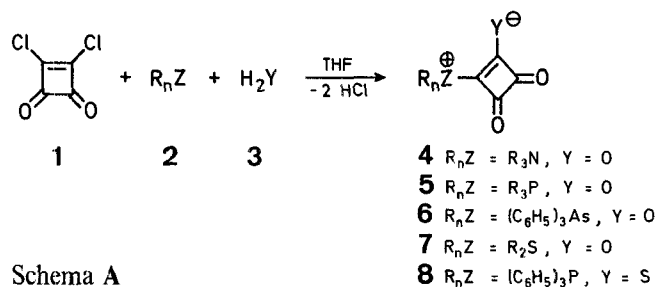


Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen; 6. Mitteilung. Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Betainen aus vinylogenen Dicarbonsäure-dichloriden. Neuartige Phosphor-, Arsen- und Schwefel-Betaine der Quadratsäure¹

Arthur H. SCHMIDT*, Amokrane AIMÈNE², Monika HOCH³

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11–15, D-6200 Wiesbaden, Bundesrepublik Deutschland

Vor kurzem berichteten wir¹ über ein Verfahren zur Synthese neuartiger Stickstoff-Betaine der Quadratsäure. Die Stickstoff-Betaine **4** entstehen in einer Dreikomponentenreaktion beim Versetzen des Quadratsäure-dichlorids (**1**) mit einem tertiären Amin (**2**; $n = 3$, $Z = N$) und Wasser (**3**, $Y = O$). Die Umsetzung vinyloger Dicarbonsäure-dichloride fünf- und sechsgliedriger Ringsysteme durch Einwirkung von tertiären Aminen und Wasser in Stickstoff-Betaine, die zu **4** strukturanalog sind, ist schon länger bekannt^{4,5}.



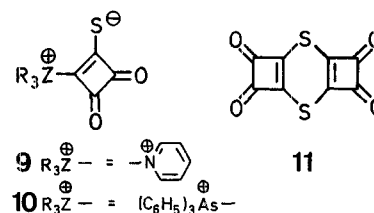
Schema A

Durch Variation der Reaktionskomponenten **2** und **3** läßt sich dieses Verfahren zur Herstellung von Phosphor-Betainen **5**, dem Arsen-Betain **6**, von Schwefel-Betainen **7** und dem Thio-Betain **8** ausweiten (Schema A).

Läßt man zu einer gekühlten Lösung von Quadratsäure-dichlorid (**1**) in Tetrahydrofuran eine Lösung äquimolarer Mengen eines tertiären Phosphans (**2**; $n = 3$, $Z = P$) und Wasser (**3**; $Y = O$) in Tetrahydrofuran tropfen, so erhält man in guten Ausbeuten die gelben, kristallinen Phosphor-Betaine **5a–f**. In gleicher Weise ist das Arsen-Betain **6** durch Umsetzung von **1** mit Triphenylarsan (**2**; $R = C_6H_5$, $n = 3$, $Z = As$) und Wasser (**3**; $Y = O$) zugänglich. Zur Herstellung der Schwefel-Betaine **7a–d** ist eine veränderte Arbeitsweise erforderlich. Hierzu wird Quadratsäure-dichlorid (**1**) mit der äquimolaren Menge Wasser in Tetrahydrofuran 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand⁷ in Acetanhydrid mit der äquimolaren Menge eines Dialkylsulfides (**2**; $n = 2$, $Z = S$) zu den Schwefel-Betainen **7a–d**, die in mäßiger bis guter Ausbeute anfallen, umgesetzt.

