

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XV¹⁾

Reaktionen an der funktionellen SH-Gruppe der komplexstabilisierten Dimethylthiophosphinigen Säure

Ekkehard Lindner*, Kurt-Wolfram Rodatz und Jörg-Peter Gumz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 4. März 1977

Den Thiophosphinig-Säure-Komplex L_nMnPR_2SH (**1**) ($L_nMn = \pi-C_5H_5Mn(CO)_2$; $R = CH_3$) erhält man aus R_2HPS und L_nMnTHF . **1** läßt sich mit Sauerstoff zum Disulfid $[L_nMnPR_2S-]_2$ (**2**) oxidieren. Der acide Charakter des SH-Protons in **1** wird durch Umsetzung mit CH_2N_2 , Natrium oder $N(C_2H_5)_3$ nachgewiesen, wobei der Methylester **3** und die Salze $Kat[L_nMnPR_2S]$ (**4a, b**) entstehen. Acylierung von **4a** führt zu den Acylderivaten L_nMnPR_2SCOR (**5a–c**), welche beim Erwärmen unter Bildung der Alkylverbindungen L_nMnPR_2SR (**7b, c**) CO abspalten. Das Monosulfid $[L_nMnPR_2]_2S$ (**6**) erhält man aus **4a** und L_nMnPR_2Cl . Die Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen und ihre Konstitutionen werden mit Hilfe von IR-, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren diskutiert.

The Behavior of Mono- and Diorganylphosphine Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XV¹⁾ Reactions at the Functional SH Group of Complex-stabilized Dimethylthiophosphinous Acid

The thiophosphinous acid complex L_nMnPR_2SH (**1**) ($L_nMn = \pi-C_5H_5Mn(CO)_2$; $R = CH_3$) is obtained from R_2HPS and L_nMnTHF . **1** can be oxidized with oxygen to the disulfide $[L_nMnPR_2S-]_2$ (**2**). The acidic character of the SH proton in **1** is proved with CH_2N_2 , sodium, or $N(C_2H_5)_3$ whereby the methyl ester **3** and the salts $Kat[L_nMnPR_2S]$ (**4a, b**) are formed. Acylation of **4a** leads to the acyl derivatives L_nMnPR_2SCOR (**5a–c**), which on warming eliminate CO with the formation of the alkyl compounds L_nMnPR_2SR (**7b, c**). The monosulfide $[L_nMnPR_2]_2S$ (**6**) is obtained from **4a** and L_nMnPR_2Cl . The properties of the newly prepared compounds and their structures are discussed on the basis of IR, ¹H and ³¹P NMR spectra.

Die Isomerisierung sekundärer Phosphinsulfide an Carbonylsystemen von Metallen der VI. bis VIII. Nebengruppe^{2–5)} führt zu komplexstabilisierten Thiophosphinigen Säuren mit funktionellen SH-Gruppen, an denen sich zahlreiche Reaktionen durchführen lassen. So wurden in einer vor kurzem erschienenen Arbeit⁶⁾ Vergleiche zwischen dem an

¹⁾ XIV. Mitteil.: E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

²⁾ E. Lindner und W. P. Meier, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

³⁾ E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

⁴⁾ E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 117, C93 (1976).

⁵⁾ P. Piraino und F. Faraone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 610.

⁶⁾ E. Lindner und W. P. Meier, Chem. Ber. 109, 3323 (1976).

Cr(CO)₅ gebundenen und von Seel und Vellemann⁷⁾ erstmals in freier Form dargestellten Ester (CH₃)₂PSCH₃ durchgeführt. Für weitere Untersuchungen an der SH-Gruppe eignet sich zur Stabilisierung der Thiophosphinigen Säure insbesondere der π-C₅H₅Mn(CO)₂-Rest. Er verhält sich indifferent, auch unter energischeren Reaktionsbedingungen, ist gegenüber nicht zu starken Oxidationsmitteln weitgehend stabil und spektroskopisch leicht zu identifizieren. Darüber hinaus ist eine weitere CO-Substitution unter thermischen Bedingungen erschwert, und der C₅H₅-Ring wird bei Anwesenheit von Acylierungsmitteln wie Trifluoressigsäureanhydrid nicht angegriffen. Von besonderem Interesse erschien eine Oxidation des komplexgebundenen P(CH₃)₂SH-Liganden zum Disulfid. Auf Grund der aciden Eigenschaft des SH-Protons sollten Veresterung, Salz- bildung und S-Acylierung unter Erhaltung des Grundgerüsts glatt verlaufen.

