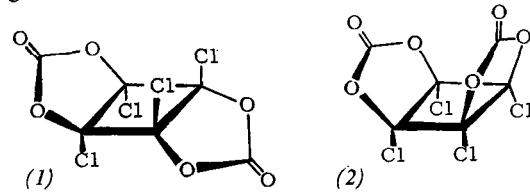


## Derivate des tetrameren Kohlenmonoxids<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Dieter Scharf und Helmut Seidler<sup>[\*]</sup>

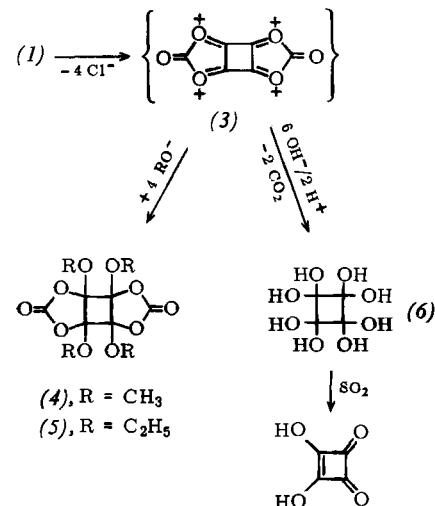
Dichlorvinylencarbonat<sup>[1]</sup> dimerisiert bei der Bestrahlung konzentrierter Lösungen in Aceton mit Licht der Wellenlänge  $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ <sup>[2]</sup> zu den stereoisomeren 2+2-Cycloaddukten (1) und (2). Beide Produkte haben die Zusammensetzung  $C_6O_6Cl_4$ <sup>[3]</sup> und werden im Verhältnis 3:1 gebildet.



In Cyclohexan als Lösungsmittel findet man das gleiche Verhältnis, die Quantenausbeute ist jedoch in Aceton um den Faktor 5 größer, so daß eine Triplet-Sensibilisierung wahrscheinlich ist. Die Bevorzugung des „anti“-Isomeren im Reaktionsprodukt ist damit in Einklang<sup>[4]</sup>.

(1) kristallisiert aus den Bestrahlungsansätzen direkt aus, (2) muß aus den angereicherten Fraktionen durch fraktionierende Kristallisation isoliert werden.

Verbindung (1) ist thermisch überraschend stabil. Längeres Erhitzen der Schmelze unter Rückfluß ( $K_p = 200^\circ\text{C}$ ) ergibt keine merkliche Veränderung. Die Hydrolyse mit Aceton/Wasser führt quantitativ zum Octahydroxycyclobutan (6)<sup>[5]</sup>, das mit dem Produkt aus der Oxidation der Quadratsäure mit Salpetersäure<sup>[6]</sup> identisch ist<sup>[7]</sup>.



Die Verbindung (6) läßt sich durch Reduktion mit  $\text{SO}_2$  nach<sup>[6]</sup> wieder in Quadratsäure überführen.

Die Alkoholyse von (1) mit Methanol oder Äthanol, ebenfalls unter  $S_N1$ -Bedingungen, führt sehr schnell unter Austausch aller vier Cl-Atome gegen OR-Gruppen zu den Verbindungen (4) und (5), ohne daß partielle Substitutionsprodukte nachgewiesen werden können.

(4):  $C_{10}H_{12}O_{10}$ <sup>[3]</sup>,  $F_p = 200^\circ\text{C}$  ([Aceton]), IR-CO-Frequenz:  $1830 \text{ cm}^{-1}$ , NMR<sup>[8]</sup> ( $[D_6]$ -Aceton): Singulett bei  $\tau = 6.28$ .

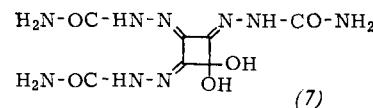
(5):  $C_{14}H_{20}O_{10}$ <sup>[3]</sup>,  $F_p = 128^\circ\text{C}$  (Äthanol), IR-CO-Frequenz:  $1810, 1855 \text{ (Schulter) cm}^{-1}$ , NMR<sup>[8]</sup> ( $[D_6]$ -Aceton): Quartett bei  $\tau = 6.0$  (2 H), Triplett bei  $\tau = 8.65$  (3 H),  $J = 6 \text{ Hz}$ .

