

Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen – Reaktionen funktioneller Formamidine mit Alkenen, Alkinen und Heterokumulenen

Hansjörg Grützmacher und Herbert W. Roesky*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

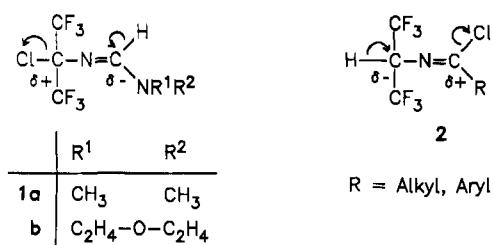
Eingegangen am 14. Januar 1987

Die *N*-[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-*N,N*'-dialkylformamidine **1a, b** reagieren mit Alkenen, Alkinen, CO_2 , COS und SO_2 in Gegenwart einer Base zu bekannten und den neuen Heterocyclen **9a, b**, **10**, **11a, b** und **12**. Die beobachteten Regioselektivitäten und die ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der vorgestellten Reaktionen sind deutlich unterschiedlich zu solchen, in denen Nitril-ylide als reaktive Zwischenstufen angenommen werden. Die Synthesen erlauben einen leichten und schnellen Zugang zu den beschriebenen Verbindungen.

Synthese und Reaktionen trifluormethylierter Nitril-ylide sind von Burger et al. ausführlich untersucht worden¹⁾. Uns ist die Darstellung von *N*-[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-*N,N*'-dialkylformamidinen **1a, b** in mäßigen Ausbeuten gelungen²⁾. Diese Verbindungen sind Konstitutionsisomere der bekannten Imidoylchloride **2**³⁾, aus denen sich nach der klassischen Huisgen-Methode Nitril-ylide freisetzen lassen⁴⁾. Uns schien es interessant, das Synthesepotential der Formamidine **1a, b** als Bausteine für den Aufbau von fünfgliedrigen Heterocyclen zu untersuchen.

Reaktionen mit Alkenen und Alkinen

Die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus **1a, b** verläuft sicherlich nicht synchron⁵⁾ und im Vergleich zu **2** mit geringerer Geschwindigkeit.



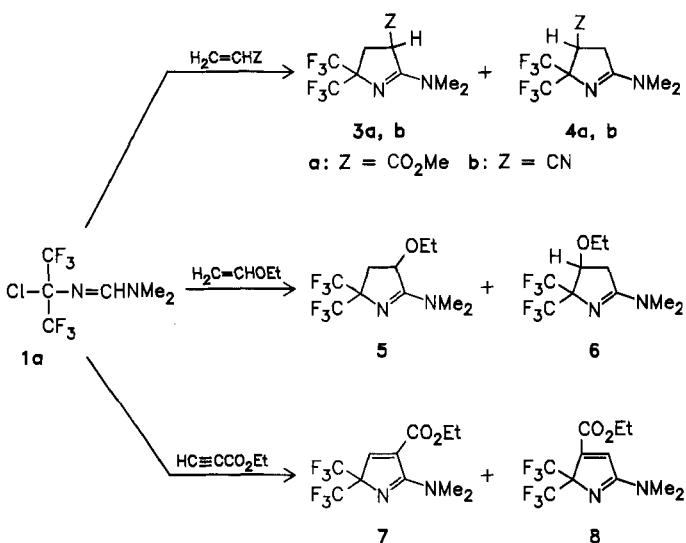
Tatsächlich verlaufen die Reaktionen von **1a, b** mit Alkenen und Alkinen in Gegenwart von Triethylamin als Base in einem wenig polaren Lösungsmittel wie Toluol ($E_T = 147.7 \text{ kJ/mol}$ ⁶⁾) langsam. In Acetonitril ($E_T = 195.2 \text{ kJ/mol}$) dagegen sind die Umsetzungen bereits nach wenigen Minuten quantitativ beendet. In dem Falle unterscheiden sich die Regioisomerenverhältnisse signifikant von denen, die für Reaktionen mit Nitril-yliden als Zwischenprodukte gefunden wurden^{1,3)}. Tab. 1 gibt eine Übersicht.

