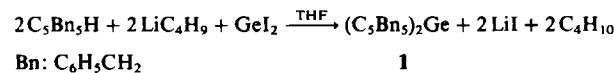


## Decabenzylgermanocen: Synthese und Struktur eines monomeren, luftstabilen Germanocens\*\*

Von Herbert Schumann\*, Christoph Janiak,  
Ekkehardi Hahn, Jörg Loebel und Jerold J. Zuckerman\*

Decaphenylstannocen<sup>[1]</sup> hat  $S_{10}$ -Symmetrie mit zwei parallelen Cyclopentadienytringen und einem stereochemisch inerten Elektronenpaar am Sn<sup>II</sup>-Zentralatom. Ob in den entsprechenden Verbindungen von Ge<sup>II</sup><sup>[2]</sup> oder Pb<sup>II</sup><sup>[2]</sup> gleiche Strukturverhältnisse vorliegen, ist noch nicht bewiesen. In den bisher untersuchten Germanocenen ( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>Ge<sup>[3]</sup>, ( $CH_3C_6H_5$ )<sub>2</sub>Ge<sup>[4]</sup> und ( $C_5Me_5$ )<sub>2</sub>Ge<sup>[5]</sup> betragen dagegen die Schnittwinkel der beiden Cyclopentadienyringebenen zwischen 34 und 50°. Die Verbindungen sind sehr reaktiv.

Mit Decabenzylgermanocen **1** konnten wir nun erstmals ein Germanocen erhalten, das trotz nicht paralleler Cyclopentadienyringebenen gegenüber Luft stabil ist. **1** entsteht in großen, blaßgelben Kristallen durch Zugabe von Germaniumdiiodid zu einer frisch bereiteten Lösung von Pentabenzylcyclopentadienyllithium in Tetrahydrofuran (THF)<sup>[6]</sup>.



Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt, daß **1** (Abb. 1) monomer vorliegt und daß die beiden Cyclopentadienytringe an Ge<sup>II</sup>  $\eta^5$ -gebunden sind. Die Ebenen der beiden Cyclopentadienytringe bilden einen Winkel von 31°. Von den zehn Benzylgruppen sind sieben vom Zentralatom weg

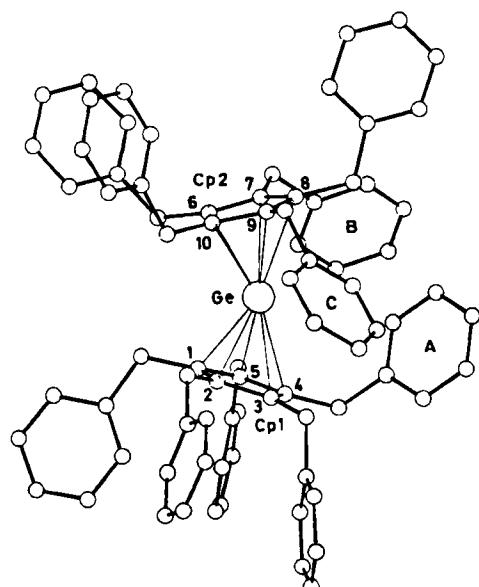


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [°]: Ge-Cp1 2.240(4), Ge-Cp2 2.288(4), Ge-C1 2.444(4), Ge-C2 2.429(3), Ge-C3 2.623(4), Ge-C4 2.636(4), Ge-C5 2.528(4), Ge-C6 2.489(4), Ge-C7 2.661(4), Ge-C8 2.723(4), Ge-C9 2.613(4), Ge-C10 2.441(4); Cp1-Ge-Cp2 163.1(1) (Cp: Mittelpunkte der Cyclopentadienygruppen).

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. C. Janiak, Dr. E. Hahn, J. Loebel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. J. Zuckerman  
Department of Chemistry, University of Oklahoma  
Norman, OK 73019 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin unterstützt.

und drei zu ihm hin orientiert. Die Phenylringebene der Benzylgruppe A (Abstände Ge-C<sub>Ph</sub> 3.635 bis 5.509 Å) wird dabei vom angenommenen Vektor des freien Elektronenpaars am Germaniumatom durchstoßen. Die beiden Benzylgruppen B und C (Abstände Ge-C<sub>Ph</sub> 4.107 bis 5.847 bzw. 3.739 bis 5.554 Å) flankieren die Wirkungssphäre des freien Elektronenpaars.