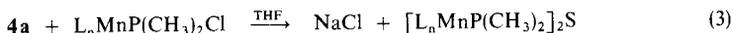
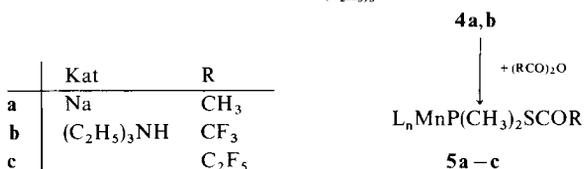
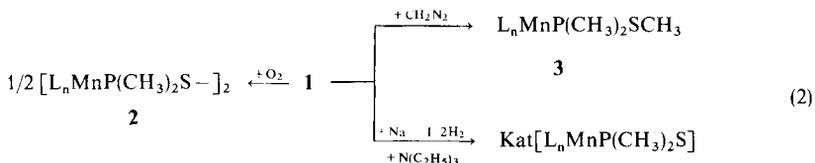
Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung von (CH₃)₂HPS auf photochemisch zugängliches π-C₅H₅Mn(CO)₂-THF entsteht bei 60°C in einer Dunkelreaktion gelboranges, in polaren organischen Solventien leichtlösliches π-C₅H₅Mn(CO)₂P(CH₃)₂SH (**1**) [Gl. (1)]. Entsprechende Versuche, unterhalb 0°C auch das primär zu erwartende S-Isomere zu isolieren, sind gescheitert.

Leitet man durch eine methanolische Lösung von **1** molekularen Sauerstoff, so fällt in hoher Ausbeute das gelbe, thermisch stabile, in Benzol leicht lösliche Disulfid **2** an [Gl. (2)].



1



6



7b,c

⁷⁾ F. Seel und K.-D. Vellemann, Chem. Ber. **105**, 406 (1972).

Die S–S-Bindung absorbiert im IR-Spektrum (Nujol-Suspension) mit geringer Intensität bei 416 cm^{-1} . Das ebenso beständige, in Benzol lösliche, gelbe Monosulfid **6** erhält man gezielt aus **4a** und $L_n\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^{8)}$ in THF [Gl. (3)].

Der saure Charakter des SH-Protons von $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ in **1** läßt sich durch Methylierung mit CH_2N_2 in Ether nachweisen, wobei man den gelben stabilen Methylester **3** erhält. Durch Umsetzung von **1** mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder elementarem Natrium bilden sich die Salze der komplexstabilisierten Dimethylthiophosphinigen Säure **4a, b**. Letztere werden mit reinen oder perfluorierten Carbonsäureanhydriden am Schwefel glatt zu **5a–c** acyliert.

Die S-acylierten Verbindungen **5a–c** besitzen recht unterschiedliche Eigenschaften. Während der kristalline, gelbe Komplex **5a** in seinen Eigenschaften dem Methylester **3** nahe steht, spalten die feuchtigkeitsempfindlichen Öle **5b, c** beim Erhitzen unter Luftabschluß auf 110°C (**5b**) bzw. 70°C (**5c**) CO ab unter Bildung der Alkylderivate **7b, c** und stehen somit in ihrem Verhalten den Perfluoracylphosphinen⁹⁾ nahe [Gl. (4)]. Die Reaktion verläuft wegen der relativ hohen Decarbonylungstemperaturen wenig übersichtlich. **7b, c** konnten nicht analysenrein erhalten, IR-spektroskopisch indessen einwandfrei identifiziert werden.

