

Neue Reaktionen von Pyrimidinium-4- und -2-olaten mit 1-(Diethylamino)-1-propin

Hans Gotthardt* und Joachim Blum

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 3. Juli 1986

Die Pyrimidinium-olate vom Typ 1 und 9 reagieren mit 1-(Diethylamino)-1-propin (2) zu 5a, b, 8 bzw. 10.

Novel Reactions of the Pyrimidinium-4- and -2-olates with 1-(Diethylamino)-1-propyne

The pyrimidinium-olates of type 1 and 9 react with 1-(diethylamino)-1-propyne (2) to form the compounds 5a, b, 8, and 10, respectively.

Jüngst berichteten wir über die Synthese von 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dionen und 2(1*H*)-Pyridinonen durch 1,4-Dipolare Cycloadditionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten¹⁾ an elektronenreiche und elektronenarme Alkine²⁾. In diesen Fällen vereinigten sich die in 2-Stellung entweder unsubstituierten oder eine Ethylthiogruppe tragenden Pyrimidinium-4-olate mit Inaminen zu isolierbaren 1:1-Cycloaddukten mit 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-3,5-dion-Konstitution. Demgegenüber zeigen die 2-Alkyl-substituierten Pyrimidinium-4-olate vom Typ 1 und 9 in Gegenwart von 1-(Diethylamino)-1-propin (2) ein völlig anderes Reaktionsverhalten, über das wir hier berichten.

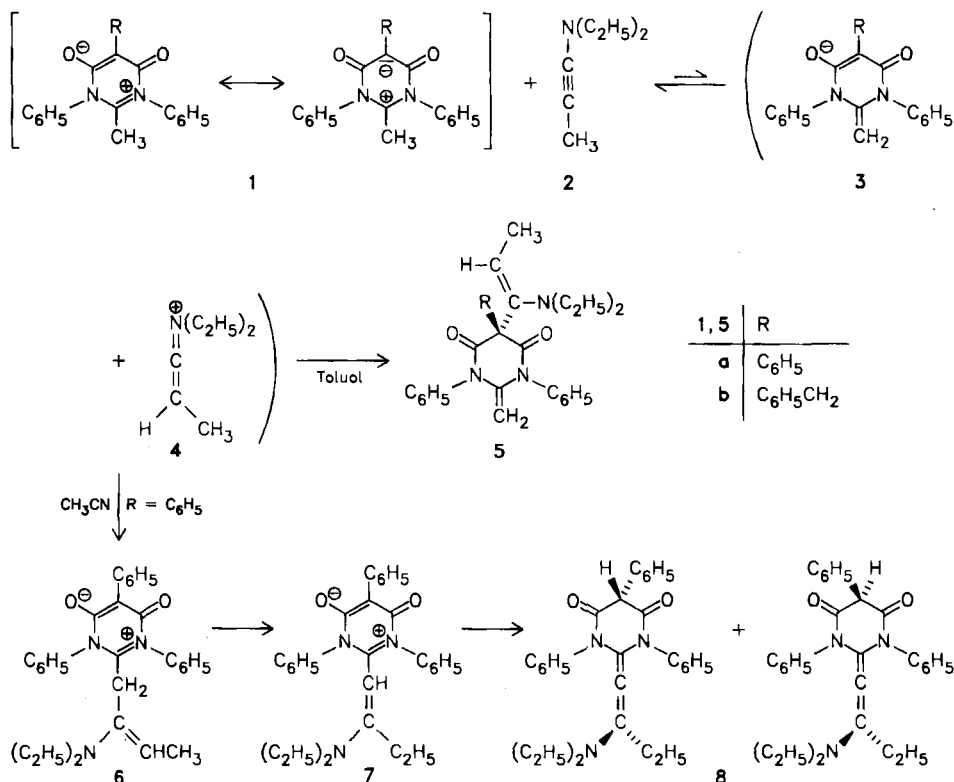
1. Reaktionen der Pyrimidinium-4-olate 1 mit 1-(Diethylamino)-1-propin (2)

Kocht man die Toluol-Suspension des 2-Methylpyrimidinium-4-olats 1a mit 2.5 Moläquiv. Inamin 2 bis zum Verschwinden von 1a unter Rückfluß, so liefert die Aufarbeitung nicht das erwartete [4+2]-Cycloaddukt, sondern überraschend 66% des 2-Methylenpyrimidindion-Derivates 5a. Die Elementaranalysen-Daten und das Molekül-Ion bei $m/z = 465$ (22%, M^+) im Massenspektrum stimmen mit der Bruttoformel eines 1:1-Addukts überein.

