

Neue [4.5]-Spiroheterocyclen mit CO – NR-Sequenz durch Ruthenium-katalysierte Spirocyclisierung von Isocyanaten

Gerhard Herrmann und Georg Süß-Fink*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 4. Dezember 1984

Alkylisocyanate reagieren in Gegenwart von Triethylsilan und von katalytischen Mengen an $[N(PPh_3)_2][HRu_3(CO)_{10}(SiEt_3)_2]$ zu 1,3,6,8,10-Pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetronen. Die neuen Spiroheterocyclen $RN-CO-NR-CO-NR-\dot{C}-NR-CO-NR-\dot{C}O$ bestehen aus alternierenden CO- und NR-Baueinheiten. Aus Diisocyanaten entstehen duroplastische Polymere mit CO – NR-Sequenz und Spiro-C-Vernetzung.

Novel [4.5]-Spiroheterocycles Presenting a CO – NR Sequence by Ruthenium Catalyzed Spirocyclisation of Isocyanates

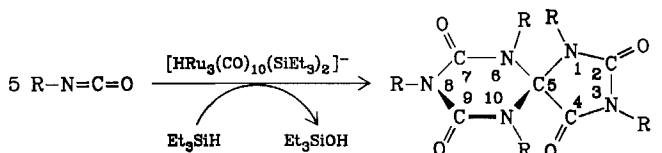
Alkyl isocyanates react in the presence of triethylsilane and catalytic amounts of $[N(PPh_3)_2][HRu_3(CO)_{10}(SiEt_3)_2]$ to give 1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decane-2,4,7,9-tetrones. The novel spiroheterocycles $RN-CO-NR-CO-NR-\dot{C}-NR-CO-NR-\dot{C}O$ consist of alternating CO and NR building units. Diisocyanates result in the formation of duroplastic polymers with CO – NR sequence and spiro-C ties.

Isocyanate spielen als reaktive Verbindungen eine erhebliche Rolle in der organischen Synthese¹⁾. In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ haben wir kürzlich eine neuartige, homogen katalysierte Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten beschrieben, die einen verblüffend einfachen Zugang zu einer neuen Reihe von Spiroheterocyclen eröffnet. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Triethylsilan und dem bei katalytischen Silylierungsreaktionen entdeckten³⁾ Clusteranion $[HRu_3(CO)_{10}(SiEt_3)_2]^-$ als Katalysator. Im folgenden berichten wir über die Verallgemeinerung dieser neuen Reaktion: Neben der röntgenographisch gesicherten Methylverbindung²⁾ lassen sich auch Ethyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl- und *n*-Butylderivate sowie gemischte Produkte synthetisieren.

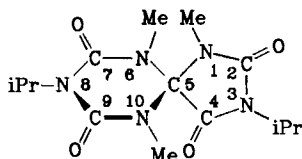
Die Umsetzung von Alkylisocyanaten mit Et_3SiH und $[N(PPh_3)_2][HRu_3(CO)_{10}(SiEt_3)_2]$ (5000:1000:1) in Tetrahydrofuran (THF)-Lösung bei 120°C ergibt in guten Ausbeuten die spiroheterocyclischen Verbindungen 1–5. Im Falle $R = Me$ (1) kristallisiert das Produkt beim Abkühlen direkt aus der Reaktionslösung aus; die homologen Verbindungen 2–5 sind aufgrund ihrer besseren Löslichkeit nur mit chromatographischen Methoden isolierbar.

Aus Isocyanatmischungen entstehen unter den Reaktionsbedingungen gemischte Produkte, die sich nur schwer trennen lassen: Die Umsetzung von Methylisocyanat mit Isopropylisocyanat liefert nach der GC/MS-Analyse sämtliche der erwarteten [4.5]-Spiroheterocyclen; die beiden Hauptprodukte 6 und 7 lassen sich dünnenschichtchromatographisch isolieren.