Überraschenderweise werden unter diesen Bedingungen die Carbonatreste nicht angegriffen, obwohl die alkoholischen Lösungen stark sauer reagieren<sup>[9]</sup>. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes ist die Existenz eines Kations (3) als Zwischenstufe anzunehmen, das durch die nucleophilen OR-Gruppen abgefangen wird.

Bei der Verwendung eines Methanol/Äthanol-Gemisches (1:1) bilden sich neben (4) zwei gemischte Substitutionsprodukte. Die Verbindung (5) ist in dem Produktgemisch nicht enthalten.

Kochen von (4) oder (5) mit verdünnter Salzsäure führt ebenfalls zu Octahydroxycyclobutan (6).

Die Verbindungen (1), (2), (4), (5) und (6) ergeben mit Semicarbazid-hydrochlorid ein orangefarbenes Semicarbazin, dem wir aufgrund der Zusammensetzung  $C_7H_{11}O_5N_9$  (MW = 301.23) und IR-spektroskopischer Daten (OH- und NH-Valenzschwingungen bei 3000 bis  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{CO} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ ) die Struktur eines Cyclobutantetron-trissemicarbazin-monohydrates (7) zuschreiben.



Die Substanz läßt sich aus Eisessig umkristallisieren und erweist sich dünnenschichtchromatographisch<sup>[10]</sup> als einheitlich. Vor Erreichen des Schmelzpunktes verpufft sie.

### Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (1) und (2):

70 g Dichlorvinylencarbonat in 50 ml wasserfreiem Aceton werden bei Raumtemperatur 7 Tage bestrahlt<sup>[2]</sup>. In dieser Zeit lassen sich insgesamt 8.6 g (1) abfiltrieren. Die Mutterlauge wird ohne Erhitzen eingeeengt, wobei weiteres (1) ausfällt, dessen Menge durch Ausfrieren noch vermehrt werden kann. Die Mutterlauge wird im Hochvakuum destilliert, wobei etwa 50 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden ( $K_p = 20$  bis  $30^\circ\text{C}/3.5 \text{ Torr}$ ). Schließlich gehen 6 g eines Öls über ( $K_p = 110^\circ\text{C}/3.5 \text{ Torr}$ ), das in der Vorlage erstarrt und zu etwa 80% aus (2) besteht. Durch fraktionierende Kristallisation aus Petroläther (80 bis  $100^\circ\text{C}$ ), in dem (1) schwerer löslich ist als (2), läßt sich (2) in kristalliner Form gewinnen. (1):  $F_p = 157^\circ\text{C}$ , (2):  $F_p = 97^\circ\text{C}$ ; IR-Absorption:  $\nu_{CO}$ : 1840 und  $1870 \text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 7. September 1970 [Z 280]

[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf, Dipl.-Chem. Helmut Seidler  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlt-Straße 1

[\*\*] Die Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

[1] H.-D. Scharf, W. Droste u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968); H.-D. Scharf, M. Feilen u. W. Pinske, Chem. Ber., im Druck.

[2] Tauchapparatur aus Pyrexglas. Lichtquelle: HPK 125 W (Philips).

[3] Für die angegebenen Summenformeln existieren entsprechende Elementaranalysen.

[4] H.-D. Scharf, Fortschr. chem. Forschung 11, 216 (1969).

[5] Hydrolyse bei  $80^\circ\text{C}$ ,  $F_p = 146^\circ\text{C}$  (Zers.) (Aceton/Wasser),

[6]:  $F_p = 140^\circ\text{C}$ .

[6] R. West, H. Y. Niu u. M. Ito, J. Amer. chem. Soc. 85, 2584 (1963).

[7] OH-Protonensignal im NMR-Spektrum ( $[D_5]$ -Pyridin):  $\tau = 4.02$ . Die OH-Protonen des all-cis-Tetrahydroxycyclobutans [W. Hartmann u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967)] liegen im gleichen Lösungsmittel bei  $\tau = 4.15$ .

[8] Varian-T-60 NMR-Spektrometer, TMS als Standard.

[9] Erfahrungsgemäß solvolysieren Monocarbonate dieses Typs unter diesen Bedingungen leicht. Siehe [1].

[10]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -G/Eisessig.

