

Reaktionen von bifunktionellen Säurechloriden mit silylierten Diaminosulfanen

Richard Neidlein* und Werner Lehr¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 27. März 1980

Die Reaktion von metallierten *N*-(Trimethylsilyl)alkylaminen **1a–f** mit SCl_2 führte zu den silylierten Diaminosulfanen **3a–f**; aus dem Chlorsulfenamid-Derivat **4** wurde mit Cyclohexylamin das Diaminosulfan **6** erhalten, aus dem Chlorsulfenamid **8** wurden mit den metallierten *N*-(Trimethylsilyl)alkylaminen **9a, b** die Diaminosulfane **10a, b**, aus **3b–e** mit Oxalylchlorid unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan die 2,5-Dialkyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dione **12a–d** dargestellt, welche mit H_2O_2 in die entsprechenden *S*-Oxide **13b–d** umgewandelt wurden.

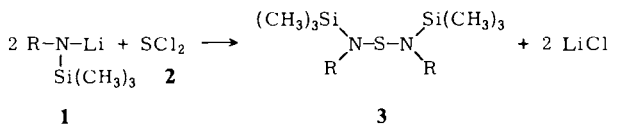
Reactions of Bifunctional Acyl Chlorides with Silylated Diaminosulfanes

The reaction of metallated *N*-(trimethylsilyl)alkylamines **1a–f** with SCl_2 yielded the silylated diaminosulfanes **3a–f**; the chlorosulfenamide derivative **4** reacted with cyclohexylamine to give the diaminosulfane **6**, the chlorosulfenamide **8** with metallated *N*-(trimethylsilyl)alkylamines **9a, b** to yield the diaminosulfanes **10a, b**, and **3b–e** with oxalyl chloride under elimination of chlorotrimethylsilane to form the 2,5-dialkyl-1,2,5-thiadiazolidine-3,4-diones **12a–d**, which were oxidized with H_2O_2 to the corresponding *S*-oxides **13b–d**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über neue S^{II} – und S^{IV} – N-Bindungssysteme^{2–8)}, ihre chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften bemühten wir uns um neue Synthesewege zur Darstellung von Dialkyl- bzw. Diaryl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dionen ausgehend von disilylierten Diaminosulfanen mit Hilfe bifunktioneller Säurechloride; auf diesem Wege sollte es auch möglich sein, Barbitursäurederivate zu synthetisieren, die in der Harnstoffgruppierung anstelle der Carbonylgruppe S und –SO– gebunden enthalten und unseres Wissens bisher unbekannt sind. In der Literatur fanden sich nur wenige Angaben über Darstellung und Reaktionsverhalten doppelsilylierter Diaminosulfane^{9–16)}.

Im folgenden wird über die Darstellung neuer silylierter Diaminosulfane und deren Reaktionen mit Oxalylchlorid berichtet. Die *N*-(Trimethylsilyl)alkylamine **1** (H statt Li)^{17–19)} wurden nach bekanntem Verfahren metalliert; setzte man die Lithium-*N*-(trimethylsilyl)alkylamide **1a–f** in Ether mit Schwefeldichlorid um^{11–13)}, so konnten die entsprechenden silylierten Diaminosulfane **3a–f** isoliert werden. Das aus dem Sulfenylchlorid **4** mit Cyclohexylamin zugängliche *N*-*tert*-Butyl-*N'*-cyclohexyl-*N*-(trimethylsilyl)diaminosulfan (**6**) konnte nicht nach Metallierung und erneuter Reaktion mit Chlortrimethylsilan in ein nichtsymmetrisch substituiertes disilyliertes Diaminosulfan (**7**) übergeführt werden.

Wird hingegen 1-Piperidinsulphenylchlorid (**8**) mit Hexamethyldisilazan-Natrium (**9a**) umgesetzt, so resultiert *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-1-piperidinsulfenamid (**10a**), mit dem Lithiumamid **9b** entsteht *N-tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)-1-piperidinsulfenamid (**10b**).