Ist das Alken bzw. Alkin durch eine elektronenziehende Gruppe substituiert, so entstehen bevorzugt die Regioisomeren **3a, b** bzw. **7**, während bei der Reaktion mit Ethylvinylether, ein Olefin mit elektronenreicher $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung

Synthesis of Five-membered Heterocycles. Reactions of Functional Formamidines with Alkenes, Alkynes, and Heterocumulenes

N-[1-Chloro-2,2,2-trifluoro-1-(trifluormethyl)ethyl]-*N,N*'-dialkylformamidines **1a, b** react with alkenes, alkynes, CO_2 , COS, and SO_2 in the presence of base to form known and new heterocycles **9a, b**, **10**, **11a, b**, and **12**. The observed regioselectivities and the rate dependence on the solvent are remarkable different from reactions in which nitrile ylides are postulated as reactive intermediates.

dung, nur das zweite Regioisomere **6** aufgefunden wird. Die Reaktion von **1a** mit Acrylsäure-methylester haben wir



Tab. 1. Regioisomerenverhältnisse für Reaktionen von **1a** mit Alkenen und Alkinen in Toluol bzw. Acetonitril^{a)}

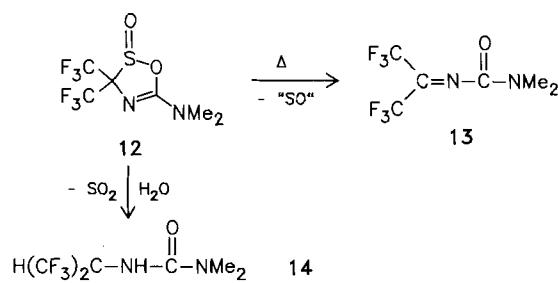
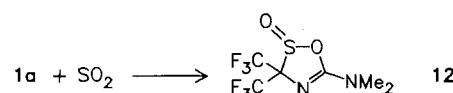
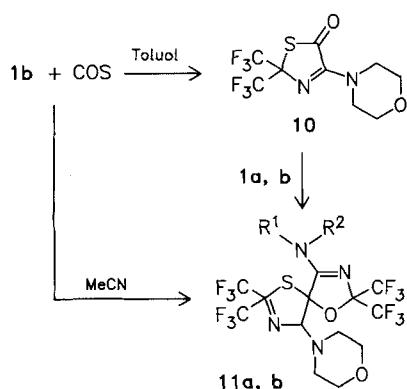
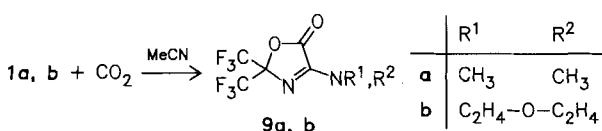
Reaktion	Regioisomerenverhältnis in Toluol (%)	Regioisomerenverhältnis in Acetonitril (%)	Literatur (Nitril-ylid, Benzol oder Xylo) [Ausb. (%)]	Reakt.-Zeit in Acetonitril (min)
1a/Acrysäure-methylester	77:23 (3a/4a)	86:14 (3a/4a)	62:38 ³⁾	30 [98]
1a/Acrylonitril	50:50 (3b/4b)	78:22 (3a/4a)	¹⁾	30 [98]
1a/Ethylvinylether	0:100 (5/6)	0:100 (5/6)	31:69 ¹⁾	1440 [98]
1a/Propiolsäure-ethylester	37:53 (7/8)	60:40 (7/8)	70:30 ¹⁾	60

^{a)} Die Regioisomerenverhältnisse wurden ^{19}F - und ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt und sind mit einem Fehler von ca. 3% behaftet.

NMR-spektroskopisch in Acetonitril und Toluol verfolgt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur beträgt $k_{\text{MeCN}}/k_{\text{Toluol}} = 300$.