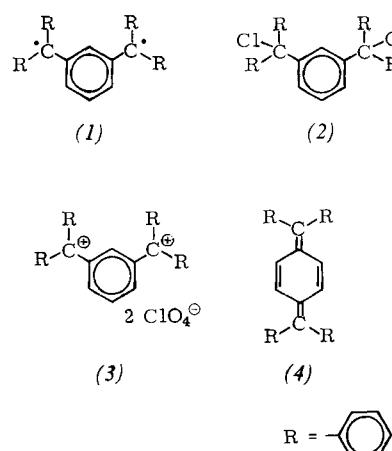
## Das Biradikal von Schlenk. – Ein Molekül mit Triplet-Grundzustand

Von Gerd Kothe, Karl-Heinz Denkel und Wolfgang Sümmermann<sup>[\*]</sup>

Moleküle, die in MO-Näherung im energetisch tiefsten Zustand zwei entartete, einfach besetzte, oberste Einelektronenorbitale besitzen, haben im allgemeinen einen Triplet-Grundzustand, der um die Fermi-Korrelationsenergie

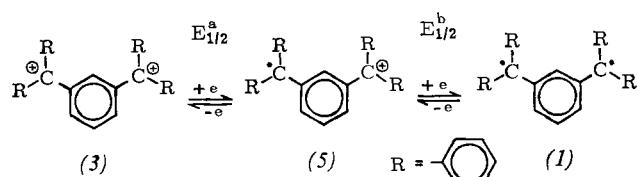
stabiler ist als der entsprechende Singulett-Term. Im HMO-Modell kann man Kriterien für die Entartung dieser Niveaus angeben. Man unterscheidet zwischen symmetriebedingter und topologisch bedingter Entartung<sup>[1]</sup>. Moleküle der ersten Gruppe müssen eine drei- oder höherzählige Symmetriearchse besitzen. Dabei besteht die Möglichkeit, daß sie durch geometrische Verformung in einen energetisch stabileren Singulettzustand niedrigerer Symmetrie übergehen (Jahn-Teller-Effekt). Für einige Moleküle mit Symmetrieeentartung wurde ein Triplett-Grundzustand experimentell nachgewiesen<sup>[2-4]</sup>.

Moleküle mit topologischer Entartung können niedrige Symmetrie besitzen. Für alternierende aromatische Kohlenwasserstoffe wurde in der HMO-Näherung eine einfache Beziehung zur Bestimmung des topologischen Entartungsgrades abgeleitet<sup>[5]</sup>. Danach besitzt der Kohlenwasserstoff (1) zwei nichtbindende HMOs, die im Grundzustand nur mit zwei Elektronen besetzt sind. Für (1) erwartet man deshalb aufgrund der Voraussage der HMO-Theorie einen Triplett-Grundzustand.



Schlenk und Brauns erhielten bei der Enthalogenierung von (2) ein farbloses Produkt, dessen Elementaranalyse mit der Summenformel von (1) verträglich ist. Die Untersuchungen ergaben, daß (1) zu einem Polymeren assoziiert<sup>[6]</sup>. Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen von Reitz und Weissman weisen ebenfalls auf eine Assoziation von (1) hin<sup>[7]</sup>.

Wir haben versucht, die monomere Verbindung (1) durch polarographische Reduktion von (3) an einer rotierenden Platinenelektrode zu erzeugen.



Das Polarogramm zeigt eine einzige breite Reduktionsstufe<sup>[8]</sup>. Der Grenzstrom dieser Stufe entspricht einem Übergang von zwei Elektronen. Coulombmetrische Messungen führen zum gleichen Ergebnis. Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode wurde nachgewiesen, daß der Grenzstrom diffusionskontrolliert ist. Vorgelagerte Gleichgewichte beeinflussen deshalb die Elektrodenreaktion nicht. Im cyclischen Voltammogramm an einer stationären Elektrode findet man gleichgroße kathodische und anodische Spitzenströme. Daraus folgt, daß die nachgelagerte Assoziation von (1) langsam verläuft und die Elektrodenreaktion nicht stört. Die logarithmische Analyse der breiten Reduktionsstufe unter Verwendung eines Rechenprogramms<sup>[9]</sup> ergibt zwei nahe beieinander liegende Einelektronenübergänge mit gleichem Diffusionsgrenzstrom. Die Differenz der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^a$  und  $E_{1/2}^b$  beträgt 70 mV. Sie ist ein Maß für die elektro-

statische Abstoßungsenergie der beiden Elektronen im obersten besetzten MO von (1)<sup>[10]</sup>. Beim Kohlenwasserstoff (4), der einen Singulett-Grundzustand besitzt und zu (1) isomer ist, beträgt die Potentialdifferenz 200 mV<sup>[8]</sup>. Der Unterschied der Potentialdifferenzen wird verständlich, wenn man annimmt, daß (1) einen Triplett-Grundzustand besitzt. Im Triplettzustand nämlich führt die Elektronenkorrelation im Vergleich zum Singulett zu einer Verringerung der Abstoßungsenergie.