Die Konstitution von 5a leitet sich aus den NMR-Spektren ab. So weist das ¹H-NMR-Spektrum beispielsweise eine CH₃-Gruppe als Dublett bei $\delta = 1.50$ auf, während das benachbarte olefinische Proton als Quartett bei 5.15 erscheint; die Wasserstoffe der 2-Methylengruppe absorbieren bei 3.31 als scharfes Singulett. Weiterhin ist im ¹³C-NMR-Spektrum das Triplett (¹*J*_{CH} = 164.5 Hz) des 2-Methylenkohlenstoffs durch den Einfluß der beiden β -ständigen Ring-N-Atome nach $\delta = 84.77$ hochfeldverschoben, und die Resonanz des olefinischen CH-Kohlenstoffs tritt erwartungsgemäß als Dublett von Quartetts bei 124.06 auf. Auch die Schlüsselfragment-Ionen bei $m/z = 353$ ($M^+ - C_7H_{14}N$) und 112 (100%,

$C_7H_{14}N^+$) sowie weitere spektroskopische Daten (s. Exp. Teil) sind mit Formel **5a** in Einklang.

In gleicher Weise reagiert **1b** mit **2** in Toluol zu 76% **5b** mit infraroten Carbonylstreckschwingungen bei 1692 und 1657 sowie C=C-Banden bei 1634 und 1584 cm^{-1} .



Für diese interessante **5**-Bildung machen wir im Primärschritt eine durch das relativ basische Inamin **2** eingeleitete Deprotonierung an der 2-CH₃-Gruppe von **1** zum mesomeriestabilisierten Anion **3** und protonierten Inamin **4** verantwortlich. In Toluol-Lösung greift anschließend **4** in 5-Stellung von **3** unter Bildung von **5** an. Daß **1** tatsächlich an der Methylgruppe leicht deprotoniert wird, belegt ein H/D-Austauschexperiment. So verschwindet innerhalb von 10 min nach Zugabe von D₂O und wenig Ethyldiisopropylamin zur CDCl₃-Lösung von **1a** die 2-CH₃-Resonanz bei $\delta = 2.07$ im ¹H-NMR-Spektrum.

Reagierte **1a** mit **2** in Toluol zu **5a**, so erzielt man beim Arbeiten im polaren Acetonitril eine weitere interessante Reaktionsvariante. In diesem Fall vereinigt sich **1a** mit dem Inamin **2** überraschend zu **8**, das laut ¹³C-NMR-Spektrum als 40:60-Diastereomergemisch vorliegt. Demgegenüber führt die gleiche Umsetzung in Dimethylformamid zu einer 61:39-Mischung aus **5a** und **8**, während in

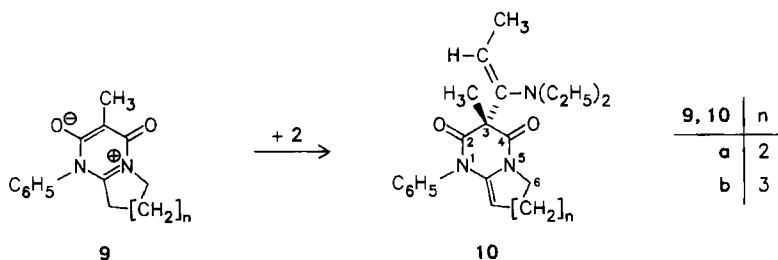
Benzonitril diese Verbindungen im 80:20-Verhältnis gebildet werden. Die 5-Benzylverbindung **1b** reagiert dagegen in Acetonitril mit **2** unter gleichen Bedingungen nur zu **5b**.