Der monomere Charakter der Verbindungen **1–3** und **5a–c** ergibt sich eindeutig aus ihren Massenspektren¹⁰⁾ und von **6** aus einer osmometrischen Molmassebestimmung.

Tab. 1. C–O-, >C=O -, P–SX- bzw. P=S-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **1–7** (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{C–O})$	$\nu(\text{>C=O})$	$\nu(\text{P–SX})$ bzw. $\nu(\text{P=S})$	Lösungsmittel
1	1953 sst 1893 sst		439 st ^{a)}	n-Hexan
2	1945 sst 1885 sst		441 st ^{b)}	C_6H_6
3	1948 sst 1889 sst		440 s–m ^{a)}	n-Hexan
4a	1899 sst 1822 sst		529 st ^{b)}	CHCl_3
4b	1905 st–sst 1829 sst		531 st	fest/KBr
5a	1953 sst 1894 sst	1701 m	463 s–m ^{a)}	n-Hexan
5b	1964 sst 1907 sst	1711 m	438 m ^{c)}	
5c	1964 sst 1906 sst	1700 m	434 m ^{c)}	
6	1939 sst 1879 sst		440 st ^{b)}	C_6H_6
7b	1951 sst 1889 sst			n-Hexan
7c	1963 sst 1906 sst			

^{a)} In KBr. – ^{b)} Nujol-Suspension. – ^{c)} Film.

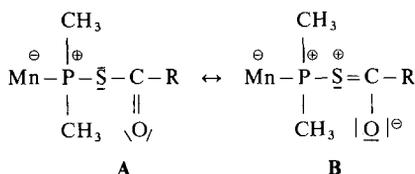
⁸⁾ E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).

⁹⁾ E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

¹⁰⁾ K.-W. Rodatz, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

Im 5μ -Bereich (vgl. Tab. 1) sind die IR-Spektren von **1–7** jeweils durch zwei intensive Absorptionen charakterisiert, welche terminalen CO-Valenzschwingungen entsprechen. In den Anionen **4a,b** erscheinen diese Banden infolge der negativen Ladung, an der auch das Metallatom partizipiert, im Vergleich zu **1** bei niedrigeren Wellenzahlen. Während man $\nu(\text{P-SX})$ im Falle von **1–3** und **6** bei ca. 440 cm^{-1} ^{2,3)} beobachtet, ist $\nu(\text{P=S})$ in den Spektren der Anionen **4a,b** erheblich kurzweilig verschoben im Einklang mit einem erhöhten P–S- π -Bindungsanteil.

Die Keto-(C=O)-Valenzschwingungen von **5a–c** absorbieren im IR-Spektrum unabhängig vom Rest R der Acylgruppe erstaunlich langweilig. Offensichtlich werden die elektronenziehenden Eigenschaften der COCF_3 - bzw. COC_2F_5 -Gruppe durch den an den Phosphor gebundenen Schwefel des Thiophosphinig-Säure-Liganden nahezu kompensiert entsprechend einer Beteiligung der mesomeren Grenzform **B**.



Dies bedeutet aber eine Schwächung der P–S-Bindung. In Übereinstimmung damit stehen die gegenüber der beständigeren Acetylverbindung **5a** recht langweilig verschobenen P–SX-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **5b,c**. Das Elektronendefizit am Phosphor wird teilweise über eine Mn–P- π -Rückbindung gedeckt, was in einer Verschiebung der C–O-Absorptionen nach höheren Frequenzen zum Ausdruck kommt.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Komplexes **1** und seiner Derivate **2–6** absorbieren die Ringprotonen ^{11,12)} zwischen $\delta = -4.3$ und -4.6 und die an den Phosphor gebundenen Methylprotonen zwischen $\delta = -1.6$ und -2.1 (vgl. Tab. 2). Die durch Kopplung mit dem Phosphor resultierende Aufspaltung der Protonensignale führt zu Dubletts mit den Konstanten $1.8–2.0$ bzw. $7.0–8.0$ Hz.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1–6** (in CDCl_3 ; int. Standard TMS; $\pi\text{-C}_5\text{H}_5 = \text{Cp}$)