Diese Ligandenanordnung gibt die Erklärung für die unerwartete Stabilität von **1** gegenüber Luftsauerstoff. Die Benzylgruppen bilden einen Schutzhügel nicht nur für die reaktiven Stellen der Cyclopentadienytringe, sondern vor allem für das zentrale Germaniumatom. Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar eines zweiwertigen Elementes der vierten Hauptgruppe und einer Phenylgruppe wurde in [(PhO)<sub>2</sub>PSn]<sub>2</sub> gefunden<sup>[8]</sup>. Auch dort ist eine Phenylgruppe nahezu senkrecht zum postulierten Vektor des freien Elektronenpaars am Zinn orientiert, was ebenfalls zu einer außergewöhnlichen Luftstabilität der Verbindung führt.

Eingegangen am 3. Mai 1985 [Z 1289]

- [1] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4259.  
[2] H. Schumann, C. Janiak, M. J. Heeg, J. J. Zuckerman, unveröffentlicht.  
[3] M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 61.  
[4] J. Almlöf, L. Fernholz, K. Faegri, A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taubøl, *Acta Chem. Scand.* **A37** (1984) 131.  
[5] L. Fernholz, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 211.  
[6] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 0.47 g (1.45 mmol) GeI<sub>2</sub> in 5 mL THF tropft man bei 0°C 2.90 mmol einer aus C<sub>5</sub>Bn<sub>5</sub>H [9] und LiC<sub>6</sub>H<sub>9</sub> in 15 mL THF bei 0°C frisch bereiteten Lösung von LiC<sub>5</sub>Bn<sub>5</sub>. Nach 2 h Rühren wird das THF im Vakuum abgezogen, der braune, ölige Rückstand in 20 mL Benzol aufgenommen, von Unlöslichem abdekantiert und die klare, gelborange Lösung bis zum Auftreten eines Niederschlages eingegengt. Durch Überschichten mit Pentan werden blaßgelbe Kristalle erhalten. Gesamtausbeute: 0.42 g (26%). Fp = 105°C (Zers.). Charakterisiert durch vollständige Elementaranalysen, IR-, Raman- und Massenspektren. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 4.02 (s, 20 H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (m, 50 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
[7] **1**: P2<sub>1</sub>/n (Nichtstandardaufstellung von P2<sub>1</sub>/c), a = 17.539(5), b = 23.329(4), c = 14.890(2) Å, β = 106.90(2)°, V = 5829.4 Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.258 g/cm<sup>3</sup>; MoKα-Strahlung, -105(3)°C, 1°-ω-Scans. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 5.28 cm<sup>-1</sup>). Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit Fourier-Techniken, 7602 unabhängige Reflexe, 5456 Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) für Berechnungen, R = 0.0438, R<sub>w</sub> = 0.0432. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51372, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[8] J. F. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1410.  
[9] S. S. Hirsch, W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4090.

## Heterogene Redoxkatalyse an Ti/TiO<sub>2</sub>-Kathoden – Reduktion von Nitrobenzol\*\*

Von Fritz Beck\* und Wolfgang Gabriel

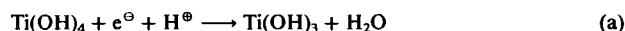
In der Organischen Chemie kennt man eine Vielzahl von Reduktionen mit niedrigwertigen Titanverbindungen<sup>[1]</sup>, darunter die Reduktion von Nitroarenen mit Ti<sup>III</sup><sup>[2]</sup> und die reduktive Dimerisierung von Ketonen zu Olefinen mit Ti<sup>II</sup><sup>[3]</sup>. Die Reduktionsmittel werden dabei stöchiometrisch eingesetzt. Die Selektivität der Prozesse wird durch eine

[\*] Prof. Dr. F. Beck, Dipl.-Chem. W. Gabriel  
FB6 – Elektrochemie der Universität – Gesamthochschule  
D-4100 Duisburg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Komplexierung der Edukte mit den Titanspezies erklärt. Da große Mengen von Reagentien wie  $TiCl_3$  nicht einfach zu handhaben sind, wurde vorgeschlagen, an einer inerten Kathode in Gegenwart eines gelösten Redoxmediators wie  $(TiO)SO_4^{[4a]}$  oder  $TiCl_4^{[4b]}$  zu reduzieren. Wir berichten hier über eine weitere Vereinfachung, nämlich das oxidische Ti-Redoxsystem an der Oberfläche einer Ti-Kathode zu fixieren.