Trotz fehlender Allenstretschwingung im IR-Spektrum ist die Konstitution **8** durch spektroskopische Daten belegt. So geht die gelbe Eigenfarbe von **8** auf das Konto des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenüberganges bei $\lambda_{\max} = 395$ nm im UV-Spektrum. Im Massenspektrum erscheinen neben dem Molekül-Ion bei $m/z = 465$ (66%, M^+) noch Schlüsselfragmente bei 392 ($M^+ - \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) und 145 ($\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2^+$), die mit Formel **8** übereinstimmen. Weiterhin zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die Methylenprotonen als zwei Quartetts bei $\delta = 1.96$ und 2.77 im 2:4-Flächenverhältnis, und 5-H tritt als Singulett bei 3.84 auf. Die Resonanz der zentralen Allenkohlenstoffatome der beiden Diastereomeren bietet das ^{13}C -NMR-Spektrum als zwei überlagerte Triplets ($J_{\text{CH}} = 3.99$ Hz) bei $\delta = 160.92$.

Die insbesondere in Acetonitril bevorzugte **8**-Bildung ist kein katalytischer Effekt z. B. der Nitrilgruppe — Zusatz von wenig Acetonitril zur Reaktionsmischung aus **1a**, **2** und Dimethylformamid ändert das **5a**:**8**-Produktverhältnis nicht —, sondern vielmehr ein Solvationsphänomen. Bei Reaktionsführung im polaren Acetonitril wird nach Deprotonierung von **1a** offensichtlich die 5-Stellung von **3a** durch Solvation sterisch so gut abgeschirmt, daß das Gegenion **4** nur noch an der 2-Methylengruppe von **3a** elektrophil zum Zwitterion **6** angreifen kann, das anschließend unter zweifacher Protonenverschiebung und Ladungsausgleich über **7** zum Allen **8** isomerisiert. Andererseits kann im Falle der Benzylverbindung **1b** die lineare Acetonitril-Molekel mit ihrem elektrophilen Nitrilkohlenstoffatom die 5-Stellung von **3b** wegen der abgewinkelten und rotierenden Benzylgruppe durch Solvation sterisch nicht so gut wie bei **3a** abschirmen, was mit der ausschließlichen **5b**-Bildung bei Reaktionsführung in Acetonitril in Einklang ist.

2. Reaktionen der bicyclischen Pyrimidinium-2-olate **9** mit **2**

Auch die bicyclischen Pyrimidinium-2-olate vom Typ **9** reagieren mit dem Inamin **2** in Toluol zu **5**-analogen Addukten. So setzen sich **9a** und **b** mit **2** zu farblosem **10a** (81%) bzw. **10b** (31%) um, die in den Massenspektren als gemeinsames Merkmal die abgespaltene Enamin-Einheit als Basispeak bei $m/z = 112$ (100%, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+$) aufweisen.



Die C=O-Banden bei 1711 – 1691 und 1660 – 1653 cm^{-1} in den IR-Spektren sowie die weiteren spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) stimmen mit den Kon-

stitutionen **10a**, **b** überein. Allerdings kann aus den vorliegenden Daten die in den Formeln **5** und **10** skizzierte Z-Konformation der Enamin-Einheit nicht abgeleitet werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. J. Kurz, Bayer AG Wuppertal, für die Registrierung des Hochfeld- ^{13}C -NMR-Spektrums sowie Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Aufnahme eines Massenspektrums.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. — ^1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 390 (90 MHz). — ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät Varian FT 80A und Bruker AM 300, $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311A. — Schmelzpunkte: unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck; Fließmittel Toluol/Essigester (1:1). Alle Reaktionen mit **2** werden in absol. Lösungsmitteln unter Inertgas-Schutz ausgeführt.