Verb.	Chem. Verschiebungen δ			Kopplungskonstanten (Hz)		
	CH_3	SH, SCH_3 bzw. COCH_3	Cp	J_{PCH}	J_{PSCH}	J_{PMCP}
1	–1.87	–2.01	–4.55	7.5		2.0
2	–1.78		–4.58	7.2		1.8
3	–1.71	–2.19	–4.49	7.0	10	2.0
4a	–1.61		–4.38	8.0		
4b	–1.78		–4.53	7.0		2.0
5a	–2.00	–2.30	–4.50	7.0		2.0
5b	–2.05		–4.60	7.0		2.0
5c	–2.10		–4.60	7.0		2.0
6	–1.95		–4.48	7.4		2.0

¹¹⁾ T. Kruck und V. Krause, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 302 (1972).

¹²⁾ A. G. Ginsburg, B. D. Lavrukin, V. N. Setkina und P. O. Okulavick, J. Gen. Chem. USSR (Engl.) **42**, 513 (1972).

Für das SH-Proton in **1** findet man wie bei den entsprechenden Chromverbindungen²⁾ nur ein verbreitertes Singulett, das auf einen schnellen Protonenaustausch schließen läßt; das Signal verschwindet bei Zugabe von D₂O.

Die chemischen Verschiebungen in den ³¹P-NMR-Spektren von **1–6** schwanken zwischen $\delta = -79$ für das Natriumsalz (**4a**) und -142 für L_nMnP(CH₃)₂SCOC₂F₅ (**5c**) (vgl. Tab. 3). Die Lage der ³¹P-NMR-Signale bei tiefem Feld spricht eindeutig für Mangan-Phosphor-Bindungen¹³⁾. Die geringere Verschiebung bei **4a, b** ist auf die negative Ladung zurückzuführen, entsprechend einer besseren Abschirmung des Phosphors. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den IR-Spektren, wonach $\nu(\text{P}=\text{S})$ gegenüber **1–3** und **5, 6** bei wesentlich höheren Frequenzen auftritt.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **1–6** (in THF; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure)

Verb.	Chem. Verschiebungen δ	Verb.	Chem. Verschiebungen δ
1	-100.7	5a	-117.2
2	-116.2	5b	-140.5
3	-99.3	5c	-141.9
4a	-79.2	6	-121.3
4b	-89.9		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. Fluck und Herrn Dr. W. Heckmann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir freundlich für die Aufnahme einiger ³¹P-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre in (über LiAlH₄) getrockneten und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die photochemische CO-Substitution wurde in einem thermostatisierbaren Gefäß mit einer Hg-Tauchlampe „Original Hanau“, TQ 150, vorgenommen. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 A. – ³¹P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer HFX-90 der Firma Bruker. – Massenspektren: MS 9 AEI Scientific Apparatus. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)(mercaptodimethylphosphin)mangan (**1**): 2.0 g (9.7 mmol) π -C₅H₅Mn(CO)₃ werden in 180 ml THF bei 15°C 1¹/₄ h bestrahlt. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren äquimolare Mengen (CH₃)₂HPS und erhitzt die rote Lösung auf 60°C bis Farbaufhellung eintritt (ca. 3 h). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit Benzol und filtriert (D3). Das Solvens wird i. Hochvak., π -C₅H₅Mn(CO)₃ und (CH₃)₂HPS durch Sublimation bzw. Destillation entfernt. Aus n-Heptan erhält man gelborange Kristalle vom Schmp. 35°C, Ausb. 230 mg (25%).

