

Über einige Neben- und Folgeprodukte der Dichlorketen-Herstellung aus α,α -Dichloracetylchlorid

Henning Hopf^{*a}, Reiner Stamm^a und Peter G. Jones^b

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 5. Dezember 1990

Key Words: Dichlorketene, oligomers / Heterocumulenes / Tetrachloroallene, dimer / Octachloro-1,2-bis(methylene)cyclobutane, X-ray structural analysis

Alkynes and Cumulenes, XXIII¹⁾. — On Some Byproducts of the Dichlorketene Preparation from α,α -Dichloroacetyl Chloride

When α,α -dichloroacetyl chloride (**1**) is dehydrochlorinated with triethylamine in refluxing ether, two oligomers are obtained: 1-dichloroacetoxy-1-dichloromethyl-2,2-dichloroethylene (**3**) and octachloro-1,2-bis(methylene)cyclobutane (**4**). The

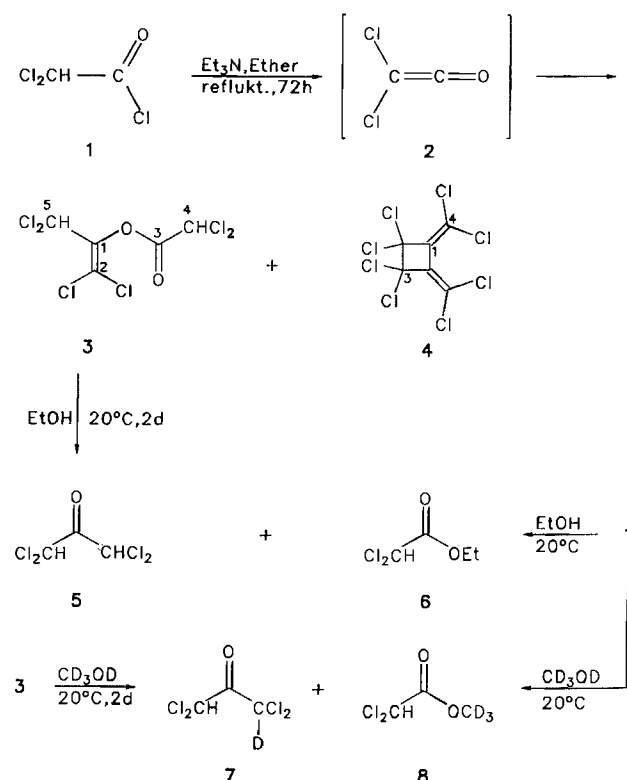
mechanisms of formation of these tri- and tetrameric products of **1** and dichlorketene (**2**), respectively, are discussed, and an X-ray structural analysis of **4** is reported.

Halogenierte Ketene, und unter ihnen besonders Dichlorketen (**2**)^{2–4)}, sind wertvolle, hochreaktive Synthese-Intermediate, die an zahlreiche Doppel- und Dreifachbindungssysteme addiert worden sind⁵⁾. Als Methode zur Herstellung höchst unterschiedlich substituierter und funktionalisierter Cyclobutanon-Derivate ist diese [2 + 2]-Cycloaddition konkurrenzlos und zählt heute zum festen Repertoire der präparativen Organischen Chemie^{6,7)}. Zu den Cycloadditionspartnern von **2** zählen auch Allene⁸⁾, wenngleich kumulierte Diene auch nicht annähernd so häufig wie konjugierte verwendet worden sind^{4,7)}.

