3**; siehe auch W. Bartmann und E. Winterfeldt, Stereoselective Synthesis of Natural Products, Workshop Conferences Hoechst, Vol. 7, Excerpta Medica, Amsterdam-Oxford 1979.

6) E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 1125 (1980).

7) Vgl. G. Becher und A. Mannschreck, Chem. Ber. **114**, 2365 (1981); M. Mintas, A. Mannschreck und L. Klasinc, Tetrahedron **37**, 867 (1981), und dort zitierte Arbeiten.

8) A. Mannschreck, A. Eiglsperger und G. Stühler, Chem. Ber. **115**, 1568 (1982).

- <sup>9)</sup> Übersicht: R. H. Martin, *Angew. Chem.* **86**, 727 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 649 (1974).
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> S. Aikawa, Y. Maruyama, Y. Ohashi und Y. Sasada, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 2901 (1978). – <sup>10b)</sup> G. M. Brown und H. A. Levy, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 785 (1979).
- <sup>11)</sup> A. W. Hanson und M. Röhrli, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2032 (1972).
- <sup>12)</sup> Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 754 (1977).
- <sup>13)</sup> Entsprechende heterocyclische Vertreter dieser Verbindungsgruppe dürften noch einfacher, auch in sauer und basisch substituierter Form, zugänglich sein.
- <sup>14)</sup> G. Hesse und R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996, und frühere Arbeiten.
- <sup>15)</sup> H. Häkli, M. Mintas und A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **112**, 2028 (1979).
- <sup>16)</sup> J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 231 (1973).
- <sup>17)</sup> *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Birmingham, Kynoch Press 1974.
- <sup>18)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50211, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[119/82]