

## Cycloadditionen von Cyanthioformamiden mit 1,3-Dipolen

Klaus Friedrich\* und Mohebullah Zamkanei<sup>1)</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 30. August 1978

Die disubstituierten Cyanthioformamide **1** addieren sich an Diazoverbindungen, vermutlich unter Bildung der Thiadiazole **2**, die weiter zu den Thiranen **3** zerfallen. Diese können zu den Ethylenen **5** entschwefelt werden. Mit Diphenylnitrilimin bildet **1b** das Thiadiazolin **6**. Nitriloxide liefern mit **1** die Oxathiazole **7**. In gleicher Weise ergeben die monosubstituierten Cyanthioformamide **8** die Oxathiazole **9**, die weiter in Arylisothiocyanate und die Cyanformamide **10** zerfallen. Die Reaktion von **1** mit Phenylazid bei 100 °C liefert, offenbar über die instabilen Thiatriazoline **11** oder **12** und die Thiaziridine **13**, die Cyanformamidine **14**.

### Cycloadditions of Cyanothioformamides with 1,3-Dipoles

The disubstituted cyanothioformamides **1** add to diazo compounds presumably forming the thiadiazoles **2** which decompose to give the thiranes **3**. These may be desulfurized to the ethylenes **5**. **1b** reacts with diphenylnitrilimine to form the thiadiazoline **6**. Nitrile oxides and **1** afford the oxathiazoles **7**. The monosubstituted cyanothioformamides **8** likewise yield the oxathiazoles **9**, which decompose to aryl isothiocyanates and the cyanoformamides **10**. The reaction of **1** with phenyl azide at 100 °C produces the cyanoformamidines **14**, probably via the unstable thiatriazoles **11** or **12** and the thiaziridines **13**.

1,3-Dipolare Cycloadditionen *N,N*-disubstituierter Thioamide sind mit Nitriloxiden<sup>2)</sup>, Nitriliminen<sup>3)</sup> und Diazoalkanen<sup>4)</sup> durchgeführt worden.

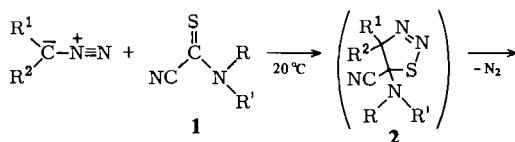
Parallel zur Diels-Alder-Reaktion substituierter Cyanthioformamide<sup>5,6)</sup> untersuchten wir die Reaktivität dieser Verbindungsklasse gegenüber verschiedenen 1,3-Dipolen.

### Diaryldiazoalkane

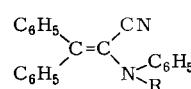
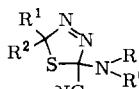
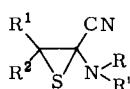
Am Stickstoff un- oder monosubstituierte Thioamide reagieren mit Diazoalkanen bevorzugt unter *S*- oder *N*-Alkylierung, in geeigneten Fällen gefolgt von Ringschlußreaktionen<sup>7)</sup>. Daß auch *N,N*-disubstituierte Thioamide, die in der Regel mit Diazoalkanen offenbar nicht reagieren<sup>7)</sup>, unter dem Einfluß elektronegativer Reste gegenüber diesen als Dipolarophile wirken, zeigt das Beispiel des *N,N*-Dimethyl-C-(methylsulfonyl)-thioformamids<sup>4)</sup>.

Wir fanden, daß die *N,N*-disubstituierten Cyanthioformamide **1a – c**<sup>6)</sup> mit Diphenyldiazomethan und mit Diazofluoren die Thiranen **3** liefern. Die bei 20 °C erfolgende Stickstoffabspaltung legt nahe, als Zwischenprodukte die 1,2,3-Thiadiazoline **2** und nicht die thermostabileren 1,3,4-Thiadiazoline<sup>4)</sup> **4** anzunehmen.