1a/3a: R = *n*-C₄H₉

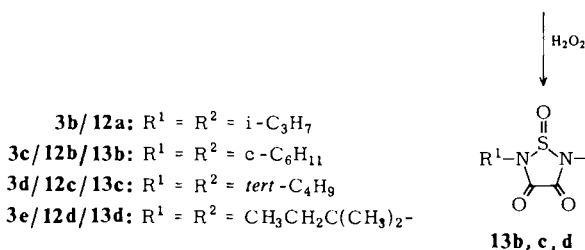
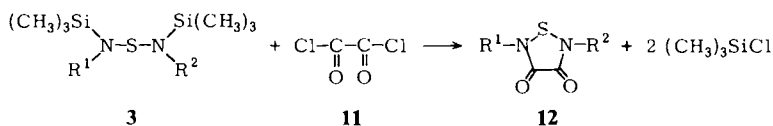
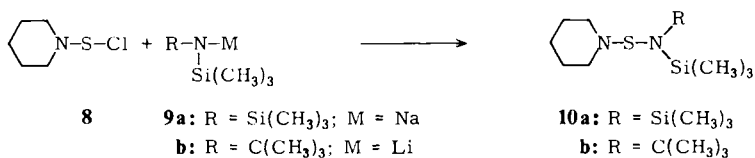
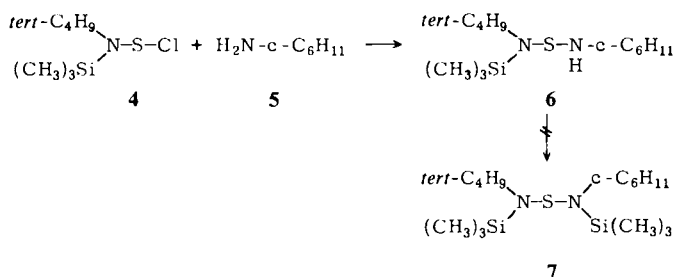
1d/3d: R = C(CH₃)₃

1b/3b: R = *i*-C₃H₇

1e/3e: R = CH₃CH₂C(CH₃)₂-

1c/3c: R = *c*-C₆H₁₁

1f/3f: R = CH₃C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂-



Kürzlich zeigten wir^{8,9)}, daß nur *N-tert*-Butyl-*N'*-phenyl- und *N,N'*-Di-*tert*-butylschwefeldiimid mit Oxalylchlorid zu 1,1-Dichlor-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion-Derivaten reagierte. Deren Umsetzung mit Triethylamin führte zu 1,2,5-Thiadiazolidin-

Abkömmlingen, mit Wasser hingegen zu den 1,2,5-Thiadiazolidin-3,4-dion-1-oxiden. Alle Versuche, auf diesen Wegen zu weiteren neuen heterocyclischen Fünfringen **12** zu gelangen, waren fehlgeschlagen. Wurden hingegen an beiden Stickstoffatomen silylierte Diaminosulfane **3** mit Oxalylchlorid in Dichlormethan zur Reaktion gebracht, so wurden in guten Ausbeuten die 2,5-Dialkyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dione **12a–d** erhalten. **12a** konnte nur als Rohprodukt isoliert, jedoch spektroskopisch charakterisiert werden; in siedendem Cyclohexan zersetzte es sich innerhalb weniger Minuten zu *N,N'*-Diisopropylloxalsäurediamid. **12b–d** sind sehr beständig. Ihre Behandlung mit Wasserstoffperoxid in ethanolischer Lösung führte in hohen Ausbeuten zu den S-Oxiden **13b–d**.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir sehr für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Anfertigung und Diskussion von Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. W. Kramer, Dipl.-Chem. G. Schäfer und Herrn G. Beutel für die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 177 und 325. – ^1H -NMR-Spektren: Bruker HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe und T-60-A der Fa. Varian, Bremen. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik (direct analysis of daughter ions). – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau. – Alle Versuche wurden mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Bis[butyl(trimethylsilyl)amino]sulfan (3a): Zu einer Lösung von 21.78 g (0.15 mol) *N*-(Trimethylsilyl)butylamin in 75 ml Ether werden bei Raumtemp. 0.15 mol einer titrierten etwa 20proz. *n*-Butyllithium-Lösung gegeben. Man kühlt auf -78°C , läßt die Lösung von 7.72 g (0.075 mol) Schwefeldichlorid in 50 ml Ether zutropfen, läßt über Nacht auf Raumtemp. erwärmen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht gründlich mit Ether nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird wiederholt i. Vak. destilliert; hellgelbes Öl. Ausb. 10.25 g (43%); Sdp. $68-69^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. – ^1H -NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 0.16$ (s, 18H, $2 \times \text{SiMe}_3$), $0.70-1.92$ (m, 14H, $2 \times [\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$), $2.53-2.99$ (m, 4H, NCH_2). – MS (100 eV): m/e (*I*, %) = 320 (M^+ , 62), 263 (55), 176 (14), 144 (63), 134 (100), 73 (99).