Reaktionen mit Heterokumulen

Umsetzungen von Nitril-yliden mit CO_2 sind bekannt⁷⁾. Trifluormethyl-substituierte Nitril-ylide reagieren mit PhNSO , PhNCO , PhNCS , Ph_2CCO und CS_2 ⁸⁾, während unseres Wissens keine Untersuchungsergebnisse über Reaktionen mit COS und SO_2 vorliegen. Daher haben wir **1a, b** sowohl mit diesen Heterokumulen, als auch mit CO_2 in Gegenwart von Triethylammonium umgesetzt und **9–12** erhalten.



Auch diese Reaktionen verlaufen in Acetonitril als Lösungsmittel viel schneller als in Toluol. Bemerkenswerterweise lässt sich das 1:1-Addukt **10** in Toluol fassen, während bei Verwendung von Acetonitril trotz eines Überschusses an COS die Spiro-Verbindung **11b** als Hauptprodukt entsteht. Ein Syntheseäquivalent **1a, b** wird von **10** in Acetonitril quantitativ zu **11a, b** aufgenommen. Dagegen entsteht aus **1a, b** und CO_2 unabhängig von dem verwendeten Lösungsmittel und der Stöchiometrie nur **9**. 1:2-Addukte erhaltenen Burger et al. bei der Addition von Nitril-yliden an CS_2 , al-

lerdings entstehen hier vorzugsweise die zu **10** und **11a, b** regioisomeren Heterocyclen⁸⁾. Der Einsatz von Ketonen als Absangereagenz für trifluormethylierte Nitril-ylide führt ebenfalls in höherer Ausbeute zu 2-Oxazolinen als zu 3-Oxazolinen⁹⁾, während die 5(2H)-Oxazolone **9a, b** den letzteren entsprechen. Das 3H-1,2,4-Oxathiazol-2-oxid **12** wird in guten Ausbeuten aus **1a** in Gegenwart von Base in flüssigem SO_2 als kristalliner Feststoff erhalten. Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und ergibt dabei **14**. Beim Erwärmen über 50°C tritt in Lösung sehr leicht eine [4 + 1]-Cycloreversion ein; es wird das Harnstoffderivat **13** isoliert.

Die Kohlenmonoxid-Abspaltung ist für 2-Oxazolin-5-one beschrieben¹⁰⁾, der Verlust von „SO“, welches sofort in S_8 und SO_2 zerfällt, unter den angegebenen Bedingungen ist höchst ungewöhnlich.

Diskussion der Ergebnisse

Obwohl in Reaktionen, bei denen trifluormethylierte Nitril-ylide als Zwischenprodukte formuliert werden, ähnliche Produkte gefunden werden, lassen sich diese wegen der beobachteten Regioselektivitäten und der starken Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als alleinige Intermediate ausschließen. Ein zumindest partieller Verlust der Stereospezifität konnte in einem Experiment mit Maleinsäure- bzw. Fumarsäure-dimethylester festgestellt werden¹¹⁾, ein weiteres Indiz gegen einen konzertierten Reaktionsablauf. Dieser ist für [3 + 2]-Cycloadditionen unter bestimmten Voraussetzungen allerdings nicht zwingend, wie Huisgen et al. kürzlich zeigten¹²⁾. Über Hinweise auf mögliche Zwischenstufen, die das vorgestellte Reaktionsverhalten erklären können, berichten wir an anderer Stelle¹³⁾.

Spektren

Die Verbindungen **3–14** sind durch NMR-, IR- und Massenspektren zweifelsfrei charakterisiert. Von **3a**, **4a** und **6** sind ¹H-gekoppelte ¹³C-NMR-Spektren gemessen worden.

Tab. 2. ¹⁹F-NMR-Signale der CF_3 -Gruppen von **3–14** (δ in ppm, J in Hz, $T = 305$ K, CDCl_3 als Lösungsmittel)