Die  $Ti/TiO_2$ -Elektrode wurde nach einem Verfahren zur Keramikherstellung<sup>[13]</sup> angefertigt. Wie die Cyclovoltammogramme 1a, b in Abbildung 1 zeigen, beginnt die Reduktion der Deckschicht bei ca.  $U_H = -0.1$  V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode. Dies entspricht dem Gleichgewichtswert für die Reaktion (a)<sup>[5]</sup>:



Bei negativeren Potentialen setzen weitere Reduktionsprozesse ein mit einem Strommaximum bei  $U_H = -0.73$  V und mit einer Schulter bei  $U_H = -0.65$  V. Ob  $Ti^{IV/III}$ -Übergänge, z. B. Reaktion (b),



oder  $Ti^{III/II}$ -Redoxprozesse vorliegen<sup>[6]</sup>, die beide in diesem Potentialbereich möglich sind, kann nicht sicher entschieden werden. Bei noch negativeren Potentialen beginnt die kathodische  $H_2$ -Entwicklung (Abb. 1, g). Die entsprechenden Reoxidationsvorgänge sind cyclovoltammetrisch nachzuweisen. Die  $TiO_2$ -Schicht wird zu 2–20% umgesetzt, ein für eine Festkörperreaktion verhältnismäßig hoher Wert, wobei der Umsatz mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit abnimmt. Die Redoxvorgänge sind beliebig oft wiederholbar. Bei höheren pH-Werten verschieben sich alle Potentiale zu negativeren Werten. Die beobachtete Steigung von 47 bis 56 mV/pH deutet auf protonierte oxidierte Spezies an der Elektrodenoberfläche hin<sup>[7]</sup>.

Thermisch durch Tempern von Ti-Blech (10 min, 400–600°C) an der Luft hergestellte  $Ti/TiO_2$ -Elektroden zeigen diese reversiblen Redoxvorgänge vor der  $H_2$ -Entwicklung

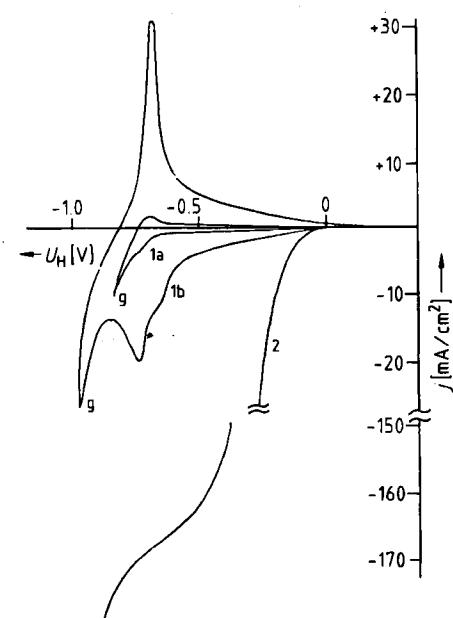
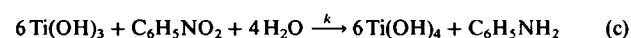


Abb. 1. Stromspannungskurven an  $Ti/TiO_2$ -Keramikelektroden. 1a, b: In 1 M  $H_2SO_4$ ,  $v_s = 2$  bzw.  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . 2) 0.2 M Nitrobenzol, 1 M  $H_2SO_4$  in 70proz. (v/v) MeOH,  $v_s = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . 20°C, Röhren.  $v_s$  = Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Bei g tritt  $H_2$ -Entwicklung ein.

nicht; im gleichen Potentialbereich wird nur ca. 1% der Stromdichte erreicht, wobei der Kathodenstrom deutlich überwiegt.