(Z)-5-[1-(Diethylamino)-1-propenyl]-1,2-dihydro-2-methylen-1,3,5-triphenyl-4,6(3H,5H)-pyrimidinon (**5a**): Die Suspension aus 1.42 g (4.01 mmol) 3,6-Dihydro-2-methyl-6-oxo-1,3,5-triphenyl-1-pyrimidinon-4-olat (**1a**)³, 1.11 g (10.0 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**2**) und 40 ml Toluol rührt man 8 h bei 120°C (Bad), engt i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol zu 1.24 g (66%) farblosen Prismen mit Schmp. 168–170°C um. — IR (KBr): 1701 und 1664 (C=O), 1643 sh und 1607 cm^{-1} (C=C). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7.1$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, $J = 7.0$ Hz; 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.24 (q, $J = 7.1$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.31 (s; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.15 (q, $J = 7.0$ Hz; 1H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.87–7.34 (m; 13H, Aromaten-H), 7.87–8.05 (m; 2H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.95$ (qd, $^1J_{\text{CH}} = 126.7$, $^2J_{\text{CH}} = 2.3$ Hz; 1C, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 16.14 (qt, $^1J_{\text{CH}} = 125.2$, $^2J_{\text{CH}} = 2.05$ Hz; 2C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 49.71 (tq, $^1J_{\text{CH}} = 133.6$, $^2J_{\text{CH}} = 2.5$ Hz; 2C, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 70.86 (m; 1C, C-5), 84.77 (t, $^1J_{\text{CH}} = 164.5$ Hz; 1C, $=\text{CH}_2$), 124.06 (dq, $^1J_{\text{CH}} = 153.0$, $^2J_{\text{CH}} = 6.8$ Hz; 1C, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 127.84, 128.07, 128.17, 128.37, 128.50, 128.78, 129.04, 129.10, 129.16, 129.64, 136.82, 138.80 (m; 15C, Aromaten-C), 144.12 (s; 1C, C = CHCH_3), 150.47 (m; 1C, C-2), 166.54 (s; 2C, C-4, -6). — MS (280°C): $m/z = 465$ (22%, M^+), 464 (26, $\text{M}^+ - \text{H}$), 450 (2, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 436 (11, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 390 (22), 353 (8, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$), 158 (25), 145 (19), 118 (19), 112 (100, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+$), 96 (22), 84 (25), 77 (47), 72 (8, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$), 56 (78), 54 (18).

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$ (465.6) Ber. C 77.39 H 6.71 N 9.03 Gef. C 77.25 H 6.69 N 9.05

(Z)-5-Benzyl-5-[1-(diethylamino)-1-propenyl]-1,2-dihydro-2-methylen-1,3-diphenyl-4,6(3H,5H)-pyrimidinon (**5b**): Analog erhält man aus 1.47 g (4.00 mmol) 5-Benzyl-3,6-dihydro-2-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinon-4-olat (**1b**)³ und 1.11 g (10.0 mmol) **2** 1.46 g (76%) farblose Spieße mit Schmp. 179–180°C (aus Methanol). — In Acetonitril als Lösungsmittel wird ebenfalls nur **5b** gebildet (^1H -NMR). — IR (KBr): 1692 und 1657 (C=O), 1634 und 1584 cm^{-1} (C=C). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.16$ (t, $J = 6.9$ Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.59 (d, $J = 7.0$ Hz; 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.06 (s; 2H, $=\text{CH}_2$), 3.06 (q, $J = 6.9$ Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.63 (s; 2H, CH_2), 5.72 (q, $J = 7.0$ Hz; 1H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.95–7.25 (m; 13H, Aromaten-H), 7.40–7.55 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (300°C): $m/z = 479$ (3% M^+), 387 (34, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$), 112 (100, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+$), 91 (29), 84 (23), 77 (22), 72 (34, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$), 56 (60).

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$ (479.6) Ber. C 77.63 H 6.94 N 8.76 Gef. C 77.61 H 6.92 N 8.69

2-[2-(Diethylamino)-1-butenyliden]-1,2-dihydro-1,3,5-triphenyl-4,6(3H,5H)-pyrimidin (8)

a) 3.54 g (10.0 mmol) **1a**³⁾, 2.22 g (20.0 mmol) **2**, eine Spatelspitze Hydrochinon und 80 ml Acetonitril (3 h, 80°C) liefern nach SC ($R_F = 0.15$) 0.910 g (20%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 185–187°C (aus Essigester/Hexan). Laut ¹³C-NMR-Spektrum liegt **8** als 40:60-Diastereomerengemisch vor (aus Intensitätsverhältnis der Carbonyl-C-Atome).