3a	–71.1 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.3$); –74.1 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.3$)
4a	–75.0 (m, 3F); –75.7 (m, 3F)
3b	–72.5 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.5$); –75.5 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.5$)
4b	–76.0 (m, 6F)
6	–69.5 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.7$); –74.1 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.7$)
7	–70.4 (d, 6F, $^4J_{\text{HF}} = 0.5$)
8	–71.5 (s, 6F)
9a	–79.3 (s, 6F)
9b	–79.1 (s, 6F)
10	–73.5 (s, 6F)
11a	–73.1 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.8$); –74.3 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.8$); –75.2 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 10.5$); –76.8 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 10.5$)
11b	–72.3 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.7$); –73.3 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.7$); –73.9 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 10.5$); –75.5 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 10.5$)
12	–67.0 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.2$); –71.6 (q, 3F, $^4J_{\text{FF}} = 9.2$)
13	–69.0 (s, 6F) ^a
14	–73.0 (d, 6F, $^3J_{\text{HF}} = 7.5$)

^a) Sehr breites Signal (Meßtemp. \approx Koaleszenztemp.).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten von 9–12 (δ in ppm, J in Hz, $T = 297$ K, CDCl_3 als Lösungsmittel)

	Alkyl	$\text{C}(\text{CF}_3)_2$	CF_3	$\text{C}=\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	CX
9a	36.6 (s, CH_3); 40.3 (s, CH_3)	93.4 (sept., $^2J_{\text{CF}} = 33$)	122.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 286.3$)	154.2	158.9	
10	46.8 (s, CH_2); 49.3 (s, CH_2)	80.8 (sept., $^2J_{\text{CF}} = 33$)	121.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 284.8$)	160.1	188.5	
11b	46.6 (s, CH_2); 47.1 (s, CH_2); 65.9 (s, CH_2); 66.1 (s, CH_2)	84.1 (sept., $^2J_{\text{CF}} = 30.7$); 101.4 (sept., $^2J_{\text{CF}} = 31.7$)	120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 290$); 121.4 (q, $^1J_{\text{CF}} = 286.3$); 122.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 284.8$); 122.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 282.8$)	163.9	164.3	105.6
12	37.4 (s, CH_3); 39.7 (s, CH_3)	101.5 (sept., $^2J_{\text{CF}} = 30$)	121.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 286.5$); 121.6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 286.8$)	163.9		

Das $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Kohlenstoff-Signal in 3a spaltet zu einem Tripllett ($^2J_{\text{CH}} = 5.2$ Hz), in 4a und 6 zu einem Dublett ($^2J_{\text{CH}} = 5$ Hz) auf. Damit sind die zugewiesenen Strukturen plausibel. Die ^{19}F -NMR-Daten von 3–14 sind in Tab. 2, die ^{13}C -NMR-Daten von 9a, 10, 11a und 12 sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Von 11b ist eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt worden. Diese zeigt zwar die allgemeine Form des Moleküls, erlaubt aber keine genaue Zuordnung der Atome, weil die Struktur ungeordnet war. Die 12 zugewiesene Struktur wird neben den ^{13}C -NMR-Meßergebnissen durch die Intensität (100%) des Me_2NCO -Fragments im Massenspektrum gestützt. 13 wird unter Zu- hilfenahme von Literaturdaten identifiziert¹⁴.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Prof. G. M. Sheldrick und Herrn Dr. M. Noltemeyer gilt unser Dank für die Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen.

Experimenteller Teil

^{19}F -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (75.39 MHz), CFCl_3 als interner Standard. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (62.896 MHz), TMS als interner Standard. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B, Verreibungen in Nujol. — Massenspektren: Finnigan MAT 8230. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Operationen werden in sorgfältig getrockneten Gefäßen durchgeführt. Als Lösungsmittel finden wasserfreies Acetonitril und Toluol Verwendung. Zur Darstellung von 3a, b, 4a, b, 6, 7, 8 und 11a werden 10 mmol 1a in 10 ml Acetonitril mit 10 mmol Acrylsäure-methylester, Acrylonitril, Ethylvinylether, Propiolsäure-methylester oder 10 versetzt. Nach Zugabe von 1.2 g (12 mmol) NEt_3 wird bei Raumtemp. gerührt (Reaktionszeiten siehe Tab. 1). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand in 10 ml Et_2O aufgenommen, das Hydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat im Ölpumpenvak. eingeengt. Die Verbindungen sind als Rohprodukte analysenrein.