Zum Nachweis des Triplett-Grundzustandes von (1) wurden ESR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Um eine vollständige Assoziation von (1) zu vermeiden, haben wir eine toluolische Lösung von (2) kurze Zeit mit Ag-Pulver enthalogeniert. Anschließend wurde die Lösung filtriert, auf 80 °C erwärmt und dann rasch auf -180 °C abgekühlt. Das ESR-Spektrum der glasartig erstarrten toluolischen Lösung zeigt neben einem intensiven Monoradikalübergang bei 3250 G mehrere Linien mit  $\Delta m = 1$ ,

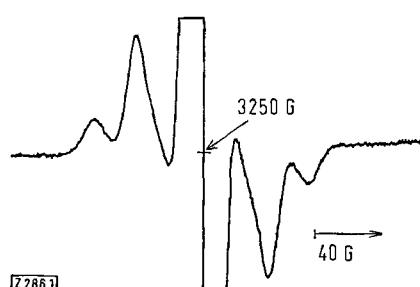


Abb. 1 ESR-Spektrum von *m*-Phenylen-bis(diphenylmethyl) (1) in glasartig erstarrtem Toluol bei ca. -180 °C. Resonanzfeldstärke des freien Elektrons  $H_0 = 3251$  G.

die für Triplettmoleküle charakteristisch sind (Abb. 1). Das Tripletspektrum ordnen wir dem monomeren Kohlenwasserstoff (1) zu. Die aus den Linien mit  $\Delta m = 1$  ermittelten Nullfeld-Aufspaltungsparameter<sup>[11]</sup> haben folgende Werte:  $|D| = 0.0079$  cm<sup>-1</sup>,  $|E| \leq 0.0005$  cm<sup>-1</sup>. Die Resonanzfeldstärke des äußerst schwachen Überganges mit  $\Delta m = 2$  konnte nicht gemessen werden.

Wir haben die Amplituden der Übergänge mit  $\Delta m = 1$  in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 100 bis 150 K bestimmt. Interpretiert man den Temperaturgang

[\*] Dipl.-Chem. G. Kothe, cand. phys. K.-H. Denkel und Dipl.-Chem. W. Sümmermann  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

- [1] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 48, 751 (1965).
- [2] R. E. Jesse, P. Biloen, R. Prins, J. D. W. van Voorst u. G. J. Hoijtink, Mol. Physics 6, 663 (1963).
- [3] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. 86, 5349 (1964).
- [4] H. van Willigen, J. A. M. van Broekhoven u. E. de Boer, Mol. Physics 12, 533 (1967).
- [5] H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics 18, 265 (1950).
- [6] W. Schlenk u. M. Brauns, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 661 (1915).
- [7] R. C. Reitz u. S. I. Weissman, J. chem. Physics 33, 700 (1960).
- [8] W. Sümmermann, G. Kothe, H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Tetrahedron Letters 1969, 3807.
- [9] H. Werner, unveröffentlicht.
- [10] H. S. Hush u. J. Blackledge, J. chem. Physics 23, 514 (1955).
- [11] E. Wasserman, L. C. Snyder u. W. A. Yager, J. chem. Physics 41, 1763 (1964).
- [12] R. Pariser u. R. G. Parr, J. chem. Physics 21, 466, 767 (1953).
- [13] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 137 (1953).
- [14] G. Kothe, N. Fliegen, E. Schulte Steinberg, J. Heinze u. H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

der Signalamplitude I als Folge eines Singulett-Triplett-Gleichgewichts, so hängt die Signalamplitude von (I) wie folgt von der Temperatur T ab<sup>[3]</sup>:

$$I = \frac{C}{T} \left( \frac{3e^{-\Delta E/RT}}{1 + 3e^{-\Delta E/RT}} \right)$$

$$\Delta E = E_{\text{Triplett}} - E_{\text{Singulett}}$$

C = Konstante

Für  $\Delta E = 0$  vereinfacht sich die Gleichung zum Curie-Gesetz, das für unsere Meßwerte näherungsweise erfüllt ist. Es war uns nicht möglich, aus den Abweichungen vom Curie-Gesetz  $\Delta E$  genau zu bestimmen. Da für  $\Delta E < 0$  die Abweichung der Gleichung vom einfachen Curie-Gesetz wesentlich kleiner sein muß als für  $\Delta E > 0$ , sprechen unsere experimentellen Befunde für einen Triplet-Grundzustand von (I).