Durch Schwefelabspaltung entstehen aus **3** die entsprechenden Ethylene **5**. Diese kann sowohl thermisch, wie bei **3a**, als auch durch Reaktion mit z. B. Triethylphosphit, wie bei **3b**, erfolgen.



	R	R'
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COCH <sub>3</sub>

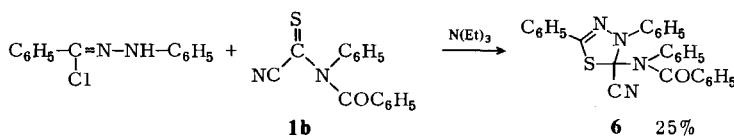
**3a-e****4**

**5a:** R = COCH<sub>3</sub>  
**b:** R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	R'	Ausbeute (%)
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	98
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO		85
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CO	96
<b>d</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO		67
<b>e</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO		90

### Diphenylnitrilimin

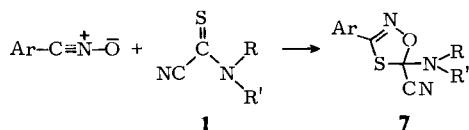
Das Cyanthioformamid **1b** addiert an in Lösung dargestelltes Diphenylnitrilimin<sup>3)</sup> unter Bildung von **6**, dem wir in Anbetracht der bei anderen Thiocarbonylverbindungen beobachteten Additionsrichtung<sup>3)</sup> die Konstitution eines 2,3-Dihydro-1,3,4-thiadiazols zuordnen.



### Benzonitriloxide

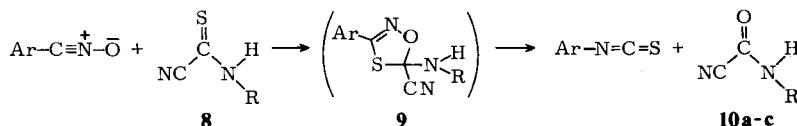
Entsprechend den Befunden von *Huisgen* und *Mack* mit verschiedenen Thiocarbonylverbindungen<sup>2)</sup> setzen sich auch die Cyanthioformamide **1a-d** leicht mit *in situ* aus Benzohydroximoylchlorid und Triethylamin erzeugtem Benzonitriloxid<sup>2)</sup> bzw. mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid<sup>8)</sup> zu den 1,4,2-Oxathiazolen **7a-e** um.

Die Addukte **7** beginnen sich erst oberhalb 100°C zu zersetzen. Bei der Thermolyse von **7d** konnten wir nach 20 min bei 160°C das für die 1,4,2-Oxathiazol-Struktur typische Zerfallsprodukt<sup>2)</sup> Phenylisothiocyanat nachweisen.



	7	Ar	R	R'	Ausb. (%)
1a-c: s. oben	a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	76.5
d: R = 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	66	
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CO	68	
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	74.5	
e	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	62	

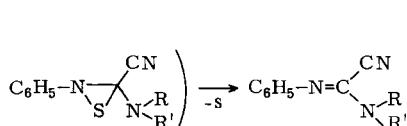
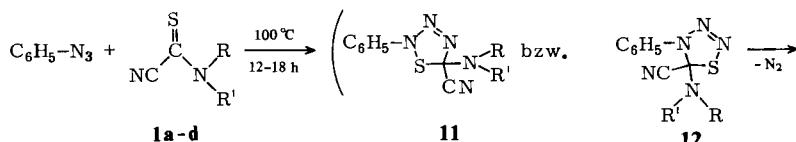
Daß die thermische Stabilität der Addukte wesentlich von der Art der Substituenten R und R' am Stickstoff des Cyanthioformamids abhängt, zeigt die Reaktion der Benzonitriloxide mit den nichtacylierten Cyanthioformamiden **8**<sup>6)</sup>, die über die nicht isolierbaren 1,4,2-Oxathiazole **9** zu den Arylisothiocyanaten und den Cyanformamiden **10** führt.