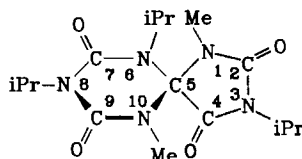
Bei dieser katalytischen Reaktion werden fünf Isocyanatmoleküle zu dem [4.5]-spiroheterocyclischen System verknüpft. Das zugesetzte Triethylsilan dient offenbar dazu, einem der fünf Isocyanatmoleküle den Sauerstoff zu entziehen: Das dabei gebildete Triethylsilanol sowie dessen Kondensationsprodukt Hexaethyldisiloxan lassen sich gaschromatographisch im Reaktionsgemisch nachweisen. Das als Katalysator eingesetzte Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ wird unter den Reaktionsbedingungen verändert; der aus der Lösung gewonnene metallorganische Rückstand ist aber bei weiteren Ansätzen nahezu unverändert katalytisch aktiv.



	1	2	3	4	5
R	Me	Et	nPr	iPr	nBu



6



7

Die Verbindungen 1–7 sind farblose, luftstabile Substanzen: Das Methylderivat 1 kristallisiert in langen, glänzenden Nadeln, während die übrigen Verbindungen als zum Zerfließen neigende Kristallmassen erhalten werden. Das *n*-Butylderivat 5 fällt bei der Isolierung aus Dichlormethan als zähflüssiges Öl an, das erst nach einigen Tagen durchkristallisiert. Alle Produkte 1–7 sind sehr gut in Dichlormethan und Chloroform löslich; mit Ausnahme von 1 lösen sie sich auch gut in Tetrahydrofuran.

Den Verbindungen 1–7 liegt nach den spektroskopischen Befunden ein [4.5]-spirocyclisches Gerüst aus alternierenden CO- und NR-Baueinheiten zugrunde. Nach der Röntgenstrukturanalyse²⁾ des Methylderivats 1 sind sowohl der Fünfring als auch der Sechsring nahezu planar: Die Abweichung von den zugehörigen besten Ebenen beträgt weniger als 4 pm. Typischerweise stehen die beiden Ringebenen aufeinander senkrecht; der Winkel beträgt 90.5°.

Die Zusammensetzung von 1–7 ist elementaranalytisch und massenspektroskopisch gesichert. In den Massenspektren werden neben den Molekülionen die CO- und NR-ärmeren Bruchstücke beobachtet; besonders charakteristisch ist in allen Fällen die Abspaltung von zwei Isocyanatfragmenten.

Die einheitliche CO–NR-Sequenz der Verbindungen 1–7 gibt sich in den Infrarotspektren als charakteristisches Muster von einer schwachen und drei starken Absorptionen im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zu erkennen. Die Intensität

der Banden im $\nu(\text{CH})$ -Bereich nimmt erwartungsgemäß mit steigender Kettenlänge der Substituenten R zu. Eine bei allen Verbindungen fast lagekonstant auftretende Doppelbande um 750 cm^{-1} scheint von Gerüstschrwingungen herzurühren (Tab. 1).

Tab 1. IR-Daten der Spiroheterocyclen 1–7. KBr-Preßlinge, Werte in cm^{-1}

	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{Gerüst})$
1	2960 w, br	1795 m, 1740 vs, 1710 vs, 1675 vs	750 s, 740 m
2	2980 s, 2960 m, 2940 m, 2880 w	1790 s, 1737 vs, 1710 vs, 1678 vs	750 s, 740 sh
3	2975 s, 2940 m, 2880 m	1795 m, 1742 vs, 1720 vs, 1679 vs	755 s, 740 sh
4	3005 sh, 2990 w, 2945 w, 2890 vw	1785 w, 1735 s, 1715 vs, 1680 vs	758 m, 748 vw
5	2960 s, 2940 m, 2880 m	1795 w, 1740 vs, 1717 vs, 1678 vs	753 m, 738 w
6	2990 m, 2940 w, 2883 vw	1788 m, 1733 vs, 1708 vs, 1682 vs	755 s, 748 s
7	2992 s, 2950 m, 2885 w	1785 s, 1730 vs, 1710 vs, 1675 vs	758 s, 750 s