Kinetische Messungen

In einem 5-mm-NMR-Röhrchen werden 0.1 g (0.4 mmol) 1a in 0.6 ml Acetonitril gelöst und mit 0.05 g (0.6 mmol) Acrylsäure-methylester versetzt. Nach Zugabe von 0.05 g (0.5 mmol) NEt_3 und 50 μl C_6D_6 wird der Reaktionsverlauf ^{19}F -NMR-spektroskopisch bis zu einer Umsatzrate von ca. 60% verfolgt. Für eine Reaktions-temp. von 298 K wird aus der Abnahme 1. Ordnung des Signals für 1a in drei Experimenten eine mittlere Geschwindigkeitskonstante von $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ gefunden. In entsprechenden Experimenten in Toluol als Lösungsmittel wird eine Konstante $k = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

4-(Dimethylamino)-2,2-bis(trifluormethyl)-5(2H)-oxazolon (9a): Eine Lösung von 2.56 g (10 mmol) 1a in 15 ml Acetonitril wird in einer Glasdruckapparatur auf -196°C abgekühlt. Dann werden 1.51 g (15 mmol) NEt_3 und ein zwei- bis dreifacher Überschuß CO_2 zukondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Et_2O aufgenommen. Von dem Hydrochlorid wird filtriert und der Ether verdampft. Das erhaltene orangefarbene Öl ist analysenrein. Ausb. 2.58 g (98%). — MS (70 eV): m/z (%) = 264 (M, 50), 245 (M – F, 15), 205 [$(\text{CF}_3)_2\text{CNCNMe}$, 45], 195 (M – CF_3 , 58), 167 (M – CF_3 – CO, 100), 69 (CF_3 , 90), 44 (NMe_2 , 64), und weitere Fragmente. — IR: 1815 cm^{-1} sst ($\text{vC}=\text{O}$); 1655 ($\text{vC}=\text{N}$) sst.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (264.1) Ber. C 31.8 H 2.3 Gef. C 32.3 H 2.1

4-Morpholino-2,2-bis(trifluormethyl)-5(2H)-oxazolon (9b): Synthese entsprechend 9a. Ausb. 2.78 g (91%). — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (M, 62), 237 (M – CF_3 , 86), 69 (CF_3 , 70) und weitere Fragmente. — IR: 1820 cm^{-1} sst ($\text{vC}=\text{O}$), 1650 ($\text{vC}=\text{N}$) sst.

4-Morpholino-2,2-bis(trifluormethyl)-5(2H)-thiazolon (10): Synthese aus 1b und COS in 10 ml Toluol wie für 9a beschrieben, Reaktionszeit 7 d. Ausb. 2.57 g (80%). — MS (70 eV): m/z (%) = 322 (M, 40), 262 (M – COS, 40), 253 (M – CF_3 , 20), 69 (CF_3 , 70), 42 (CH_2NCH_2 , 100) und weitere Fragmente. — IR: 1720 cm^{-1} sst ($\text{vC}=\text{O}$), 1620 ($\text{vC}=\text{N}$) sst.

4,4'-Dimorpholino-2,2,2',2'-tetrakis(trifluormethyl)spiro/oxazol-5(2H),5'(2'H)-thiazol (11b): Synthese aus 2.98 g (10 mmol) 1b und 0.6 g (10 mmol) COS wie für 9a beschrieben. Das ölige Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Schmp. 184°C , Ausb. 2.48 g (85%). — MS (70 eV): m/z (%) = 584 (M, 25), 515 (M – CF_3 , 45), 262 [$(\text{CF}_3)_2\text{CNCNC}_4\text{H}_8\text{O}$, 54], 253 [M – $(\text{CF}_3)_2\text{CNCNC}_4\text{H}_8\text{O}$ – CF_3 , 100], 86 ($\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$, 50), 69 (CF_3 , 40) und weitere Fragmente. — IR: 1630 cm^{-1} sst ($\text{vC}=\text{N}$), 1610 ($\text{vC}=\text{N}$) sst.