Redoxvorgänge an  $Ti/TiO_2$ -Elektroden, die durch Anodisieren hergestellt wurden, sind beschrieben<sup>[8–11]</sup>; sie ähneln denen der durch Tempern gewonnenen Elektroden. Das ungewöhnliche Verhalten unserer keramischen Elektroden, insbesondere die viel höheren Stromdichten, sind nicht allein durch einen höheren Flächenfaktor zu erklären; vielmehr muß eine Aktivierung vorliegen. In Abbildung 1 ist auch die Stromspannungskurve für die Reduktion von Nitrobenzol an dieser Elektrode wiedergegeben (Kurve 2). Die Kurve steigt beim Einsetzen der Reduktion zu  $Ti(OH)_3$  an. Deshalb ist zu vermuten, daß hier ein weiteres Beispiel einer heterogenen Redoxkatalyse<sup>[7, 12]</sup> vorliegt. Im elektrochemischen Teilschritt [Reaktion (a)] werden  $Ti^{III}$ -Spezies erzeugt. Diese reagieren in einem chemischen Folgeschritt mit dem organischen Depolarisator Nitrobenzol zu Anilin; dabei wird  $Ti(OH)_4$  zurückgebildet [Reaktion (c)].



Der Grenzstrom in Abbildung 1 ist ein reiner Diffusionsgrenzstrom, so daß der chemische Teilschritt [Reaktion (c)] nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Elektrode sollte eine hohe Lebensdauer haben, da  $TiO_2$  und  $Ti_2O_3$  säureunlöslich sind.

Bisher sind vor allem anodische Oxidationen über oberflächenfixierte Oxide in verschiedenen Redoxzuständen beschrieben worden:  $Ru^{III/IV}$ <sup>[13, 14]</sup>,  $Pb^{II/IV}$ <sup>[15]</sup>,  $Ni^{II/III}$ <sup>[16, 17]</sup> und  $Cr^{III/VI}$ <sup>[7, 12]</sup>.

Falls der Redoxpeak unmittelbar vor Einsetzen kathodischer  $H_2$ -Entwicklung einem Wertigkeitswechsel  $Ti^{III/II}$  entspricht, so sollte auch dieser Elektrodenprozeß (in saurer Lösung) via heterogene Redoxkatalyse ablaufen. Der chemische Teilschritt



ist sehr schnell<sup>[6]</sup>.  $Ti^{2+}$ -Ionen sind in wäßrigem Milieu äußerst unbeständig<sup>[6]</sup>. In einer neueren Arbeit<sup>[18]</sup> über den Mechanismus der  $Ti/H_2$ -Kathode wird zwar die Säure-Base-Wechselwirkung der involvierten Spezies mit oberflächengebundenem  $TiO$  in Betracht gezogen, nicht jedoch das Redoxverhalten.

### Experimentelles

Herstellung der Elektrode: Ein 1 mm dickes Titanblech (Contimet 35, Thyssen Edelstahlwerke, Krefeld) wird 1 h bei 95°C in 20proz. Salzsäure (pA) gebeizt. Die Aufrahung ist Voraussetzung für eine gut haftende  $TiO_2$ -Schicht. Nach Spülen mit Wasser und Trocknen wird eine Lösung von 2.189 g Titanacetylacetonat (Titanbutanolat gibt ähnliche Resultate) in 5 mL konz.  $HNO_3$  und 3 mL  $H_2O$  (mit Isopropylalkohol aufgefüllt auf 50 mL), bei größeren Flächen mit einem Pinsel, in einer Menge von  $10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$  aufgebracht. Nach Trocknen bei 80°C (10 min) wird 5 min bei 450°C in einem Muffelofen an der Luft eingearbeitet. Nach insgesamt drei Aktivierungscyclen ist auf der Elektrode eine  $TiO_2$ -Konzentration von  $5 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$  vorhanden. Nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hat die mausgraue Schicht eine zerklüftete „Schollenstruktur“. Die Schichtdicke beträgt ca. 1 μm. Durchgehende Porenstruktur folgt aus dem elektrochemischen Verhalten. Nach Röntgen-Beugungsdiagrammen liegt die Anatasmodifikation von  $TiO_2$  vor. Reduktion von Nitrobenzol: 2 L einer Lösung von 0.2 M Nitrobenzol und 1 M  $H_2SO_4$  in 70proz. Methanol (v/v) werden bei 20°C unter Rühren an einer aktivierten  $Ti/TiO_2$ -Kathode (Contimet 35, Streckmetall mit zehn Maschen pro  $\text{cm}^2$  ( $f=1$ ) und einer Gesamtfläche von  $107 \text{ cm}^2$ ) 4 h bei einer Stromdichte von  $5 \text{ A}/\text{dm}^2$  elektrolysiert, entsprechend einem theoretischen Stromumsatz (6 F/mol) von 33%. Die Bleianode ist durch ein Tondiaphragma abgetrennt. Kathodenpotential:  $U_H = -0.23$  V. Die gelbe Lösung wird mit  $Na_2CO_3$  neutralisiert, mit Chloroform kontinuierlich extrahiert und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Anilin wird gaschromatographisch nachgewiesen.