b) Ein analoger Ansatz wie unter a) beschrieben, jedoch in Dimethylformamid ausgeführt, erbringt laut ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ein 61:39-Gemisch aus **5a** und **8**, während in Benzonitril eine 80:20-Mischung anfällt. Auch bei Zusatz von 0.410 g (10.0 mmol) Acetonitril zum Ansatz in Dimethylformamid wird **5a** und **8** im 61:39-Verhältnis gebildet. — IR (KBr): 1635 (C=O), 1596 und 1565 cm⁻¹ (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 213 (4.47), 220 (4.47), 270 (sh, 4.11), 395 nm (4.17). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.58 (t, J = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 0.91 (t, J = 7.0 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.96 (q, J = 7.0 Hz; 2H, CH₂CH₃), 2.77 (q, J = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 3.84 (s; 1H, 5-H), 6.88–7.46 (m; 8H, Aromaten-H), 7.35 (s; 5H, C₆H₅), 7.75–7.92 (m; 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz): δ = 12.22 (qt, ¹J_{CH} = 127.45, ²J_{CH} = 2.64 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂), 13.43 (qt, ¹J_{CH} = 128.74, ²J_{CH} = 5.01 Hz; 1C, CH₂CH₃), 25.96 (tq, ¹J_{CH} = 129.35, ²J_{CH} = 4.64 Hz; 1C, CH₂CH₃), 44.00 (tq, ¹J_{CH} = 137.02, ²J_{CH} = 3.92 Hz; 2C, N(CH₂CH₃)₂), 84.10 (dt, ¹J_{CH} = 159.20, ³J_{CH} = 3.72 Hz; 1C, C-5), 95.13 (t, ²J_{CH} = 3.31 Hz; 1C, Butenyliden-C-2), 124.84, 126.92, 128.05, 128.74, 129.05, 130.38 (jeweils m; Aromaten-C, C-2), 135.04 (t, ²J_{CH} = 7.88 Hz; 1C, s-C), 139.06 (m; 2C, s-C), 159.85 (s; C-4, -6 des Hauptisomeren), 160.13 (s; 2C, C-4, -6 des Nebenisomeren), 160.92 (2 überlagerte t, ³J_{CH} = 3.99 Hz; 1C, C=C=C beider Diastereomeren). — MS: m/z = 465 (66%, M⁺), 436 (44, M⁺ – C₂H₅), 392 (77, M⁺ – HN(C₂H₅)₂), 391 (100), 373 (97), 365 (38, M⁺ – C₂H₄ – N(C₂H₅)₂), 228 (46), 145 (12, C₉H₅O₂⁺), 77 (44), 72 (12, N(C₂H₅)₂⁺).

C₃₀H₃₁N₃O₂ (465.6) Ber. C 77.39 H 6.71 N 9.03 Gef. C 77.29 H 6.81 N 8.97

(Z)-3-[1-(Diethylamino)-1-propenyl]-7,8-dihydro-3-methyl-1-phenyl-6H-pyrido[1,2-a]-pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**10a**): Aus 1.54 g (6.01 mmol) 1,4,6,7,8,9-Hexahydro-3-methyl-4-oxo-1-phenylpyrido[1,2-a]pyrimidin-5-ium-2-olat (**9a**)⁴⁾, 1.33 g (12.0 mmol) **2**, einer Spatelspitze Hydrochinon und 60 ml Toluol (5 h, 120°C) erhält man nach SC ($R_F = 0.76$) 1.79 g (81%) farblose, derbe Kristalle mit Schmp. 113–114°C (aus Hexan). — IR (KBr): 1691 und 1653 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, J = 7.2 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.65 (d, J = 6.9 Hz; 3H, =CHCH₃), 1.67 (s; 3H, 3-CH₃), 1.53–2.23 (m; 4H, 7-, 8-H), 2.99 (q, J = 7.2 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 3.27–3.57 (m; 1H, 6-H), 4.01 (t, J = 4.2 Hz; 1H, 9-H), 4.23–4.47 (m; 1H, 6-H), 5.54 (q, J = 6.9 Hz; 1H, =CH–CH₃), 7.10–7.57 (m; 5H, C₆H₅). — MS: m/z = 367 (5%, M⁺), 352 (1, M⁺ – CH₃), 338 (1, M⁺ – C₂H₅), 255 (2, M⁺ – C₇H₁₄N), 112 (100, C₇H₁₄N⁺), 72 (2, N(C₂H₅)₂⁺), 56 (18).