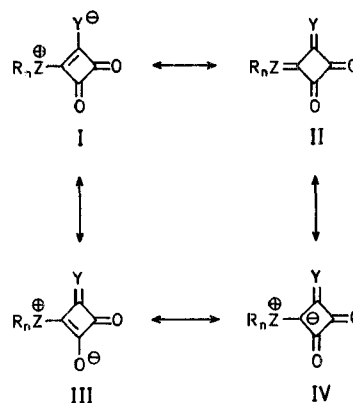
Die Herstellung des Thiobetains **8** gelingt durch Sättigen einer Lösung von Quadratsäure-dichlorid (**1**) in absolutem Benzol mit trockenem Schwefelwasserstoff und anschließender Zugabe einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan (**2**; $R = C_6H_5$, $n = 3$, $Z = P$) in Benzol. Bereits nach kurzer Zeit setzt die Ausfällung von **8** in Form rosaroter Kristalle ein. In der analogen Dreikomponentenreaktion zwischen **1**, Pyridin und Schwefelwasserstoff erhielten wir anstelle des entsprechenden Thiobetains **9** das Dithiin **11**⁸ sowie in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen weitere *N,S*-

haltige Quadratsäure-Derivate⁹. Ähnlich ergibt die Verwendung von Triphenylarsan nicht das Thiobetain **10**, sondern in einer Ausbeute von 81 % ausschließlich **11**.



Die Struktur der Betaine **5–8** ist aufgrund ihrer Mikroanalysen, I.R.-Spektren sowie durch F.D.-Massenspektren repräsentativer Vertreter gesichert. Das F.D.-Massenspektrum von **5a** liefert bei $m/e = 359$ mit sehr geringer Intensität ($\sim 2\%$) die Masselinie von $[M + H]^+$. Charakteristische Massenspektren treten weiterhin auf bei $m/e = 330$ (43 %, $[M - CO]^+$); 302 (14 %, $[M - 2CO]^+$); 278 (16 %); 263 (25 %; $[C_6H_5)_3P + H]^+$); 262 (100 %; $[C_6H_5)_3P]^+$); 212 (37 %); 131 (28 %); 83 (12 %). Ähnlich wie bei **5a** tritt auch im F.D.-Massenspektrum von **5c** die Masselinie von $[M + H]^+$ mit einer relativen Intensität von $\sim 2\%$ auf. Das Zerfallsmuster entspricht weitgehend dem von **5a**. Im Gegensatz zu den Phosphor-Sauerstoff-Betainen **5** erscheint im F.D.-Massenspektrum des Schwefel-Sauerstoff-Betaines **7a** die Masselinie des Moleküls $m/e = 158$ als Basis-signal. Gleiches gilt für das F.D.-Massenspektrum des Thiobetains **8**, in dem die Masselinie des Moleküls $m/e = 374$ als Basis-signal beobachtet wird. Für den Zerfall ist die sukzessive Abspaltung von CO charakteristisch, was zum Auftreten der Massenspektren bei $m/e = 346$ (13 %) und 318 (28 %) Anlaß gibt. Daneben zeichnet sich ein weiterer Zerfallsweg ab, der durch die Abspaltung von CS eingeleitet wird und zu einer Masselinie $m/e = 330$ (14 %) führt.

Die Verbindungen **5–8** können durch folgenden Satz mesomerer Grenzformeln (I–IV) beschrieben werden, die auf eine weitgehende Ladungsdelokalisierung rückschließen lassen.



Hiermit in Einklang erwiesen sich die Betaine **5–8** als äußerst reaktionsträge. So gelingt es beispielsweise nicht, **5–8** zu alkylieren (CH_3I) oder zu acylieren (CH_3COBr). Beim Erhitzen von **5a** in überschüssigem Phenylisocyanat unter Rückfluß findet ebenfalls keine Reaktion statt. Aus dem Ausbleiben einer Wittig-Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen (CH_3-CHO ; CCl_3-CHO ; C_6H_5-CHO) ist zu schließen, daß den beiden Grenzformeln **II** und **IV** („Ylen-Form und Ylid-Form“) kein großes Gewicht bei der Beschreibung der Verbindungen **5–8** zukommt.