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Spiroheterocyclen 1–7. CDCl_3 -Lösung, Werte in ppm

	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH})$
1	2.92 (s, 9), 3.24 (s, 3), 3.36 (s, 3)		
2	1.07 (t, 3), 1.10 (t, 6), 1.13 (t, 3), 1.20 (t, 3)	2.73 (m, 2), 3.15 (q, 2), 3.42 (m, 2), 3.63 (q, 2), 3.81 (q, 2)	
3	0.63–0.94 (m, 15)	1.17–1.70 (m, 10), 2.32–3.76 (m, 10)	
4	1.24–1.47 (m, 30)		2.94 (sp, 2), 3.54 (sp, 1), 4.28 (sp, 1), 4.72 (sp, 1)
5	0.79–0.93 (m, 15)	1.04–1.72 (m, 30), 2.56 (m, 2), 3.05 (m, 2), 3.32 (m, 2), 3.56 (m, 2), 3.77 (m, 2)	
6	1.29–1.44 (m, 12), 2.79 (s, 6), 3.21 (s, 3)		3.05–3.35 (m, 1), 4.35 (sp, 1)
7	1.25–1.55 (m, 18), 2.75 (s, 3), 3.17 (s, 3)		2.97 (sp, 1), 3.32 (sp, 1), 4.35 (sp, 1)

Weniger charakteristisch sind die ^1H -NMR-Spektren von 1–7, in denen die ^1H -Resonanzen der Substituenten R zumeist nicht vollständig aufgelöst sind. Selbst beim Methylderivat 1 ist dieser Effekt stark ausgeprägt: Die Signale der CH_3 -Gruppen an N-1, N-6 und N-10 fallen zu einem einzigen Signal mit dreifacher Intensität zusammen. Bei den übrigen Verbindungen treten zwar deutliche Unter-

schiede in den chemischen Verschiebungen auf, allerdings überlagern sich die komplizierten Signalmuster teilweise (Tab. 2).

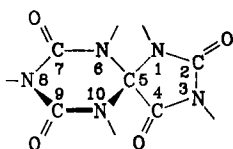
Aussagekräftiger sind die ^{13}C -NMR-Spektren von **1**–**7**, in denen die Resonanzen strukturrähnlicher Gruppen besser unterschieden werden können. Als strukturbeweisend sehen wir eine in allen Fällen im Bereich quartärer Kohlenstoffatome auftretende Resonanz um 86 ppm an, die dem Spiro-C-Atom zugeordnet wird. Im Carbonylbereich der einheitlich substituierten Spiroheterocyclen **1**–**5** finden sich drei Resonanzen für die vier CO-Gruppen; das intensivere Signal bei höherem Feld muß von den strukturäquivalenten Kohlenstoffatomen C-7 und C-9 herrühren. Bei den gemischt substituierten Derivaten **6** und **7** tritt hier ein entscheidender Unterschied auf: Für **6** zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls das Muster der drei CO-Signale; die Substituenten in **6** sind also so angeordnet, daß die Symmetrieebene durch N-8, C-5, N-1, C-4, N-3 und C-2 erhalten bleibt. Dagegen läßt das Auftreten von vier CO-Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** auf eine unsymmetrische Anordnung der Substituenten schließen. Die Stellung der Methyl- und Isopropylsubstituenten in **6** und **7** läßt sich schließlich anhand der ^{13}C -NMR-Spektren durch Vergleich der $\delta(\text{CH}_3)$ - und $\delta(\text{CH})$ -Signale mit denen der einheitlich substituierten Derivate **1** und **4** eindeutig festlegen: Die beiden Signale bei $\delta = 29.1(2)$ und $28.8(1)$ in **1**, die den äquivalenten Methylgruppen an N-6 und N-10 sowie der sehr ähnlichen Methylgruppe an N-1 zugeordnet werden können, finden sich in **6** fast unverändert wieder [$\delta = 29.4(2)$ und $28.5(1)$]. Daraus läßt sich schließen, daß die N-6-, N-10- und N-1-ständigen Substituenten in **6** Methyl-