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$ (320.7) Ber. C 52.43 H 11.31 N 8.73 S 10.00

Gef. C 52.09 H 11.17 N 8.88 S 10.11

Bis[isopropyl(trimethylsilyl)amino]sulfan (3b): Aus 18.40 g (0.14 mol) *N*-(Trimethylsilyl)isopropylamin in 100 ml Ether, 0.15 mol *n*-Butyllithium und 7.21 g (0.070 mol) Schwefeldichlorid in 10 ml Ether analog **3a**; hellgelbes Öl, Ausb. 6.15 g (30%); Sdp. $65^\circ\text{C}/2.10^{-2}$ Torr. – ^1H -NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 0.20$ (s, 18H, SiMe_3), 1.24 (d, CH_3), 3.47 (sept, CH). – MS (100 eV): m/e (*I*, %) = 292 (M^+ , 23), 249 (66), 207 (66), 135 (7), 130 (25), 119 (19), 114 (100), 73 (95).

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_2$ (292.6) Ber. C 49.25 H 11.02 N 9.57 S 10.96

Gef. C 48.58 H 10.98 N 9.40 S 11.14

Bis[cyclohexyl(trimethylsilyl)amino]sulfan (3c): Aus 34.3 g (0.20 mol) *N*-(Trimethylsilyl)cyclohexylamin in 100 ml Ether, 0.20 mol *n*-Butyllithium und 10.30 g (0.10 mol) Schwefeldichlorid in 20 ml Ether analog **3a**; Umkristallisation aus Essigester, farblose Kristalle. Ausb. 11.1 g (30%); Schmp. 74–76°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.19 (s, SiMe₃), 0.85–1.98 (m, [CH₂]₅), 2.62–3.10 (m, NCH). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 372 (M⁺, 58), 289 (100), 207 (88), 202 (13), 170 (34), 119 (8), 73 (95).

C₁₈H₄₀N₂SSi₂ (372.8) Ber. C 58.00 H 10.82 N 7.51 S 8.60

Gef. C 58.00 H 10.86 N 7.49 S 8.61

Bis[(1,1-dimethylpropyl)(trimethylsilyl)amino]sulfan (3e): Aus 23.75 g (0.15 mol) 1,1-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)propylamin in 100 ml Ether, 0.15 mol *n*-Butyllithium und 7.72 g (0.075 mol) Schwefeldichlorid in 20 ml Ether analog **3a**. Umkristallisation aus Essigester (Absaugen der Kristalle durch tiefgekühlte Fritte); farblose Kristalle bzw. farbloses Öl. Ausb. 10.11 g (39%); Schmp. ca. 0°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.33 (s, SiMe₃), 0.97 (t, CH₂CH₃), 1.31 (s, C(CH₃)₂), 1.79 (q, CH₂CH₃). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 348 (M⁺, 3), 277 (5), 207 (100), 119 (22), 73 (90).