Da uns im Laufe der letzten Jahre die Darstellung zahlreicher neuartiger Allenkohlenwasserstoffe, aber auch die von funktionalisierten Allenen gelungen ist⁹⁾, haben wir uns für das Verhalten dieser Substanzen gegenüber Halogenketenen zu interessieren begonnen und gleich zu Beginn dieser Untersuchungen die Beobachtung gemacht, daß **2** als Prototyp dieser Substanzklasse in Abwesenheit eines Additionspartners tri- und tetramere Reaktionsprodukte liefert. Obwohl über die Bildung von Nebenprodukten bei der Dichlorketen-Herstellung durch Dehydrohalogenierung von α,α -Dichloracetylchlorid (**1**) mit Triethylamin bereits mehrfach in der Literatur berichtet wurde (s.u. Abschnitt Reaktionsmechanismus), sind bisher weder die Strukturen dieser Produkte zweifelsfrei gesichert, noch existieren einheitliche mechanistische Vorstellungen über ihre Bildung. Die vorliegende Arbeit schließt diese Lücke und trägt damit ebenso zum besseren Verständnis des Oligomerisierungsverhaltens kumulierter Bindungssysteme bei wie zwei jüngst erschienene Untersuchungen über die Trimerisierung von Diketenen¹⁰⁾ und die Penta- und Hexamersierung von Allen (Propadien)¹¹⁾.

Die Oligomerisierungsprodukte von Dichlorketen (**2**)

Die Standardmethode zur Erzeugung von **2** besteht im Rückflußkochen von **1** in Ether in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Triethylamin^{2–4,11)}. Nach drei Tagen liefert diese Dehydrohalogenierungsreaktion ein braunes Öl,



aus dem sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel eine ölige (26%) und eine kristalline Fraktion (4%) abtrennen lassen. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials geht als „Polymer“ verloren – vermutlich einer der Gründe, weshalb die Ausbeuten in Cycloadditionen mit **2** gelegentlich zu wünschen übrig lassen⁹. Bei dem öligen Reaktionsprodukt handelt es sich um 1-Dichloracetoxy-1-dichlormethyl-2,2-dichlorethen (**3**).

Das ¹H-Kernresonanzspektrum dieses Trimerisierungsprodukts (s.u.) von **1** weist zwei scharfe Singulets bei $\delta = 6.83$ (1H, 4-H) und 6.19 (1H, 5-H) auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum geben sich diese Wasserstoffatome tragenden Kohlenstoffatome C-4 und C-5 als Dubletts zu erkennen ($\delta = 64.3$ bzw. 63.2); die anderen Kohlenstoffatom-Signale werden als Singulets registriert (C-3: 159.8, C-1: 139.8, C-2: 121.2). Das Schwingungsspektrum wird von einem intensiven Maximum bei 1802 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$] dominiert, die CC-Doppelbindung erzeugt eine Bande mittlerer Intensität bei 1626 cm^{-1} . Die vollständigen IR- und weitere spektroskopische und analytische Daten findet man im Experimentaltel.

Auf chemischem Wege wurde die Struktur von **3** durch die folgenden Experimente gesichert. Die Ethanololyse des Enolesters **3** liefert 1,1,3,3-Tetrachloraceton (**5**) und Dichloroessigsäure-ethylester (**6**), der selbstverständlich auch bei der Behandlung von **1** mit Ethanol gebildet wird. Analog geht **3** beim Auflösen in [D₄]Methanol im Laufe von zwei Tagen in Deuterio-1,1,3,3-tetrachloraceton (**7**) und Dichloroessigsäure-trideuteriomethylester (**8**) über, der sich „authen-

tisch“ durch Reaktion von **1** mit [D₄]Methanol erhalten läßt. Die die Strukturen von **5**–**8** belegenden NMR-spektroskopischen Daten findet man im Versuchsteil.