Zur weiteren Strukturabsicherung der Betaine **5–8** wurden mehrere Vertreter mit Hydrazinen zur Reaktion gebracht. Übereinstimmend mit obigen Ausführungen findet in allen Fällen nur eine Monokondensation unter Erhaltung des Vierringes statt. Dies beweist, daß die Reaktion von **8** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin an der Carbonyl-Gruppe in 3-Position des Vierringes stattfindet, und daß das Strukturele-

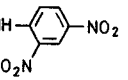
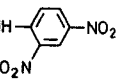
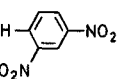
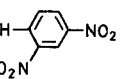
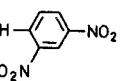
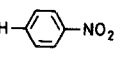
Tabelle 1. Hergestellte 1-(2-Hydroxy-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-triaryl-phosphonium-Betaine (**5a–f**), 1-(2-Hydroxy-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-triphenyl-arsonium-Betain (**6**) und 1-(2-Hydroxy-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-dialkylsulfonium-Betaine (**7a–d**)

Pro- dukt	R_nZ^+	Ausbeute [%]	F [°C] (Solvens)	Summen- formel ^a	I. R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	³¹ P-N. M. R. (CDCl ₃ /H ₃ PO _{4ext}) δ [ppm]
5a	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ —	85–96	268–270° (Zers.) (AcOH)	C ₂₂ H ₁₅ O ₃ P (358.3)	1770, 1755, 1660–1600	+ 7.75
5b	(4-H ₃ C—C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ —	86–91	229–231° (Zers.) (C ₂ H ₅ OH)	C ₂₅ H ₂₁ O ₃ P (400.4)	1770, 1755, 1680–1550	+ 6.86
5c	(4-H ₃ CO—C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ —	42–58	194–196° (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ /Ether)	C ₂₅ H ₂₁ O ₆ P (448.4)	1765, 1750, 1650, 1620, 1590	+ 5.73
5d	(4-Cl—C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ —	85	236–237° (Zers.) (AcOH)	C ₂₂ H ₁₂ Cl ₃ O ₃ P (461.7)	1765, 1750, 1680–1590	+ 7.23
5e	(3-Cl—C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ —	56	199–201° (Zers.) (C ₂ H ₅ OH)	C ₂₂ H ₁₂ Cl ₃ O ₃ P (461.7)	1770, 1755, 1680–1590	+ 6.94 ^b
5f	(4-F—C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ —	57	208–210° (Zers.) (C ₂ H ₅ OH)	C ₂₂ H ₁₂ F ₃ O ₃ P (412.3)	1770, 1755, 1650, 1620, 1585	+ 6.46
6	(C ₆ H ₅) ₃ As ⁺ —	71	256–258° (Zers.) (C ₂ H ₅ OH)	C ₂₂ H ₁₅ AsO ₃ (402.3)	1765, 1745, 1680–1500	—
7a	(H ₃ C) ₂ S ⁺ —	68	157–159° (Zers.) (Ac ₂ O)	C ₆ H ₆ O ₃ S (158.2)	1775, 1740, 1660, 1640	—
7b	(C ₂ H ₅) ₂ S ⁺ —	78	149–151° (Ac ₂ O)	C ₈ H ₁₀ O ₃ S (186.2)	1775, 1740, 1660, 1630	—
7c	(n-C ₃ H ₇) ₂ S ⁺ —	25	79–81° (Ac ₂ O)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ S (214.3)	1775, 1745, 1655, 1625	—
7d	 —	74	162–164° (Ac ₂ O)	C ₈ H ₈ O ₃ S (184.2)	1770, 1740, 1655, 1630	—

^a Die Mikroanalysen der neuen Verbindungen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein:

C, ± 0.26; H, ± 0.25; Cl, ± 0.24; P, ± 0.34; S, ± 0.28.