C₁₆H₄₀N₂SSi₂ (348.7) Ber. C 55.11 H 11.51 N 8.02 S 9.19

Gef. C 54.89 H 11.52 N 8.21 S 9.14

Bis[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)(trimethylsilyl)amino]sulfan (3f): Aus 10.60 g (50 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-*N*-(trimethylsilyl)butylamin in 30 ml Ether, 50 mmol *n*-Butyllithium und 2.58 g (25 mmol) Schwefeldichlorid in 10 ml Ether analog **3a**; Umkristallisation aus Essigester, farblose Kristalle. Ausb. 3.67 g (34%); Schmp. 130°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.30 (s, SiMe₃), 1.01 (s, CMe₃), 1.44 (s, CMe₂), 1.82 (s, CH₂). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 433 (M⁺, 2), 320 (4), 207 (91), 135 (90), 119 (44), 73 (100).

C₂₂H₅₂N₂SSi₂ (432.9) Ber. C 61.04 H 12.10 N 6.47 S 7.40

Gef. C 60.72 H 11.93 N 6.82 S 7.08

[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino](cyclohexylamino)sulfan (6): Zu einer Lösung von 5.95 g (60 mmol) Cyclohexylamin und 6.06 g (60 mmol) Triethylamin in 150 ml Ether wird bei –78°C in 5 h eine Lösung von 15.04 g (71 mmol) *[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]sulfenylchlorid (4)*¹⁰ (Rohprodukt) in 300 ml Ether getropft; die Aufarbeitung erfolgt analog **3a**. Hellgelbes Öl, Ausb. 9.0 g (55%); Sdp. 81–83°C/10^{–3} Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.23 (s, SiMe₃), 1.27 (s, CMe₃), 0.52–2.03 (m, [CH₂]₅), 2.53–3.03 (NCH, NH). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 274 (M⁺, 6), 217 (34), 135 (96), 119 (36), 73 (100).

C₁₃H₃₀N₂SSi₂ (274.55) Ber. C 56.87 H 11.01 N 10.20 S 11.68

Gef. C 56.67 H 10.67 N 10.46 S 11.95

[Bis(trimethylsilyl)amino]piperidinosulfan (10a): Zu einer Suspension von 7.43 g (40 mmol) Hexamethyldisilazan-Natrium in 50 ml wasserfreiem Ether wird bei –78°C eine Lösung von 6.07 g (40 mmol) 1-Piperidinsulfenylchlorid (**8**) in 75 ml wasserfreiem Ether getropft und wie bei **3a** aufgearbeitet. Hellgelbes Öl; Ausb. 7.67 g (69%); Sdp. 72–74°C/10^{–1} Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.21 (s, SiMe₃), 1.24–1.71 (m, [CH₂]₃), 2.81–3.18 (m, N(CH₂)₂).

C₁₁H₂₈N₂SSi₂ (276.6) Ber. C 47.77 H 10.20 N 10.13 S 11.59

Gef. C 47.43 H 10.47 N 10.42 S 12.07

[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]piperidinosulfan (10b): Eine Lösung von 6.54 g (45 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)-*tert*-butylamin in 75 ml Ether wird mit 45 mmol *n*-Butyllithium metalliert und nach Abkühlen auf –78°C tropfenweise mit einer Lösung von 6.83 g (45 mmol) 1-Piperidinsulfenylchlorid (**8**) in 100 ml Ether versetzt; Aufarbeitung wie bei **3a**. Hellgelbe Flüssigkeit; Sdp. 65–68°C/5.10^{–2} Torr; Ausb. 6.98 g (60%). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 0.27

(s, SiMe₃), 1.28 (s, CMe₃), 1.35–1.61 (m, [CH₂]₃), 2.83–3.21 (m, N(CH₂)₂). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 260 (*M*⁺, 19), 203 (68), 135 (16), 119 (7), 84 (100).