5-(Dimethylamino)-3,3-bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-oxathiazol-2-oxid (12): 20 ml SO_2 werden zu 2.56 g (10 mmol) 1a und 1.51 g (15 mmol) NEt_3 kondensiert. Anschließend wird die Lösung 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das SO_2 wird verdampft, der Rückstand in ca. 20 ml trockenem *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert 12 in farblosen Kuben. Schmp. 42°C , Ausb. 2.3 g (80%). — MS (70 eV): m/z (%) = 284 (M, 25), 220 (M – SO_2 , 80), 205 [$(\text{CF}_3)_2\text{CNCNMe}$, 75], 72 (Me_2NCO , 100), 69 (CF_3 , 45) und weitere Fragmente. — IR: 1685 cm^{-1} ($\text{vC}=\text{N}$) sst.

N,N-Dimethyl-N'-(2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylidene)harnstoff (13): Eine Lösung von 0.85 g (3 mmol) 12 in 5 ml Acetonitril wird mit einigen Tropfen NEt_3 versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt oder kurzzeitig auf 50°C erwärmt, SO_2 wird IR-spektroskopisch nachgewiesen. Nach Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbleibt ein gelblich gefärbtes Öl. Ausb. 0.64 g

(90%). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (M, 15), 192 (M — NMe₂, 10), 72 (Me₂NCO, 100), 69 (CF₃, 25), 44 (NMe₂, 20), 42 (CH₂NCH₂, 60) und weitere Fragmente. — IR: 1730 cm⁻¹ sst (vC=N), 1690 sst (vC=O).

N,N-Dimethyl-N'-(2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl)harnstoff (**14**) entsteht bei der Hydrolyse oder bei Kontakt mit H₂O: Schmp. 121 °C, Ausb. 100%. — MS (70 eV): m/z (%) = 238 (M, 38), 218 (M — HF, 20), 72 (Me₂NCO, 100), 69 (CF₃, 26), 44 (NMe₂, 84) und weitere Fragmente. — IR: 3310 cm⁻¹ st (vNH), 1660 (vC=N) st.

CAS-Registry-Nummern

1a: 107940-30-7 / **1b:** 107940-44-3 / **3a:** 107940-31-8 / **3b:** 107940-32-9 / **4a:** 107940-33-0 / **4b:** 107940-34-1 / **6:** 107940-35-2 / **7:** 107940-36-3 / **8:** 107940-37-4 / **9a:** 100814-11-7 / **9b:** 107940-38-5 / **10:** 107940-39-6 / **11a:** 107940-40-9 / **11b:** 107940-41-0 / **12:** 107940-42-1 / **13:** 7034-23-3 / **14:** 107940-43-2 / CO₂: 124-38-9 / COS: 463-58-1 / SO₂: 7446-09-5 / Acrylsäure-methylester: 96-33-3 / Acrylonitril: 107-13-1 / Ethylvinylether: 109-92-2 / Propiolsäure-ethylester: 623-47-2

¹⁾ K. Burger, J. Fehn, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3814; K. Burger, W.-D. Roth, L. Hatzelmann, *ibid.* **108** (1975) 2737.

- ²⁾ H. Grützmacher, H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- ³⁾ K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1823.
- ⁴⁾ R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab, K. Bunge, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1258, und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁾ M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 209.
- ⁶⁾ C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.
- ⁷⁾ H.-J. Hansen, H. Heimgartner in Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, S. 274ff, Wiley & Sons, New York 1984.
- ⁸⁾ K. Burger, H. Groth, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **37** (1982) 473.
- ⁹⁾ K. Burger, K. Einhellig, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3421.
- ¹⁰⁾ P. Gruber, L. Müller, W. Steglich, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2863; M. R. Hohnson, L. R. Sonsa, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2439; H. M. Berstermann, R. Harder, H.-W. Winter, C. Wentrup, *Angew. Chem.* **92** (1980) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 564.
- ¹¹⁾ H. Grützmacher, *Dissertation*, Univ. Göttingen 1986.
- ¹²⁾ R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6401.
- ¹³⁾ H. Grützmacher, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, N. Keveloh, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht; H. Grützmacher, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **37**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- ¹⁴⁾ K. Burger, H. Partscht, E. Huber, A. Gieren, T. Hübner, C.-P. Kaerlein, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 209.

[8/87]