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Spiroheterocyclen **1**–**7**. CDCl_3 -Lösung, ^1H -breitbandentkoppelt (1000 Hz), Werte in ppm

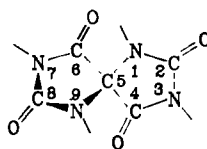
	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{CO})$
1	23.7 (1), 25.1 (1), 28.8 (1), 29.1 (2)			86.6	150.7, 153.7, 167.0
2	13.1 (3), 13.5 (2)	34.1 (1), 34.3 (1), 36.9 (1), 39.7 (2)		86.3	150.0, 153.3, 166.5
3	11.0 (1), 11.1 (1), 11.2 (2), 11.3 (1)	21.0 (2), 21.2 (1), 21.6 (1), 21.9 (1), 40.8 (1), 40.9 (1), 43.1 (1), 46.5 (2)		86.3	150.3, 153.7, 166.4
4	19.3 (2), 19.4 (2), 19.9 (2), 21.2 (2), 21.6 (2)		44.0 (1), 45.1 (1), 46.0 (1), 50.6 (2)	87.6	149.6, 153.0, 166.2
5	13.3 (5)	19.9 (2), 20.1 (3), 29.6 (2), 30.0 (1), 30.4 (2), 38.9 (2), 41.4 (1), 44.7 (2)		86.3	150.2, 153.7, 166.3
6	19.4 (2), 20.2 (2), 28.5 (1), 29.4 (2)		44.3 (1), 44.5 (1)	85.7	150.4, 152.3, 165.8
7	19.2 (1), 19.5 (2), 20.1 (1), 21.2 (2), 28.1 (1), 29.5 (1)		44.3 (1), 44.8 (1), 50.7 (1)	86.7	149.6, 150.7, 152.7, 166.1

gruppen sind, so daß die Isopropylgruppen die N-3- und die N-8-Positionen besetzen müssen. Auch im Spektrum von **7** sind in diesem Bereich zwei Signale vorhanden [$\delta = 29.5(1)$ und $28.1(1)$]; diese Signale müssen von Methylsubstituenten an N-10 und N-1 herrühren, da eine symmetrische Anordnung der CH_3 -Gruppen an N-6 und N-10 wegen der in den vier CO-Signalen zum Ausdruck kommenden Asymmetrie des Moleküls ausscheidet. Die drei Isopropylsubstituenten in **7** nehmen also die Positionen an N-3, N-6 und N-8 ein. Die Stellung der Substituenten in **6** und **7** überrascht nicht: Die sperrigen Isopropylgruppen besetzen die sterisch günstigsten Plätze am spirocyclischen System (Tab. 3).

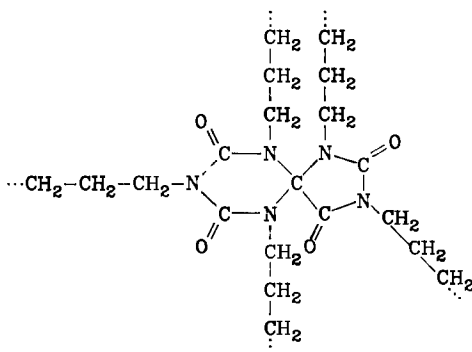
Die [4.5]-Spiroheterocyclen **1–7** sind NR-Homologe der seit 1897 bekannten⁴⁾ und 1911 als [4.4]-spirocyclische Systeme erkannten⁹⁾ 5,5-Dihydantoine (1,3,7,9-Tetraazaspiro[4.4]nonan-2,4,6,8-tetrone).