**Stromausbeute:** 70%. **Nitrobenzolumsatz:** 65%. Da keine H<sub>2</sub>-Entwicklung zu beobachten war, müssen noch andere Produkte entstanden sein.

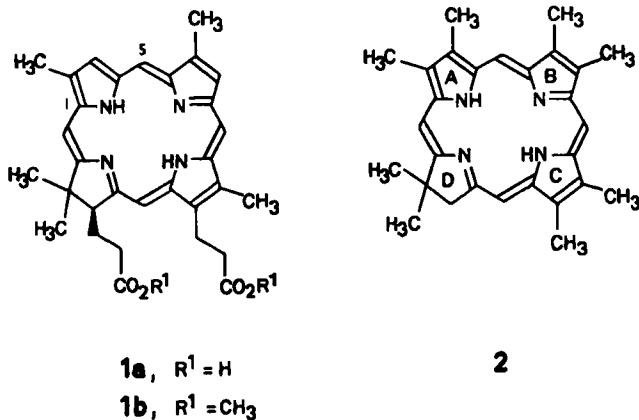
Eingegangen am 22. April,  
in veränderter Fassung am 5. Juni 1985 [Z 1273]

- [1] T.-L. Ho, *Synthesis* 1979, 1.
  - [2] E. Knecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1903) 166; E. Knecht, E. Hibbert, *ibid.* 40 (1907) 3819.
  - [3] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405.
  - [4] a) M. Noel, P. N. Anantharanam, H. V. K. Udupa, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 291; b) H. Pütter, H. Roos, DOS 3300865 (1983), BASF AG; vgl. *Chem. Abstr.* 99 (1983) 112953 p.
  - [5] G. Milazzo, S. Caroli: *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York 1978.
  - [6] G. S. Forbes, L. P. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 385.
  - [7] F. Beck, H. Schulz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 155.
  - [8] N. D. Tomashow, R. M. Altowskii, M. Ya. Kushnerew, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 141 (1961) 913.
  - [9] D. Laser, M. Yaniv, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 358.
  - [10] C. K. Dyer, J. S. L. Leach, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 1387.
  - [11] O. R. Camara, C. P. de Pauli, M. C. Giordano, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1111.
  - [12] F. Beck, H. Schulz, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1569.
  - [13] H. B. Beer, DDR-Pat. 55223 (Priorität 12. Mai 1965); Belg. Pat. 710551 (Februar 1967).
  - [14] R. Kötz, H. J. Lewerenz, P. Brüesch, S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 209.
  - [15] F. Beck, W. Gabriel, *J. Electroanal. Chem.* 182 (1985) 355.
  - [16] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 39.
  - [17] K. Kaulen, H. Schäfer, *Tetrahedron* 38 (1982) 3299.
  - [18] E. J. Kelly, H. R. Bronstein, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2232.

## Totalsynthese von ( $\pm$ )-Bonellin-dimethylester\*\*

**Von Franz-Peter Montforts\* und Ulrich M. Schwartz  
Professor Albert Eschenmoser zum 60. Geburtstag  
gewidmet**

Bonellin **1a** oder ent-**1a**<sup>[1]</sup> ist das grüne, geschlechtsdifferenzierende Pigment von *Bonellia viridis*, einem im Mittelmeer verbreiteten Meerestier<sup>[2]</sup>. Zunächst geschlechtsindifferente Larven, die mit den grünen, Bonellin enthaltenden Körperwänden des Weibchens in Berührung kommen, entwickeln sich zu 1-3 mm langen Männchen. Aus Larven ohne Bonellinkontakt entstehen die größeren Weibchen (15 cm). Die ungewöhnliche biologische Aktivität sowie in



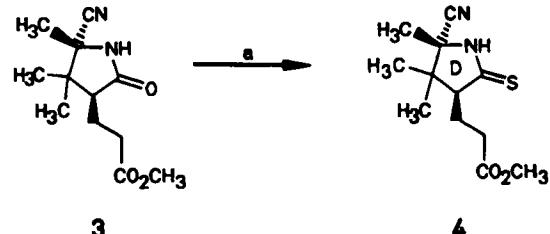
[\*] Priv.-Doz. Dr. F.-P. Montforts, Dipl.-Chem. U. M. Schwartz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. A. Eschenmoser und Prof. G. Quinkert danken wir für Diskussionsbeiträge.