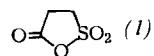
Um diese Ergebnisse theoretisch zu verifizieren, haben wir für (I) SCF-CI-Rechnungen nach dem Verfahren von *Pariser, Parr* und *Pople* durchgeführt<sup>[12, 13]</sup>. Die verwendeten Parameter wurden an Elektronenspektren von Carboniumionen der Triphenylmethanreihe geeicht<sup>[14]</sup>. In die Konfigurationswechselwirkung gingen 41 einfach angeregte Konfigurationen ein. Die Rechnung wurde für eine ebene und für eine verdrillte Konformation von (I) durchgeführt, deren Struktur sich an die der genannten Carboniumionen anlehnt. In beiden Fällen wurde ein Tripletzustand  $T_1$  berechnet, der um 1.07 eV bzw. 1.19 eV stabiler als der Singulettzustand  $S_0$  ist. Die Rechnungen bestätigen, daß (I) einen Triplet-Grundzustand besitzt.

Eingegangen am 7. September 1970 [Z 286]

## Abtrennung von Fehlsequenzen in der Festphasen-Peptidsynthese mit dem Anhydrid der 3-Sulfopropionsäure

Von *Hans Wissmann* und *Rolf Geiger*<sup>[\*]</sup>

Bei der Festphasen-Peptidsynthese nach *Merrifield* verlaufen die Syntheseschritte nicht immer mit der für die Herstellung einheitlicher Peptide erforderlichen hohen Ausbeute<sup>[1–3]</sup>. Dadurch entstehen Verunreinigungen und Fehlsequenzen, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem gewünschten Endprodukt oft auch mit Hilfe aufwendiger Reinigungsverfahren nicht abtrennbar sind. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten bietet sich die Blockierung nicht umgesetzter Aminogruppen mit einem Acylierungsmittel an, das auch die Abtrennung der Nebenprodukte erleichtert. *Wieland* und Mitarbeiter<sup>[4]</sup> verwendeten dafür das 3-Nitro-phthalsäureanhydrid.



Wir verwenden das cyclische Anhydrid der 3-Sulfopropionsäure (I)<sup>[5]</sup>, das mit den Nebenprodukten  $N^{\alpha}$ -(3-Sulfopropionyl)-Derivate bildet, die sich wegen ihrer hohen Acidität schon durch einfache Filtration über einen schwach basischen Ionenaustauscher (Acetatform) abtrennen lassen. Diese Ionenaustauscherbehandlung wird meist ohnehin vorgenommen, um die mit HBr/Trifluoressigsäure vom Träger abgespaltenen Peptide in ihre Acetate zu überführen, so daß mit der Reinigung kein zusätzlicher experimenteller Aufwand verbunden ist.

Sollten unter den Bedingungen der Acylierung mit (I) auch Peptidbindungen angegriffen werden, so könnten die dadurch entstandenen Diacylamine noch vor Abtrennung des Peptids vom Polymeren durch vorsichtige Aminolyse gespalten werden, wobei entweder die ursprüngliche Peptidbindung wiederhergestellt würde oder im Falle der Spaltung der Peptidkette auswaschbare oder durch eingebaute Sulfogruppen abtrennbare Bruchstücke entstünden.