Daß es sich bei dem festen Reaktionsprodukt um Octachlor-1,2-bis(methylen)cyclobutan (**4**) handeln muß, deutet sich bereits aufgrund seiner Kernresonanzspektren (keine Signale im ¹H-, drei Singulets bei $\delta = 132.7$, 127.4 und 89.3 im ¹³C-NMR-Spektrum) und des Massenspektrums ($m/z = 356$, C₆Cl₈) an. Auch war dieser Chlorkohlenstoff in mindestens einem Falle als Nebenprodukt der Dichlorketen-Herstellung aus **1** erhalten worden¹¹. Verbindung **4** ist als Dimer von Perchlorallen seit langem bekannt¹² und immer wieder Gegenstand struktureller Untersuchungen gewesen¹³, unter denen jedoch überraschenderweise^{13c} die Röntgenstrukturanalyse fehlt. Um letzte Zweifel am Strukturvorschlag **4** auszuräumen und wegen der Bedeutung dieser Substanz als Referenzverbindung der Cyclobutanchemie⁷ haben wir die Molekülstruktur von **4** röntgenographisch bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **4**

Die Röntgenstrukturanalyse von **4** (Abb. 1) bestätigt die erwartete Konnektivität. Das Molekül besitzt kristallographische zweizählige Symmetrie. Der Ring ist nahezu planar (mittlere Abweichung $< 2\text{ pm}$, mit Methylenkohlenstoffatomen 3 pm).

Zur weiteren Diskussion ist der Vergleich mit der Struktur des verwandten Moleküls (*Z,Z*)-1,2-Bis(cyanmethylen)cyclobutan interessant¹⁴. Entsprechende (nicht librationskorrigierte) Werte werden in eckigen Klammern angegeben.

Die Perchlorierung führt zu einigen bemerkenswerten Verzerrungen. Die C3–C3ⁱ-Einfachbindung ist auf 160.1 pm [$156.0(6)\text{ pm}$], die C2–C3-Bindung ($\text{sp}^2\text{-sp}^3$) auf 152.4 pm [$149.2(5)$, $149.9(4)\text{ pm}$] gedehnt. In Einklang hiermit hat Allen gezeigt¹⁵, daß CC-Einfachbindungen in Cyclobutan-Derivaten durch Persubstitution um etwa 25–30 pm länger werden. Die C(sp^2)–C(sp^3)-Einfachbindungslänge C2–C2ⁱ (147.4 pm) ist jedoch etwas kürzer als im Vergleichsmolekül [148.7 pm]. Die C=C-Bindungslänge C1–C2 = 133.2 pm [$133.5(5)$, $134.3(5)\text{ pm}$] ist als normal zu betrachten.

Der exocyclische Winkel C1=C2–C2ⁱ ist auf 140.3° [$138.1(3)^\circ$] aufgeweitet, wohl durch ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen Chloratomen der exocyclischen CCl₂-Gruppen [vgl. gegenseitig (*Z*)-ständige Cyangruppen], die aus der Ringebene gedrängt werden (C1ⁱ um 7, C1ⁱⁱ um 20 pm). Abb. 2 zeigt das Packungsbild. Der kür-

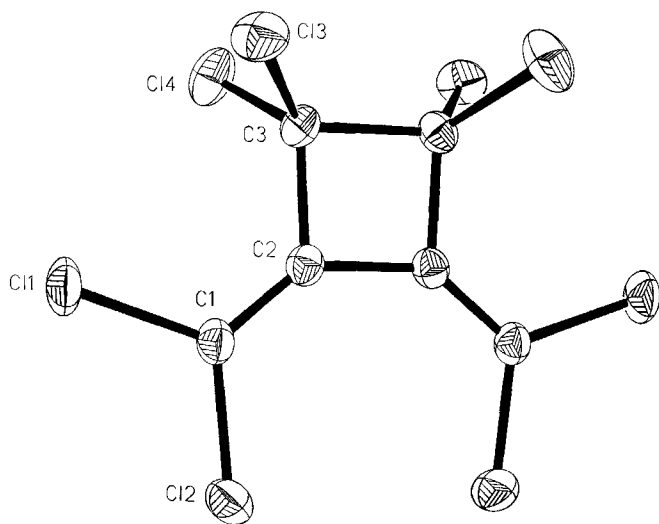


Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **4** im Kristall. Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert

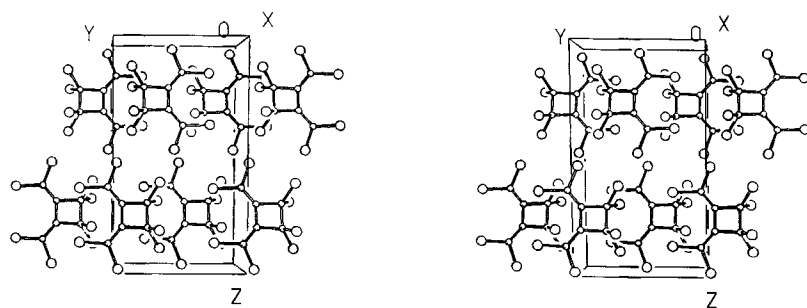


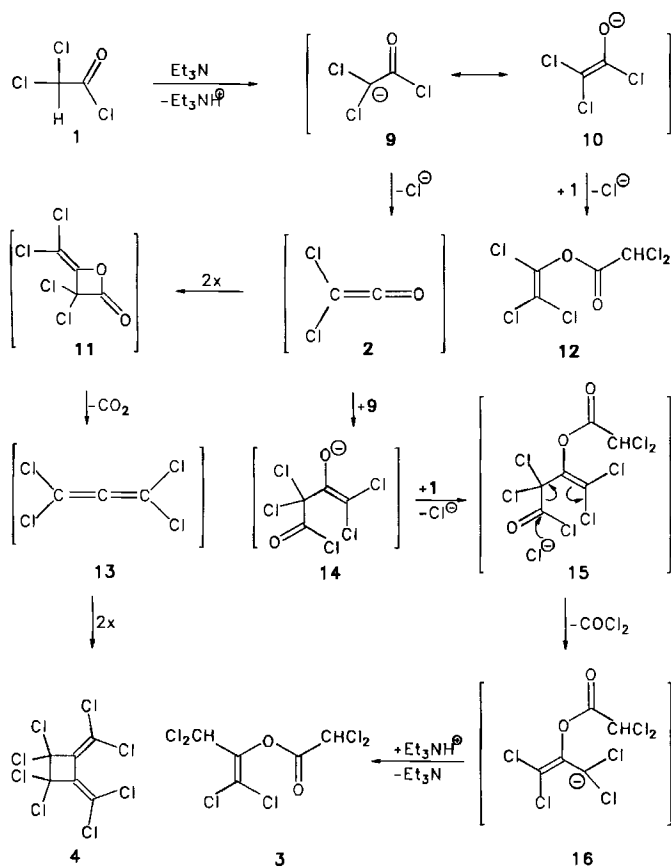
Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm von Verbindung **4**, mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse

zeste intermolekulare Cl...Cl-Abstand beträgt 339 pm für Cl4...Cl1 (0.5 - x, 0.5 - y, 1 - z; vgl. intramolekular Cl2...Cl2' 330 pm).

Überlegungen zum Mechanismus der Tri- und Tetramerisierung von Dichlorketen (2)

Die in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Befunde und die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Bildung von Nebenprodukten bei der Dichlorketen-Herstellung aus α,α -Dichloracetylchlorid (1) lassen sich zu einem einheitlichen mechanistischen Schema zusammenfügen (Schema 1).

Schema 1. Bildungsmechanismen der Oligomerisierungsprodukte 3 und 4



Danach beginnt die Dehydrochlorierung von 1 mit der Abspaltung seines Protons durch das Triethylamin. Das resultierende Anion kann entweder im Sinne einer *O*-Acylierung mit überschüssigem 1 zum Dichloressigsäure-trichlorvinylester 12 weiterreagieren. Diese Substanz wurde bereits in der 60er Jahren von Lavanish als Nebenprodukt der Dichlorketen-Synthese isoliert und charakterisiert¹⁶⁾. Durch Chlorid-Verlust wird andererseits das gewünschte 2 erhalten. Für dessen Folgereaktionen (in Abwesenheit eines zugesetzten Abfangpartners) spielt offenkundig seine Stationärkonzentration und die Menge des zur Verfügung stehenden 1 eine entscheidende Rolle. Durch Addition von 9 an das zentrale Kohlenstoffatom von Dichlorketen (2) entsteht