1,3,6,8,10-Pentaazaspiro-
[4.5]decan-2,4,7,9-tetrone
1–7



1,3,7,9-Tetraazaspiro-
[4.4]nonan-2,4,6,8-tetrone
(5, 5-Dihydantoine)



Vorschlag für das spiroheterocyclische
Strukturelement im Polymeren **8**

Die von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ in Gegenwart von Et_3SiH katalysierte Spirocyclisierung von Isocyanaten gestattet mit der Bildung von 1,3,6,8,10-Pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetronen in einer einstufigen Synthese den Aufbau eines spiroheterocyclischen Systems mit verschiedengliedrigen Ringen. Der katalytische Prozeß ist allerdings sehr empfindlich im Hinblick auf die Variation des Substituenten R am Isocyanat. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode wird sowohl durch elektronische als auch durch sterische Faktoren eingeschränkt: Phenylisocyanat und *tert*-Butylisocyanat reagieren unter den Reaktionsbedingungen nicht, im Fall von Octadecylisocyanat entsteht Dioctadecylharnstoff⁶⁾.

Diisocyanate führen erwartungsgemäß zu polymeren Produkten: Aus Hexamethylendiisocyanat wird in Gegenwart von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ und Et_3SiH ein duroplastischer, weißer Feststoff **8** erhalten, der sich zu einem feinkörnigen, völlig unlöslichen Pulver vermahlen läßt.

Das nur mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzbare Produkt **8** ist nur als Festkörper charakterisierbar. Nach der Elementaranalyse enthält **8** außer C, H, N und O auch Silicium; möglicherweise sind die Endgruppen durch Triethylsilylreste abgesättigt. Im IR-Spektrum (KBr) von **8** ist die CO—NR-Sequenz anhand der charakteristischen Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 1790 m, 1740 s, 1710 s und 1680 vs cm^{-1} erkennbar. Ein wichtiges Indiz für das Vorliegen von [4.5]-Spiro-C-Verknüpfungen in **8** ist das Auftreten einer verbreiterten Doppelbande bei 755/732 cm^{-1} , die in allen [4.5]-Spiroheterocyclen **1–7** beobachtet wird und die offensichtlich auf Gerüstschrwingungen der beiden über das Spiro-C-Atom verknüpften Ringe zurückzuführen ist. Freie Isocyanatgruppen dürften in **8** nicht mehr vorhanden sein, da im Bereich um 2250 cm^{-1} keine IR-Absorptionen auftreten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. Max Herberhold, Universität Bayreuth, für die Überlassung von Institutsmitteln, sowie Johnson Matthey Chemicals Limited für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt. $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ wurde nach einer früher veröffentlichten⁷⁾ Methode dargestellt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel Fluka GF 254 verwendet. — IR-Spektren: Beckman IR 4240. — NMR-Spektren: Bruker Cryospec WM 250 (^1H), Jeol FX 90 Q (^{13}C). — GC/MS-Messungen: Finnigan MAT 312, Glaskapillarsäule OV 1704. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–7: Eine Lösung von 0.1 mmol (135 mg) $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ und 20 mmol (3.18 ml) Et_3SiH in 30 ml THF wurde mit 100 mmol des entsprechenden Alkylisocyanats versetzt; zur Synthese der gemischten Derivate **6** und **7** wurde eine Mischung von je 100 mmol Methylisocyanat und Isopropylisocyanat eingesetzt. Die Lösung wurde in einem Druckgefäß (Roth-Laboraautoklav 100 ml) auf 120°C erhitzt. Die Reaktionszeit wurde in Abhängigkeit vom Substituenten des eingesetzten Isocyanats variiert: für **1** und **2** 25 h; für **3** und **4** 48 h; für **5**, **6** und **7** 60 h. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fiel **1** quantitativ aus; der kristalline Niederschlag wurde aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindungen **2–7** wurden dünn-schichtchromatographisch isoliert: Dazu wurde die Reaktionslösung im Hochvak. eingeeengt, der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und auf Kieselgelplatten aufgetragen. Als Laufmittel wurde ein Gemisch von Cyclohexan, Dichlormethan und Diethylether (4:3:3) verwendet. Die Produkte, die sich jeweils in den Hauptzonen des Chromatogramms finden, wurden mit Dichlormethan eluiert, auskristallisiert und im Hochvak. getrocknet.