Ar in Nitriloxid	8,10	R	10 Ausb. (%)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	CH <sub>3</sub>	12
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65.5
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	c	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43.5

### Phenylazid

Im Gegensatz zu den oben besprochenen 1,3-Dipolen benötigt Phenylazid zur Reaktion mit den Cyanthioformamiden **1a-d** mehrstündigiges Erwärmen auf etwa 100°C. Dabei isolierten wir die Cyanformamide **14a-d**, deren Entstehung über die 1,2,3,4-Thiatriazoline **11** bzw. **12** und die Thiaziridine **13** verlaufen dürfte.



	14	R	R'	Ausb. (%)
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CO	84	
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	14	
c	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CO	72	
d	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	22.5	

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung des Arbeitsprogramms.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl.

*N*-Acetyl-*N*-phenylcyanthioformamid (**1a**)<sup>6)</sup>, *N*-Benzoyl-*N*-phenylcyanthioformamid (**1b**)<sup>11)</sup>, *N*-Acetyl-*N*-(4-nitrophenyl)cyanthioformamid (**1c**)<sup>6)</sup>, Diphenyldiazomethan<sup>12)</sup> und 9-Diazofluoren<sup>13)</sup> waren bekannt.

*Darstellung der Thirane 3a–e. Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 2–4 mmol des Cyanthioformamids **1a**–**c** wurden in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20°C mit der 1.1-fachen äquimolaren Menge des Diazoalkans versetzt. Nach Entfärbung und Beendigung der Stickstoffentwicklung (5–30 min) wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus dem in Tab. 1 angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Tab. 1. Namen, Lösungsmittel und Schmelzpunkte von **3a**–**e**

3	Name	umkrist. aus, Schmp. (°C)
	-thiran-2-carbonitril	
<b>a</b>	3,3-Diphenyl-2-( <i>N</i> -phenylacetamido)-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan, 160
<b>b</b>	3,3-Diphenyl-2-( <i>N</i> -phenylbenzamido)-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan, 158–161
<b>c</b>	3,3-Diphenyl-2-[ <i>N</i> -(4-nitrophenyl)acetamido]-	CCl <sub>4</sub> /Hexan, 160
	-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,2'-thiran]-3'-carbonitril	
<b>d</b>	3'-( <i>N</i> -Phenylacetamido)-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ether, 143
<b>e</b>	3'-( <i>N</i> -Phenylbenzamido)-	CHCl <sub>3</sub> , 196

*3,3-Diphenyl-2-(*N*-phenylacetamido)acrylonitril (**5a**):* 1.0 g (27 mmol) **3a** wurden 1 h auf 180°C gehalten. Nach Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan wurden 0.50 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 160–161 °C erhalten.

*3,3-Diphenyl-2-(*N*-phenylbenzamido)acrylonitril (**5b**):* 0.50 g (11 mmol) **3b** wurden zusammen mit 0.50 g (30 mmol) Triethylphosphit in 60 ml wasserfreiem Toluol unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach 1 h dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether um. Ausb. 0.42 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 171.5–173°C.

*2,3-Dihydro-3,5-diphenyl-2-(*N*-phenylbenzamido)-1,3,4-thiadiazol-2-carbonitril (**6**):* Zu 1.37 g (51 mmol) **1b** und 1.19 g (51 mmol) *N*-Phenylbenzohydrazonoylchlorid<sup>14)</sup> in 60 ml wasserfreiem Benzol wurden 1.04 g (103 mmol) Triethylamin gegeben. Nach 2 Tagen bei 20°C wurde filtriert und der durch Einengen i. Vak. erhaltene Rückstand aus Ether umkristallisiert. 0.60 g (25%) Kristalle, Schmp. 118–121°C.

*Darstellung der 1,4,2-Oxathiazole 7a–e. Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Die Lösung von 16 mmol des Cyanthioformamids **1a**–**d**<sup>6)</sup> und 2.5 g (16.1 mmol) Benzohydroximoylchlorid<sup>15)</sup> in 90 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 20°C unter Rühren in 1.5–2 h in die Lösung von 1.65 g (16.3 mmol) Triethylamin in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Bei **7e** verwendete man zuvor dargestelltes 2,4,6-Tri-methylbenzonitriloxid<sup>8)</sup>. Anschließend filtrierte man, engte i. Vak. ein und kristallisierte um.