das Enolat 14, das sich in Analogie zur Reaktion von 10 mit 1 mit eben diesem Reagens zu 15 umsetzt. Die im Reaktionsgemisch reichlich vorhandenen Chlorid-Ionen spalten durch nucleophilen Angriff aus 15 Phosgen ab, und das resultierende Tetrachlorallyl-Anion 16 wird im Schlußschritt durch die Triethylammonium-Ionen zu 3 protoniert. Reagiert 2 statt mit einem Carbanion mit sich selbst, so bildet sich Tetrachlordiketen (11), das unter den Versuchsbedingungen sofort zu Tetrachlorallen (13) decarboxyliert. Daß Chlorsubstitution diesen Prozeß begünstigt, wird einerseits durch sein Ausbleiben im Falle der Stammsubstanz Diketen, andererseits durch den vergleichsweise leicht induzierbaren Kohlendioxidverlust von Dichlor- β -lactonen belegt¹⁷⁾. Auf die rasche Dimerisierung von 13 zu 4 war bereits hingewiesen worden^{11,12)}.

Daß es im Verlauf der Dichlorketen-Herstellung aus 1 zu ausgeprägter „Polymerenbildung“ kommt – gemeint ist wohl eher die Bildung schwer flüchtiger und zersetzlicher Produkte – überrascht nach den hier präsentierten mechanistischen Vorstellungen nicht, da die Polymer-bildenden Prozesse von mehreren der in Schema 1 aufgeführten Intermediate und reaktiven Zwischenverbindungen ihren Ausgang nehmen können. So verfügen sowohl 3 als auch 12 noch über reaktionsfähige Dichlormethylgruppen, die sich an Substitutionsreaktionen beteiligen könnten. Gleichfalls denkbar ist die Reaktion von 10 und/oder 14 mit überschüssigem 2.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. T. Brady (University of North Texas, Denton) für Literaturhinweise, Herrn Prof. Dr. L. Ernst für Kernresonanzspektren, den Herren Dr. H.-M. Schiebel und Dr. L. Witte für Massenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Siehe Teil XXII dieser Serie^{1b)}.

Dehydrohalogenierung von α,α -Dichloracetylchlorid (1): Zu einer siedenden Lösung von 2.1 g (21 mmol) Triethylamin in 80 ml Diethylether wird eine Lösung von 3.0 g (21 mmol) 1 in 25 ml Ether gegeben und die Reaktionsmischung 30 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird ein braunes Öl erhalten, das säulenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2) in zwei Fraktionen zerlegt wird.

Fraktion 1: 0.521 g (25.5%) 3, gelbes Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3024 cm^{-1} (w), 1802 (s), 1626 (m), 1285 (m), 1262 (m), 1228 (m), 1203 (s), 1116 (s), 985 (s), 815 (m), 733 (s), 675 (s). – ^1H - und ^{13}C -NMR: Siehe Hauptteil. – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 216 nm (3.99), 308 (2.37). – MS (70 eV): m/z (%) = 310 (1), 308 (6), 306 (7), 280 (4), 278 (6), 273 (10), 271 (16), 269 (10), 132 (8), 130 (9), 87 (10), 85 (64), 83 (100).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$ (305.82) Ber. C 19.54 H 0.65 Cl 69.38
Gef. C 19.55 H 0.66 Cl 69.43
Ber. 305.8157 Gef. 305.8156 (MS)

Fraktion 2: 64 mg (3.6%) 4, farbl. Nadeln, die sich durch Sublimation (50°C, 0.2 Torr) reinigen lassen. Die Substanz stimmt in allen spektroskopischen und analytischen Daten mit den Literaturangaben überein^{12,13)}.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 4: Kristalldaten: C_6Cl_8 , $M_r = 355.7$, monoklin, $C2/c$, $a = 996.7(2)$, $b = 804.0(2)$, $c = 1439.0(4)$ pm, $\beta = 99.43(2)^\circ$, $V = 1.1376$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 2.077$ mg m⁻³, $F(000) = 688$, $\lambda(Mo-K\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 1.95$ mm⁻¹, $T = -95^\circ C$.