C₁₂H₂₈N₂SSi (260.5) Ber. C 55.33 H 10.83 N 10.75 S 12.30
Gef. C 55.35 H 10.97 N 10.69 S 12.32

2,5-Diisopropyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (12a): Eine Lösung von 0.38 g (3.0 mmol) Oxalylchlorid in 20 ml CCl₄ wird innerhalb von 90 min zu einer Lösung von 0.88 g (3.0 mmol) **3b** in 10 ml CCl₄ getropft. Nach 6 h wird filtriert und das Lösungsmittel bei Raumtemp. entfernt. Farblose Kristalle, Ausb. 0.48 g (81%). – IR (KBr): 1757, 1788 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (d, 3 H, CH₃), 4.85 (sept., CH). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 202 (*M*⁺, 40), 160 (51), 118 (100), 86 (98), 84 (17), 58 (97), 41 (99).

C₈H₁₄N₂O₂S (202.1) Ber. 202.0776 Gef. 202.0769 (MS)

2,5-Dicyclohexyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (12b): Aus 0.26 g (2.0 mmol) Oxalylchlorid in 10 ml Dichlormethan, 0.75 g (2.0 mmol) **3c** in 10 ml Dichlormethan analog **12a**. Farblose Kristalle, Schmp. 189°C; Ausb. 525 mg (93%). – IR (KBr): 1688, 1710 (C=O); (CHCl₃): 1680, 1710 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.67–2.23 (m, [CH₂]₅), 4.20–4.73 (m, NCH). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 282 (5, *M*⁺), 200 (11), 118 (100), 83 (76).

C₁₄H₂₂N₂O₂S (282.4) Ber. C 59.54 H 7.85 N 9.92 S 11.35
Gef. C 59.40 H 7.76 N 9.91 S 11.04

2,5-Di-tert-butyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (12c): Aus 0.26 g (2.0 mmol) Oxalylchlorid in 10 ml Chloroform, 0.64 g (2.0 mmol) Bis[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]sulfan (**3d**)¹⁶ in siedender Lösung von 10 ml Dichlormethan, anschließend 7 h Erhitzen der Reaktionslösung, dann analog **12a**. Farblose Kristalle, Schmp. 209–210°C; Ausb. 240 mg (52%). – IR (KBr): 1666, 1696 (C=O); (CHCl₃): 1671, 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.59 (s, CMe₃). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 230 (9, *M*⁺), 174 (28), 129 (8), 118 (62), 84 (40), 57 (100).

C₁₀H₁₈N₂O₂S (230.3) Ber. C 52.15 H 7.88 N 12.16 S 13.92
Gef. C 51.89 H 7.91 N 12.26 S 13.64

2,5-Bis(1,1-dimethylpropyl)-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (12d): Aus 0.20 g (1.6 mmol) Oxalylchlorid in 15 ml Dichlormethan, 0.56 g (1.6 mmol) **3e** in 15 ml Dichlormethan analog **12a**. Farblose Kristalle, Schmp. 127–129°C; Ausb. 300 mg (73%). – IR (KBr): 1664, 1693 (C=O); (CHCl₃): 1663, 1695 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, CH₂CH₃), 1.58 (s, CMe₃), 2.09 (q, CH₂CH₃). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 258 (30, *M*⁺), 188 (54), 119 (88), 84 (17), 71 (100).

C₁₂H₂₂N₂O₂S (258.4) Ber. C 55.78 H 8.58 N 10.84 S 12.41
Gef. C 55.46 H 8.59 N 10.86 S 12.23

2,5-Dicyclohexyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion-1-oxid (13b): Eine Lösung von 0.21 g (0.75 mmol) **12b** in 10 ml Ethanol wird mit 0.6 ml (5 mmol) wäbr. Wasserstoffperoxidlösung (30proz.) auf 50°C erwärmt; nach 5 h und 25 h werden jeweils weitere 0.6 ml Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach vollständiger Oxidation (DC-Kontrolle: Kieselgel, CHCl₃) wird bis zum beginnenden Sieden der Lösung erhitzt, dann langsam Wasser bis zur Trübung zugegeben und filtriert; beim Abkühlen fallen farblose Kristalle an. Schmp. 164–166°C; Ausb. 192 mg (86%). – IR (KBr): 1722, 1755 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.76–2.28 (m, [CH₂]₅), 3.85–4.25 (m, NCH). – MS (100 eV): *m/e* (*I*, %) = 217 (69, *M*⁺ – C₆H₉), 135 (81), 83 (100).