Tab. 2. Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse							
		C	H	N	S	C	H	N	S
<b>3a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS (370.5)	Ber. 74.57	4.90	7.56	8.65	Gef. 74.40	5.04	7.29	8.82
<b>b</b>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> OS (432.5)	Ber. 77.75	4.66	6.48	7.41	Gef. 77.52	4.73	6.16	7.67
<b>c</b>	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (415.2)	Ber. 66.49	4.12	10.11	7.72	Gef. 66.11	3.76	9.91	7.51
<b>d</b>	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS (368.5)	Ber. 74.98	4.38	7.60	8.70	Gef. 75.16	4.09	7.46	8.66
<b>e</b>	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS (430.5)	Ber. 78.12	4.21	6.50	7.45	Gef. 77.81	4.47	6.01	7.62
<b>5a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (338.4)	Ber. 81.63	5.36	8.28		Gef. 81.82	5.47	7.88	
<b>b</b>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (400.5)	Ber. 83.98	5.03	6.99		Gef. 83.74	4.73	6.72	
<b>6</b>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OS (460.6)	Ber. 73.02	4.38	12.16	6.96	Gef. 72.83	4.33	11.38	6.69
<b>7a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (323.4)	Ber. 63.14	4.05	12.99	9.92	Gef. 62.99	3.72	12.79	9.62
<b>b</b>	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (385.5)	Ber. 68.55	3.92	10.90	8.32	Gef. 68.10	3.87	10.34	
<b>c</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (368.4)	Ber. 55.43	3.28	15.21	8.70	Gef. 55.33	2.94	15.04	8.88
<b>d</b>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (430.4)	Ber. 61.39	3.28	13.02	7.45	Gef. 61.56	3.07	12.94	7.53
<b>e</b>	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (472.5)	Ber. 63.55	4.27	11.86	6.78	Gef. 63.43	3.97	11.91	6.65
<b>10c</b>	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (191.2)	Ber. 50.27	2.64	21.98		Gef. 50.03	2.58	20.11	
<b>14a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (263.3)	Ber. 72.99	4.98	15.96		Gef. 72.83	4.67	15.95	
<b>b</b>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (325.4)	Ber. 77.52	4.64	12.91		Gef. 76.77	4.26	12.73	
<b>c</b>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (308.3)	Ber. 62.33	3.92	18.17		Gef. 61.48	3.65	18.13	
<b>d</b>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (370.4)	Ber. 68.10	3.81	15.13		Gef. 67.46	3.54	15.05	

Tab. 3. Namen, Lösungsmittel und Schmelzpunkte von **7a – e**

7	-1,4,2-oxathiazol-5-carbonitril	umkrist. aus, Schmp. (°C)
<b>a</b>	3-Phenyl-5-( <i>N</i> -phenylacetamido)-	Ethanol, 93 – 95
<b>b</b>	3-Phenyl-5-( <i>N</i> -phenylbenzamido)-	Ethanol, 120
<b>c</b>	3-Phenyl-5-[ <i>N</i> -(4-nitrophenyl)acetamido]-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ethanol, 151 – 152
<b>d</b>	3-Phenyl-5-[ <i>N</i> -(4-nitrophenyl)benzamido]-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ethanol, 152 – 154
<b>e</b>	3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5-[ <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-benzamido]-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ethanol, 119 – 120

*Thermolyse von 7d:* 0.1 g des Oxathiazols wurden in einer Sublimationsapparatur bei 15 Torr auf 160°C gehalten. Nach 20 min wurde das an den Kühlfinger kondensierte Phenylsenföl IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