## Arbeitsvorschrift:

**H-Cys(Bzl)-Tyr(Ätoc)-Phe-Gln-Asn-Cys(Bzl)-Pro-Arg-(NO<sub>2</sub>)-Gly-NH<sub>2</sub>**<sup>[6]</sup>: 10 g Boc-Gly-Polymerester, hergestellt nach<sup>[1]</sup>, mit 0.36 mmol Gly/g Harz, wurden entacyliert und mit Boc-Arg(NO<sub>2</sub>)-OH umgesetzt. Anschließend wurde das Harz unter Schütteln viermal je 3 min mit 50 ml Dimethylformamid extrahiert. Unterdessen waren unter Kühlung 4 g (I) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst worden. Die gekühlte Lösung wurde zur Boc-Arg(NO<sub>2</sub>)-Gly-Polymerverbindung gegeben. Unmittelbar danach fügte man noch 7.5 ml N-Äthylmorpholin in 15 ml Dimethylformamid zu und schüttelte dann 1 Std. bei Raumtemperatur. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde viermal mit je 50 ml Äthanol und viermal mit Eisessig gewaschen, dann wurde mit 1 N HCl in Eisessig die Boc-Gruppe entfernt. Die weiteren Aminosäuren wurden analog dieser Reaktionsfolge angefügt, wobei folgende Derivate verwendet wurden: Boc-Pro-OH<sup>[7]</sup>, Boc-Cys(Bzl)-OH<sup>[7]</sup>, Nps-Asn-(Mbh)-OH<sup>[8]</sup>, Nps-Gln(Mbh)-OH<sup>[8]</sup>, Boc-Phe-OH<sup>[7]</sup>, Boc-Tyr(Ätoc)-OH<sup>[9]</sup>. — Ausbeute: 14.9 g Peptid-Polymerverbindung.

3.0 g dieser Verbindung wurden nach<sup>[1]</sup> mit HBr/Trifluoressigsäure behandelt. Das rohe Peptidgemisch wurde nach Umfällen aus Äthanol/Äther zur völligen Abspaltung der Mbh-Gruppen 5 min in Trifluoressigsäure/Anisol (9:1) erhitzt, anschließend mit Äther ausgefällt, in 90-proz. Methanol gelöst und durch eine Säule (15 × 1 cm) über Amberlite IR-45 (Acetatform) filtriert. Dann wurde mit 150 ml 90-proz. Methanol gewaschen, die Eluate wurden im Vakuum eingeengt, der Rückstand mit Äther verrieben. Ausbeute: 300 mg.

Aminosäure-Analyse [a]	Cys	Tyr	Phe	Glu	Asp	Cys	Pro	Arg	Gly
Vor Abspaltung vom Träger	—	—	0.98	0.97	1.00	—	1.12	1.09 [b]	1.42
Nach Abspaltung und Filtration über Ionenaustauscher	—	0.90 [b]	0.92	0.96	1.00	—	0.97	0.96 [b]	1.00

[a] Ein Strich bedeutet, daß die Aminosäure nicht quantitativ bestimmt wurde.  
[b] Korrigierter Wert.

In analoger Weise wurde das Peptid Boc-Gln(Mbh)-Asn(Mbh)Cys(Bzl)-Pro-Leu-Gly-NH<sub>2</sub> hergestellt.

Aminosäure-Analyse	Glu	Asp	Cys	Pro	Leu	Gly
Vor Abspaltung vom Träger	0.88	1.00	—	1.32	1.47	1.17
Nach Abspaltung und Filtration über Ionenaustauscher	1.02	0.99	—	1.00	1.03	1.00

Eingegangen am 10. September 1970 [Z 288]

[\*] Dr. H. Wissmann und Dr. R. Geiger  
Pharma Forschung Chemie  
Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt 80, Postfach 800320

- [1] R. B. Merrifield, J. Amer. chem. Soc. 85, 2419 (1963).
- [2] E. Bayer, H. Eckstein, K. Hägele, W. König, W. Brüning, H. Hagenmaier u. W. Parr, J. Amer. chem. Soc. 69, 1735 (1970).
- [3] H. Hagenmaier, Tetrahedron Letters 1970, 283.

[4] Th. Wieland, Chr. Birr u. H. Wissenbach, Angew. Chem. 81, 782 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 764 (1969).

[5] M. S. Kharasch, T. H. Chao u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 2393 (1940). Erhältlich bei Ega-Chemie, 7924 Steinheim.

[6] Abkürzungen nach IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 256, 262 (1967). Nps = 2-Nitro-sulfenyl; Mbh = 4,4'-Dimethoxy-benzhydryl. Aminosäureanalyse: Hydrolyse 72 Std. in 6 N HCl bei 110 °C.

[7] E. Schnabel, Liebigs Ann. Chem. 702, 188 (1967).

[8] W. König u. R. Geiger, Chem. Ber. 103, 2041 (1970).

[9] R. Geiger, G. Jäger, A. Volk u. W. Siedel, Chem. Ber. 101, 2189 (1968).