C₁₄H₂₂N₂O₃S (298.4) Ber. C 56.35 H 7.43 N 9.39 S 10.74
Gef. C 56.50 H 7.44 N 9.47 S 10.63

2,5-Di-tert-butyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion-1-oxid (13c): Aus 0.46 (2.0 mmol) **12c** in 10 ml Methanol und 0.6 ml (5 mmol) wäbr. Wasserstoffperoxidlösung (30proz.) analog **13b**. Farblose

Kristalle, Schmp. 147 °C; Ausb. 418 mg (85%). – IR (KBr): 1732, 1758 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.67 (s, CMe_3). – MS (100 eV): m/e (I, %) = 246 (6, M^+), 191 (20), 135 (46), 84 (99), 57 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (246.3) Ber. C 48.77 H 7.36 N 11.37 S 13.02
Gef. C 48.94 H 7.48 N 11.33 S 12.85

2,5-Bis(1,1-dimethylpropyl)-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion-1-oxid (13d): Aus 105 mg (0.40 mmol) **12d** in 5 ml Ethanol und 0.25 ml (2.0 mmol) wäßr. Wasserstoffperoxidlösung (30proz.) analog **13b**. Farblose Kristalle; Schmp. 58 °C; Ausb. 88 mg (80%). – IR (KBr): 1720, 1740 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, CH_2CH_3), 1.61 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (q, CH_2CH_3). – MS (100 eV): m/e (I, %) = 275 (2, M^+), 205 (79), 175 (79), 135 (53), 54 (99), 71 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (274.4) Ber. C 52.53 H 8.08 N 10.21 S 11.68
Gef. C 52.61 H 7.88 N 10.27 S 11.33

-
- ¹⁾ W. Lehr, geplante Dissertation, Univ. Heidelberg 1980.
²⁾ R. Neidlein und W. Lehr, Chem.-Ztg. **104**, 200 (1980).
³⁾ R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 433 (1975).
⁴⁾ R. Neidlein und P. Leinberger, Angew. Chem. **87**, 811 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 762 (1975).
⁵⁾ R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 465 (1975).
⁶⁾ R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **110**, 3149 (1977).
⁷⁾ R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **111**, 698 (1978).
⁸⁾ R. Neidlein und P. Leinberger, Synthesis **1977**, 63.
⁹⁾ ^{9a)} R. Neidlein, P. Leinberger und A. Hotzel, Org. Mass Spectrom. **12**, 628 (1977). – ^{9b)} R. Neidlein und P. Leinberger, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **311**, 520 (1978).
¹⁰⁾ O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Z. Naturforsch., Teil B **1974**, 277.
¹¹⁾ O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, Z. Naturforsch., Teil B **1974**, 444.
¹²⁾ G. Wolmershäuser, C. R. Brulet und G. B. Street, Inorg. Chem. **17**, 3586 (1978).
¹³⁾ U. Wannagat und H. Kuckertz, Angew. Chem. **74**, 117 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 113 (1962).
¹⁴⁾ D. Rinne und A. Blaschette, Chem.-Ztg. **98**, 456 (1974).
¹⁵⁾ D. Rinne, A. Blaschette und H. C. Marsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 55 (1976).
¹⁶⁾ G. Wolmershäuser, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1976.
¹⁷⁾ R. M. Pike, J. Org. Chem. **26**, 232 (1961).
¹⁸⁾ A. W. Jarvie und D. Lewis, J. Chem. Soc. **1963**, 1073.
¹⁹⁾ J. P. Hardy und W. D. Cumming, J. Am. Chem. Soc. **93**, 928 (1971).

[104/80]