1,3,6,8,10-Pentamethyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (1): Ausb. 2.2 g (41%), Schmp. 224°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4$ (269.3) Ber. C 44.60 H 5.63 N 26.01 Gef. C 44.56 H 5.61 N 25.85

1,3,6,8,10-Pentaethyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (2): Ausb. 2.4 g (43%), Schmp. 66°C.

C₁₅H₂₅N₅O₄ (339.5) Ber. C 53.07 H 7.44 N 20.64 Gef. C 53.02 H 7.50 N 20.77

1,3,6,8,10-Penta-n-propyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (3): Ausb. 5.64 g (69%), Schmp. 51°C.

C₂₀H₃₅N₅O₄ (409.6) Ber. C 58.64 H 8.63 N 17.10 Gef. C 58.66 H 8.54 N 17.29

1,3,6,8,10-Pentaisopropyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (4): Ausb. 1.8 g (22%), Schmp. 101°C.

C₂₀H₃₅N₅O₄ (409.6) Ber. C 58.64 H 8.63 N 17.10 Gef. C 58.73 H 8.63 N 17.00

1,3,6,8,10-Penta-n-butyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (5): Ausb. 4.9 g (51%), Schmp. 48°C.

C₂₅H₄₅N₅O₄ (479.8) Ber. C 62.58 H 9.47 N 14.60 Gef. C 62.65 H 9.49 N 14.50

3,8-Diisopropyl-1,6,10-trimethyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (6): Ausb. 1.85 g (11%), Schmp. 194°C.

C₁₄H₂₃N₅O₄ (325.4) Ber. C 51.67 H 7.14 N 21.53 Gef. C 50.26 H 6.96 N 21.30⁸⁾

3,6,8-Triisopropyl-1,10-dimethyl-1,3,6,8,10-pentaazaspiro[4.5]decan-2,4,7,9-tetron (7): Ausb. 1.55 g (13%), Schmp. 173°C.

C₁₆H₂₇N₅O₄ (353.5) Ber. C 54.36 H 7.71 N 19.82 Gef. C 54.09 H 7.73 N 19.50

Umsetzung von Octadecylisocyanat: Bei Verwendung von Octadecylisocyanat nach obiger Vorschrift wurde die Reaktionsmischung 60 h auf 150°C erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus, der mit wenig kaltem Aceton gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde. Die Substanz stimmt überein mit *N,N'*-Diocadecylharnstoff⁶⁾. Ausb. 10.5 g (37%), Schmp. 113°C (Lit.⁶⁾ 114–115°C).

Umsetzung von Hexamethylendiisocyanat: Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurden 100 mmol des Diisocyanats eingesetzt; die Mischung wurde 60 h auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel dekantiert; die verbleibende, durchsichtige, gummiartige Masse wurde mechanisch zerkleinert. Nach mehrmaligem Waschen mit THF wurde die Substanz im Hochvak. getrocknet; der erhaltene harte Feststoff wurde zu einem feinen Pulver vermahlen und erneut im Hochvak. getrocknet. Ausb. 9.1 g.

Gef. C 57.90 H 8.34 N 15.60 O 15.00

¹⁾ R. Richter und H. Ulrich, *Syntheses and Preparative Applications of Isocyanates*, in: S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, Wiley-Interscience, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1977.

²⁾ G. Süß-Fink, G. Herrmann und U. Thewalt, *Angew. Chem.* **95**, 899 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 880 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1203.

³⁾ G. Süß-Fink, *Angew. Chem.* **94**, 72 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 73 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 71.

⁴⁾ E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 3012 (1897).

⁵⁾ H. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 294 (1911).

⁶⁾ W. Gerhardt, *J. Prakt. Chem.* **77**, 310 (1968).

⁷⁾ G. Süß-Fink, J. Ott, B. Schmidkonz und K. Guldner, *Chem. Ber.* **115**, 2487 (1982).

⁸⁾ Für 6 wurden die Analysenwerte wegen des Einschlusses von CH₂Cl₂ als zu niedrig gefunden; die Werte stehen in Einklang mit folgender Zusammensetzung: C₁₄H₂₃N₅O₄ · 0.15 CH₂Cl₂.