Datensammlung und -verfeinerung: Ein großer (einige mm Kantenlänge), farblos, tafelförmiger Kristall wurde durch Verdampfung einer Lösung von **4** in *n*-Octan gewonnen und mit einer Klinge geschnitten. Ein unregelmäßiges Bruchstück etwa $1.2 \times 0.6 \times 0.6$ mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Mit monochromatisierter $Mo-K\alpha$ -Strahlung wurden bis $2\Theta_{max} = 55^\circ$ 1534 Intensitäten gemessen, von denen 1312 unabhängig waren ($R_{int} = 0.026$) und 1244 [$F > 4\sigma(F)$] für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2Θ -Bereich von $20-23^\circ$ verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels Ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.75–0.89).

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert 0.024, $wR = 0.031$ verfeinert. Das Gewichtsschema war $w = \sigma^{-2}(F)$. 64 Parameter, $S = 3.6$, max. $\Delta/\sigma = 0.001$, max. $\Delta\rho = 0.34 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. Endgültige Atomkoordinaten sind in Tab. 1, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 zusammengestellt. Die Libration wurde unter Annahme eines starren Körpers berücksichtigt ($R_{lib} = 0.087$)⁽¹⁸⁾.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [pm²] für Verbindung **4**

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	3241.5(4)	4719.1(6)	5286.8(3)	325(1)
Cl(2)	4354.4(5)	7526.7(5)	6368.6(3)	320(1)
Cl(3)	5339.7(5)	1547.6(5)	6101.9(3)	311(1)
Cl(4)	2903.2(4)	1650.9(6)	6926.5(5)	364(2)
C(1)	4141(2)	5421(2)	6330(1)	229(5)
C(2)	4620(2)	4369(2)	7017(1)	200(5)
C(3)	4557(2)	2480(2)	6984(1)	215(5)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **4**. Librationskorrigierte Bindungslängen sind ohne Standardabweichung angegeben [Symmetrioperator (i): $1 - x, y, 1.5 - z$]

Cl(1)–C(1)	171.3 (2)	Cl(1)–C(2)	170.6 (2)	171.0
Cl(3)–C(3)	176.3 (2)	Cl(4)–C(3)	176.7 (2)	177.2
C(1)–C(2)	132.9 (2)	C(2)–C(3)	152.0 (2)	152.4
C(2)–C(2i)	147.1 (3)	C(3)–C(3i)	159.8 (3)	160.1
Cl(1)–C(1)–Cl(2)	113.6(1)	Cl(1)–C(1)–C(2)	121.0(1)	
Cl(2)–C(1)–C(2)	125.4(1)	C(1)–C(2)–C(3)	127.2(1)	
C(1)–C(2)–C(2i)	140.3(1)	C(3)–C(2)–C(2i)	92.4(1)	
Cl(3)–C(3)–Cl(4)	109.0(1)	Cl(3)–C(3)–C(2)	115.2(1)	
Cl(4)–C(3)–C(2)	114.3(1)	Cl(3)–C(3)–C(3i)	115.2(1)	
Cl(4)–C(3)–C(3i)	114.4(2)	C(2)–C(3)–C(3i)	87.6(1)	