^b Solvens CDCl₃/CH₃CN (3 : 1).**Tabelle 2.** Hergestellte Hydrazone **12a–h** ausgehend von den Betainen **5a**, **6**, **7a**, **b**, **d** und **8**

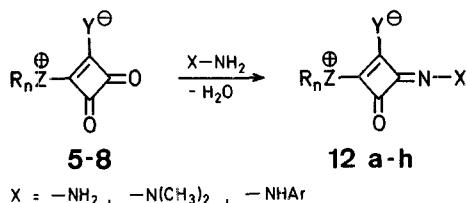
Pro- dukt	R_nZ^+	Y	X	Ausbeute [%]	F [°C] (Zers.) (Solvens)	Summenformel ^a	I. R. (KBr) ν [cm ⁻¹]
12a	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ —	O	—NH ₂	52	228–234° (C ₂ H ₅ OH/Ether)	C ₂₂ H ₁₇ N ₂ O ₂ P (372.3)	1750 ^b , 1690, 1650–1590
12b	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ —	O	—N(CH ₃) ₂	72	238–240° (C ₂ H ₅ OH)	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ O ₂ P (400.4)	1730 ^c , 1710, 1620
12c	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ —	O	—NH— 	52	268–270° (Dioxan/H ₂ O)	C ₂₈ H ₁₉ N ₄ O ₆ P (538.4)	1755 ^b , 1640, 1610, 1585
12d	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ —	S	—NH— 	45	250–252° ^d	C ₂₈ H ₁₉ N ₄ O ₅ PS (554.5)	1725 ^c , 1640, 1610, 1580
12e	(C ₆ H ₅) ₃ As ⁺ —	O	—NH— 	65	251° (Dioxan/H ₂ O)	C ₂₈ H ₁₉ AsN ₄ O ₆ (582.3)	1750 ^c , 1640, 1610, 1590
12f	(H ₃ C) ₂ S ⁺ —	O	—NH— 	88	221–223° ^{e,f}	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₆ S (338.3)	1760 ^b , 1635, 1605, 1585
12g	(C ₂ H ₅) ₂ S ⁺ —	O	—NH— 	83	204–206° (AcOH)	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₆ S (366.4)	1760 ^b , 1640, 1610, 1585
12h	 —	O	—NH— 	76	208–210° (AcOH)	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (319.3)	1760 ^c , 1635, 1590

^a Die Mikroanalysen der neuen Verbindungen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein:

C, ± 0.30; H, ± 0.25; N, ± 0.24; P, ± 0.28; S, ± 0.19.

^b Bande mit mittlerer Intensität.^c Bande mit geringer Intensität.^d Ausgekocht mit Ethanol.^e Bande mit hoher Intensität; (1750–1690 breit).^f Ausgekocht mit Eisessig.

ment $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{S}^\ominus$ infolge Bindungsdelokalisierung nicht für eine Kondensationsreaktion zur Verfügung steht. Entsprechendes kann für strukturanaloge Betaine in Anspruch genommen werden, so daß die Reaktion der Betaine **5–8** mit Hydrazinen durchweg zu den Kondensationsprodukten **12** führt (Tabelle 2). Ein gleichartiges Reaktionsverhalten wurde bereits bei Quadrainen¹⁰ sowie bei den Stickstoff-Betainen **4**¹ beobachtet.



Schema B

1-(2-Hydroxy-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-triarylphosphonium-Betaine (5a–f); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Quadratsäuredichlorid (**1**; 2.26 g, 15 mmol) wird in Tetrahydrofuran (20 ml) eingetragen und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren läßt man hierzu die Lösung eines Triarylphosphans (15 mmol) und drei Tropfen Wasser in Tetrahydrofuran (30 ml) im Verlauf von 20 min zutropfen. Nach beendeter Vereinigung der Lösungen wird zum Rückfluß erhitzt und im Verlauf von 2 h noch fünf mal mit zwei Tropfen Wasser versetzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung fällt das Betain **5a** kristallin aus. Die Reaktionslösung der Betaine **5b–f** wird zunächst eingengt; nach Abkühlen fallen sodann die Betaine ebenfalls kristallin aus. Die Betaine werden abgesaugt, mit Ether gewaschen und umkristallisiert (Solvens siehe Tabelle 1).

1-(2-Hydroxy-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-triphenylarsonium-Betain (6): Verbindung **6** wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für **5a–f** unter Verwendung von Triphenylarsan anstelle eines Triarylphosphans erhalten (Tabelle 1).