C₂₂H₂₉N₃O₂ (367.5) Ber. C 71.90 H 7.95 N 11.44 Gef. C 71.97 H 8.07 N 11.42

(Z)-3-[1-(Diethylamino)-1-propenyl]-6,7,8,9-tetrahydro-3-methyl-1-phenylazepino[1,2-a]-pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**10b**): Analog ergeben 1.89 g (6.99 mmol) 1,4,7,8,9,10-Hexahydro-3-methyl-4-oxo-1-phenyl-6H-azepino[1,2-a]pyrimidin-5-ium-2-olat (**9b**)⁴⁾, 1.89 g (17.0 mmol) **2**, eine Spatelspitze Hydrochinon und 70 ml Toluol (16 h, 120°C) nach SC ($R_F = 0.77$) 0.830 g (31%) farblose, derbe Kristalle mit Schmp. 114–115°C (aus Hexan). — IR (KBr): 1711, 1668 sh und 1660 (C=O), 1637 und 1599 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (t, J = 7.2 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.53–2.30 (m; 6H, 7-, 8-, 9-H), 1.63 (d, J = 7.0 Hz; 3H, =CHCH₃), 1.68 (s; 3H, 3-CH₃), 3.07 (q, J = 7.2 Hz; 4H, (CH₂CH₃)₂), 3.20–3.47 (m; 1H, 6-H), 4.50–4.80 (m; 1H, 6-H), 4.70 (t, J = 5.7 Hz; 1H, 10-H), 5.32 (q, J = 7.0 Hz; 1H, =CH–CH₃), 7.12–7.53 (m; 5H, C₆H₅). — MS: m/z = 381 (4%, M⁺),

366 (2, $M^+ - CH_3$), 352 (1, $M^+ - C_2H_5$), 112 (100, $C_7H_{14}N^+$), 84 (14), 72 (3, $N(C_2H_5)_2^+$), 56 (35).

$C_{23}H_{31}N_3O_2$ (381.5) Ber. C 72.41 H 8.19 N 11.02 Gef. C 72.53 H 8.30 N 11.11

H/D-Austauschversuch von 1a: Nach Registrierung des 1H -NMR-Spektrums ($CDCl_3$, Zusatz von D_2O) von **1a**³⁾ versetzt man mit einem Tropfen Ethyldiisopropylamin und verfolgt während 10 min das Verschwinden des Signals bei $\delta = 2.07$ (s; 3H, 2- CH_3) NMR-spektroskopisch.

CAS-Registry-Nummern

1a: 88754-61-4 / **1b:** 88754-60-3 / **2:** 4231-35-0 / **5a:** 104337-60-2 / **5b:** 104337-59-9 / **(E)-8:** 104337-61-3 / **(Z)-8:** 104337-62-4 / **9a:** 100083-29-2 / **9b:** 101530-75-0 / **10a:** 104337-63-5 / **10b:** 104337-64-6

¹⁾ Pyrimidinium-4-olate: *W. Friedrichsen, Th. Kappe und A. Böttcher*, *Heterocycles* **19**, 1083 (1982); *W. D. Ollis, S. P. Stanforth und C. A. Ramsden*, *Tetrahedron* **41**, 2239 (1985).

²⁾ *H. Gotthardt, J. Blum und K.-H. Schenk*, *Chem. Ber.* **119**, 1315 (1986).

³⁾ *Th. Kappe und W. Lube*, *Monatsh. Chem.* **102**, 781 (1971).

⁴⁾ *H. Gotthardt und K.-H. Schenk*, *Chem. Ber.* **118**, 4567 (1985).

[137/86]