*Darstellung der Cyanformamide 10a – c:* Zu 10 – 20 mmol des Cyanthioformamids **8a**<sup>16)</sup>, **8b**<sup>11)</sup> oder **8c**<sup>6)</sup> in 100 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Ether wurde die 1.05 – 1.1-fache berechnete Menge an Benzohydroximoylchlorid gegeben und unter Röhren die entsprechende Menge Triethylamin, gelöst in 25 – 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, in 90 min zugetropft, bzw. es wurde 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid zugegeben. Nach Abfiltrieren und Einengen i. Vak. wurde der Rückstand umkristallisiert. Man erhielt so die Cyanformamide **10a** aus Ether mit Schmp. 78°C (Lit.<sup>9)</sup> 80°C) und **10b** aus Ether/Hexan mit Schmp. 115 – 125°C (Lit.<sup>10)</sup> 120°C), die durch IR-Spektren-Vergleich

mit authentischen Proben identifiziert wurden. (4-Nitrophenyl)cyanformamid (**10c**) wurde aus Aceton in Kristallen vom Schmp. 268–271 °C erhalten.

*Darstellung der Cyanformamidine **14a–d**. Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Etwa 5 mmol der Cyanthioformamide **1a–d** wurden mit 10 mmol Phenylazid in 60 ml Dioxan oder Toluol 12–18 h rückfließend erhitzt. Nach Einengen i. Vak. kristallisierte man aus dem in Tab. 4 angegebenen Lösungsmittel um.

Tab. 4. Namen, Lösungsmittel und Schmelzpunkte von **14a–d**

<b>14</b>	-cyanformamidin	umkrist. aus, Schmp. (°C)
<b>a</b>	<i>N</i> -Acetyl- <i>N,N'</i> -diphenyl-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan, 111–112
<b>b</b>	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N,N'</i> -diphenyl-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan, 102–105
<b>c</b>	<i>N</i> -Acetyl- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)- <i>N'</i> -phenyl-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan, 188–189
<b>d</b>	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)- <i>N'</i> -phenyl-	Ether/Hexan, 160–162

## Literatur

- <sup>1)</sup> Teil der Dissertation von *M. Zamkanei*, Univ. Freiburg i. Br. 1978.
- <sup>2)</sup> *R. Huisgen* und *W. Mack*, Chem. Ber. **105**, 2815 (1972).
- <sup>3)</sup> *R. Huisgen*, *R. Grashey*, *M. Seidel*, *H. Knupfer* und *R. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).
- <sup>4)</sup> *S. Holm* und *A. Senning*, Tetrahedron Lett. **1973**, 2389.
- <sup>5)</sup> *K. Friedrich* und *M. Zamkanei*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2139.
- <sup>6)</sup> *K. Friedrich* und *M. Zamkanei*, Chem. Ber. **112**, 1867 (1979), vorstehend.
- <sup>7)</sup> *B. Eistert*, *M. Regitz*, *G. Heck* und *H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 780, Thieme, Stuttgart 1968.
- <sup>8)</sup> *C. Grundmann* und *J. M. Dean*, J. Org. Chem. **30**, 2809 (1965).
- <sup>9)</sup> *K. H. Slotta* und *R. Tschesche*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1021 (1927).
- <sup>10)</sup> *W. Dieckmann* und *H. Kämmerer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2981 (1905).
- <sup>11)</sup> *A. Reißert* und *K. Brüggemann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 981 (1924).
- <sup>12)</sup> *H. Staudinger*, *E. Anthes* und *F. Pfenniger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1928 (1916).
- <sup>13)</sup> *A. Schönberg*, *W. I. Awad* und *N. Latif*, J. Chem. Soc. **1951**, 1368.
- <sup>14)</sup> *R. Huisgen*, *M. Seidel*, *G. Wallbillich* und *H. Knupfer*, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
- <sup>15)</sup> *A. Werner* und *H. Buss*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 2193 (1894).
- <sup>16)</sup> *W. Walter* und *H.-D. Bode*, Liebigs Ann. Chem. **698**, 131 (1966).