vitro beobachtete Antitumor-Eigenschaften<sup>[3]</sup> weisen Bonellin als attraktives Synthesenziele aus. Während unserer Untersuchungen wurde kürzlich in einem anderen Laboratorium racemischer Bonellin-dimethylester **rac-1b** auf photochemischem Wege synthetisiert<sup>[4]</sup>.

Aus vier monocyclischen Bausteinen - 4, 7, 9 und 10 - sowie dem selektiv spaltbaren Malonester 13 gelang uns der Aufbau von Bonellin-dimethylester *rac*-1b in Anlehnung an eine Modellsynthese<sup>[5]</sup> des Chlorins 2.

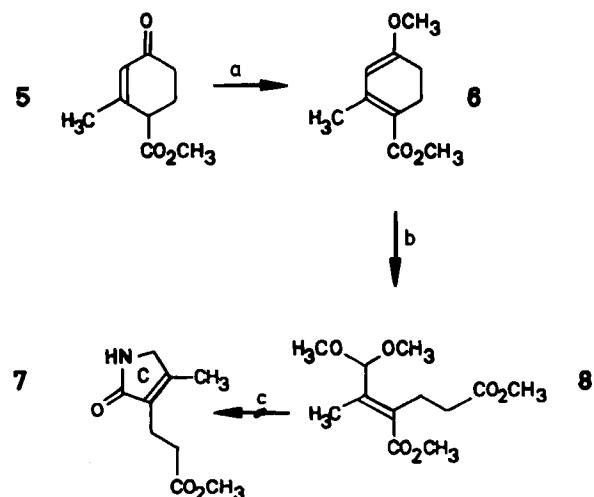
Da Ring D von Bonellin **1a** oder ent-**1a** mit Ring C von Vitamin B<sub>12</sub> konstitutionell identisch ist, lag es nahe, vom Lactam **3<sup>[6]</sup>** – einem Baustein aus den Vitamin-B<sub>12</sub>-Synthesen von **Woodward<sup>[7]</sup>** und **Eschenmoser<sup>[8]</sup>** – auszugehen. **3** wird in sein Thioanalagon **4** überführt (Schema 1).



**Schema 1. a) 1.1 Äquiv. 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-dithiadiphosphetan-2,4-dithion („Lawesson-Reagens“), Tetrahydrofuran (THF), Rückfluß (Rf.). 30 min (87% kristallines 4).**

Für das Ring-C-Dihydropyrrolon **7**<sup>[9]</sup> ließ sich ausgehend vom Hagemann-Ester **5** ein neuer Zugang eröffnen. Selektive Ozonolyse des Enolethers **6** erzeugt die gewünschte Propionsäureseitenkette und eine (geschützte) Aldehydfunktion. Die Aldehydgruppe und die Estergruppe an der Doppelbindung in **8** ermöglichen den Einbau von Stickstoff zum fünfgliedrigen Heterocyclus **7** (Schema 2).

Bleitetraacetat in Chloroform (essentiell) oxidiert das Methylpyrrol **10**<sup>[10]</sup> zum Ring-B-Pyrrolcarbaldehyd **12**.



Schema 2. a) 5 Äquiv.  $\text{HC(OCH}_3)_3$ , *p*-Toluolsulfinsäure (TsOH), katalytische Menge, Benzol, Rfl., 2.5 h (71% 6). - b) 1)  $\text{O}_3/\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1.5 Äquiv.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ; 1.5 Äquiv.  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , Raumtemperatur (RT), 3 h. 2) 2 Äquiv.  $\text{HC(OCH}_3)_3$ , TsOH, katalytische Menge, RT, 12 h (73% 8). - c) 1) Raney-Nickel,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , RT, 4.5 h. 2) 60proz.  $\text{HClO}_4$ , katalytische Menge,  $\text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$ , RT, 2.5 h, roh weiterverarbeitet. 3)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (gesättigt), 2 Äquiv.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , RT, 4.5 h, roh weiterverarbeitet. 4)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Rfl., 5.5 h (37% kristallines 7).