1-(2-Hydroxy-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-dialkylsulfonium-Betaine (7a–7d); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Quadratsäuredichlorid (**1**; 2.26 g, 15 mmol) wird in Tetrahydrofuran (30 ml) gelöst und die Lösung mit Wasser (5 Tropfen; ~ 15 mmol) versetzt. Es wird 20 min unter gelindem Rückfluß erhitzt und sodann das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt bis das zurückbleibende bräunliche Öl erstarrt. Der braune Feststoff (1.00 g) wird in Acetanhydrid (10 ml) gelöst und die Lösung eines Dialkylsulfides (7.5 mmol) in Acetanhydrid (5 ml) unter Rühren hinzugegeben. Nach wenigen min setzt die Ausfällung eines gelben Niederschlages ein. Es wird noch 30 min gerührt, auf 0°C abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Es wird mit Ether nachgewaschen und sodann aus Acetanhydrid umkristallisiert (Tabelle 1).

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift ist zur Herstellung von **7c** die Anwesenheit einer äquimolaren Menge Triethylamin als Hilfsbase erforderlich. Demzufolge wird zu einer Lösung des braunen Feststoffes (1.00 g) in Acetanhydrid (10 ml) eine Lösung von Di-*n*-propylsulfid (0.90 g, 7.5 mmol) in Acetanhydrid (5 ml) und anschließend Triethylamin (0.76 g, 7.5 mmol) hinzugegeben. Bei der Zugabe des Triethylamins findet eine deutliche Erwärmung der Reaktionsmischung statt. Nach 30 min wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird sodann am Rotationsverdampfer weitgehend eingengt. Beim Abkühlen auf –15°C und Anreiben mit einem Glasstab kristallisiert **7c** aus.

1-(2-Mercapto-3,4-dioxo-cyclobutenyl)-triphenylphosphonium-Betain (8):

In eine Lösung von Quadratsäuredichlorid (**1**; 2.00 g, 13 mmol) in absolutem Benzol (50 ml) wird unter Rühren bei 7°C 2 min lang trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Unter stetem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird sodann eine Lösung von Triphenylphosphan (3.47 g, 13 mmol) in absolutem Benzol (30 ml) im Verlauf von 10 min hinzugegeben. Unter Kühlung wird weiterhin Schwefel-

wasserstoff eingeleitet. Der bereits nach 15 min ausfallende rötlich-gelbe Niederschlag färbt sich allmählich rosarot. Nach 3 h wird das Produkt abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Rosarote Kristalle. Ausbeute: 2.3 g (47%). F. 225–227°C (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}$ ber. C 70.58 H 4.04 P 8.27 S 8.56
(374.4) gef. 70.51 4.03 8.03 8.39

I. R. (KBr): $\nu = 1590, 1625, 1725, 1770 \text{ cm}^{-1}$.

³¹P-N.M.R. (CDCl_3 /15% H_3PO_4 ext.): $\delta = +7.95 \text{ ppm}$.

4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8), 3(6)-diene (11):

Die Reaktion wird in gleicher Weise durchgeführt wie die Herstellung von **8**. Einsatzmengen: 2.00 g (13 mmol) Quadratsäure-dichlorid und 4.06 g (13 mmol) Triphenylarsan. Der nach 30 min ausfallende Niederschlag ist gelb und feinkristallin. Nach dreistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird die Reaktion abgebrochen; das nunmehr orange Produkt wird abgenutscht, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Orangerote Kristalle; Ausbeute: 1.2 g (81%); F: 174°C (Zers.); Lit.⁸ F: 165°C (Zers.).

$\text{C}_8\text{O}_4\text{S}_2$ ber. C 42.86 S 28.60
(224.2) gef. 43.13 28.81

I. R. (KBr): $\nu = 1820, 1660$ (breit), 1610, 1460, 1160, 1050, 780 cm^{-1} .

1-[3-Hydrazono-2-hydroxy-4-oxo-cyclobutenyl]-triphenylphosphonium-Betain (12a):

Das Betain **5a** (2.00 g, 5.6 mmol) wird mit Hydrazinhydrat (30 ml) versetzt und die Suspension 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag von gelb nach weiß zu beobachten. Nach Absaugen eines Rückstandes wird die Hydrazinhydrat-Phase mit Ether versetzt. Es fällt ein beiges Produkt aus, das abgenutscht und mit Ether ausgewaschen wird. Zur Reinigung wird in Ethanol gelöst und mit Ether ausgefällt (Tabelle 2).