Alkoholyse von 1-Dichloracetoxy-1-dichlormethyl-2,2-dichlorethen (3). — a) **Ethanololyse:** Eine Probe von ca. 50 mg (0.16 mmol) **3** wurde in 5 ml Ethanol gelöst und die Reaktionsmischung nach 2 d bei Raumtemperatur ohne weitere Aufarbeitung durch GC/MS-Kopp-

lung (Säule: SE-54) analysiert. Außer dem Lösungsmittel zeigte das Gaschromatogramm zwei Peaks (relative Retentionszeiten 1:3.5) mit $m/z = 198$ (1,1,3,3-Tetrachloraceton, **5**) und 164 (α,α -Dichlor-essigsäure-ethylester, **6**). Das Massenspektrum des durch Ethanololyse ($20^\circ C$, Reaktionsdauer wenige Minuten) von **1** gewonnenen authentischen Esters **6** war mit dem Massenspektrum des aus **1** erhaltenen Esters deckungsgleich.

b) **Methanololyse:** In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 50 mg (0.16 mmol) **3** mit 0.2 ml $[D_4]$ Methanol versetzt. Nach wenigen Minuten bei $20^\circ C$ waren die Signale des Ausgangsmaterials verschwunden und zwei neue Singulets bei $\delta = 5.86$ und 5.74 entstanden, die **7** und **8** zugeordnet werden. — ^{13}C -NMR von **7**: $\delta = 196.3$ (s, C-2), 74.7 (s, C-1), 74.4 (d, C-3). — ^{13}C -NMR von **8**: $\delta = 165.0$ (s, C-1), 64.8 (d, C-2), 48.6 (s, CD_3), deckungsgleich mit den Signalen einer durch Reaktion ($20^\circ C$, 10 min) von **1** mit $[D_4]$ -Methanol erhaltenen authentischen Probe von **8**.

CAS-Registry-Nummern

1: 79-36-7 / 2: 4591-28-0 / 3: 89364-00-1 / 4: 1680-65-5 / 5: 632-21-3 / 6: 535-15-9 / 7: 131656-35-4 / 8: 131636-92-5

- 1) ^{1a)} Teil XXII: H. Hopf, O. Kretschmer, L. Ernst, L. Witte, *Chem. Ber.* **124** (1991) 875. — ^{1b)} Teil XXI, H. Hopf, O. Kretschmer, L. Ernst, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1169.
- 2) H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain, E. J. Gaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5257.
- 3) L. Ghosez, R. Montaigne, P. Mollet, *Tetrahedron Lett.* (1966) 135.
- 4) W. T. Brady, H. G. Lidell, W. L. Vaughn, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 626.
- 5) Übersicht: W. T. Brady, *Synthesis* **1971**, 415; vgl. auch L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel; H. Vanlierde; P. Mollet, *Tetrahedron* **27** (1971) 615.
- 6) L.-F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 229, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- 7) D. Seebach in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Bd. IV/4, S. 174ff, Stuttgart 1971.
- 8) H. Hopf in *The Chemistry of the Allenes* (S. R. Landor, Hrgs.), S. 551ff, Academic Press, London 1982. H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, S. 291ff, Wiley Interscience, New York 1984.
- 9) H. Hopf, E. Naujoks, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 609, und dort zit. Lit.
- 10) I. Ernest, H. Fritz, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 203.
- 11) G. Ashworth, D. Berry, D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 2995.
- 12) ^{12a)} A. Roedig, B. Heinrich, *Chem. Ber.* **100** (1967) 3716, und dort zit. Lit. — ^{12b)} F. Boberg, H. Khalaf, *Liebigs Ann. Chem.* **741** (1970) 153. — ^{12c)} C. Korhummel, M. Hanack, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2187.
- 13) ^{13a)} M. Hashimoto, K. Mano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 706. — ^{13b)} G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1276. — ^{13c)} K. Mano, *J. Mahn. Res.* **26** (1977) 393.
- 14) D. J. Pasto, N.-Z. Huang, S. H. Yang, C. W. Eigenbrot, R. D. Barreto, T. P. Fehlner, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5056.
- 15) F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **40** (1984) 64.
- 16) J. M. Lavanish, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6003; vgl. auch W. T. Brady, R. Roe, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1977.
- 17) W. T. Brady, A. D. Patel, *Synthesis* **1972**, 565.
- 18) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55061, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[405/90]