1-[3-Dimethylhydrazono-2-hydroxy-4-oxo-cyclobutenyl]-triphenylphosphonium-Betain (12b):

Das Betain **5a** (1.00 g, 2.8 mmol) wird mit *N,N*-Dimethylhydrazin (20 ml) versetzt und die Lösung 3 h am Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung geht dabei von gelb nach grün über. Beim Abkühlen auf 0°C fällt ein Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Ether gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus Ethanol liegen weiße Kristalle vor (Tabelle 2).

Hydrazono-Betaine 12c–12e durch Umsetzung der Betaine 5a, 6, 8 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin; allgemeine Arbeitsvorschrift:

2,4-Dinitrophenylhydrazin (0.79 g, 4 mmol) wird in Ethanol (10 ml) eingetragen und konz. Schwefelsäure (2 ml) hinzugefügt. Hierzu läßt man die Lösung eines der Betaine **5a, 6, 8** (2 mmol) in Ethanol / konz. Schwefelsäure (10/1; 10 ml) zutropfen. Es setzt sofort die Ausfällung eines Hydrazons **12** ein. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert bzw. ausgekocht (Tabelle 2).

Hydrazono-Betaine 12f–h; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Arylhydrazin (4 mmol) wird in konz. Schwefelsäure (5 ml) eingetragen und langsam mit Wasser (50 ml) versetzt. Sodann fügt man die heiße Lösung eines Betains **7a, b, d** (2 mmol) hinzu, wobei sofort die Ausfällung eines Hydrazono-Betains **12** einsetzt. Nach beendeter Ausfällung wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert bzw. ausgekocht (Tabelle 2).

A. Aimène dankt der Carl-Duisberg-Gesellschaft, Köln, für die Gewährung eines Stipendiums. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. H. Ringsdorf, Universität Mainz, für die Genehmigung zur Aufnahme von N.M.R.- und Massenspektren sowie Herrn Prof. Dr. H.-R. Schulten, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, für die Aufnahme von Massenspektren. Ferner danken wir den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, für großzügige Chemikalienspenden.

* Korrespondenz-Adresse

- ¹ 5. Mitteilung: A. H. Schmidt, A. Aimène, M. Schneider, *Synthese* **1984**, 436.
- ² A. Aimène, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1983.
- ³ M. Hoch, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1984.
- ⁴ V. D. Simonov, L. N. Chernova, S. G. Akhmerova, Y. B. Yasman, *Zh. Org. Khim.* **16**, 2313 (1980); *C. A.* **94**, 139272 (1981).
- ⁵ (a) F. Ullmann, M. Ettisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 259 (1921).
(b) P. Truitt, F. Mahon, O. Platas, R. L. Hall, T. El Eris, *J. Org. Chem.* **25**, 962 (1960).
- ⁶ (a) H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **89**, 275 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 268 (1977).
(b) A. H. Schmidt, A. Aimène, *Chem.-Ztg.* **107**, 299 (1983).
- ⁷ Der Rückstand, ein beiger Feststoff, erwies sich als Quadratsäuremonochlorid, das von uns auf diese Weise äußerst einfach und in vorzüglicher Ausbeute zugänglich gemacht werden konnte. Über die Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen des Quadratsäuremonochlorids siehe Lit.³; Publikation in Vorbereitung.
- ⁸ G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel, R. Matusch, *Chem. Ber.* **112**, 990 (1979).
- ⁹ A. Aimène, unveröffentlichte Versuche.
- ¹⁰ A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsck, W. Schuckmann, *Angew. Chem.* **87**, 879 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 823 (1975).