C₉H₁₂MnO₂PS (270.1) Ber. C 39.98 H 4.07 Mn 20.36 S 11.87

Gef. C 39.75 H 3.88 Mn 20.70 S 11.56 Molmasse 270 (MS)

μ -[Dithiobis(dimethylphosphin)]-bis[dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)mangan] (**2**): Durch eine methanol. Lösung (100 ml) von 270.1 mg (1 mmol) **1** leitet man 1 h Sauerstoff und rührt die Lösung

¹³⁾ H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeiy und U. Niederreuther, J. Organomet. Chem. **28**, 105 (1970).

anschließend 8 h. Nach dem Filtrieren (D3) wird **2** mit Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man **2** aus Benzol/Methanol um. Schmp. 138 °C, Ausb. 240 mg (90%).

$C_{18}H_{22}Mn_2O_4P_2S_2$ (538.3) Ber. C 40.16 H 4.12 Mn 20.41 S 11.91
Gef. C 40.17 H 4.12 Mn 20.90 S 11.19 Molmasse 538 (MS)

Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)[dimethyl(methylthio)phosphin]mangan (3): Zu einer Lösung von 130 mg (ca. 0.5 mmol) **1** in 30 ml Ether tropft man unter Rühren bei 20 °C 1 mmol Diazo-methan in 30 ml Ether. Nach beendeter Gasentwicklung entfernt man überschüssiges CH_2N_2 und das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert das Rohprodukt aus n-Heptan um. Schmp. 58 °C, Ausb. 110 mg (87%).

$C_{10}H_{14}MnO_2PS$ (284.2) Ber. C 42.25 H 4.93 Mn 19.37 S 11.23
Gef. C 41.89 H 4.77 Mn 20.13 S 11.88 Molmasse 284 (MS)

Natrium-dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)manganat(I) (4a): Eine Lösung von 1.2 g (4.4 mmol) **1** in 15 ml THF wird unter Rühren mit 200 mg (8.7 mmol) Natrium-Granulat versetzt. Dabei tritt unter H_2 -Entwicklung eine Farbänderung der Lösung von Rot nach Gelb ein. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch $\frac{1}{2}$ h gerührt, vom überschüssigen Natrium abfiltriert (D3) und das Filtrat i. Hochvak. vollständig vom Solvens befreit. Durch Erwärmen des öligen Rückstands in Petrolether (60–90 °C) läßt sich das hellbeige **4a** als amorphes Pulver isolieren. Schmp. 133 °C, Ausb. 1.17 g (91%).

$C_9H_{11}MnNaO_2PS$ (292.1) Ber. C 37.00 H 3.80 Mn 18.79 Na 7.87 S 10.98
Gef. C 36.62 H 4.00 Mn 18.56 Na 8.30 S 9.63

Triethylammonium-dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)manganat(I) (4b): 1.0 g (3.7 mmol) **1** wird bei 60 °C in 50 ml n-Hexan gelöst und tropfenweise mit 2 ml (ca. 5 mmol) $N(C_2H_5)_3$ versetzt; dabei fällt **4b** aus. Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wird filtriert (D3), der Niederschlag anschließend mehrmals mit wenig THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Aus Petrolether (60–90 °C)/THF (2:1) erhält man bei –30 °C lange gelbe Nadeln. Schmp. 97 °C, Ausb. 1.35 g (98%).

$C_{15}H_{27}MnNO_2PS$ (371.4) Ber. C 48.50 H 7.27 Mn 14.82 N 3.80 S 8.60
Gef. C 48.11 H 7.31 Mn 14.21 N 4.04 S 9.25

Allgemeine Darstellung für 5a–c: Zu einer Lösung von 500 mg (1.7 mmol) **4a** in 30 ml THF tropft man bei 20 °C (im Falle von $(CH_3CO)_2O$ bei 50 °C) äquimolare Mengen Carbonsäureanhydrid. Nach 1 h wird die trübe Lösung filtriert (D4), das Filtrat i. Vak. vom Solvens befreit und weitere 3 h i. Hochvak. bei 40 °C getrocknet. Der Rückstand wird mit 15 ml n-Heptan aufgenommen und nochmals filtriert (D4). Während **5a** bei –30 °C kristallisiert, fallen **5b,c** als analysenreine Öle an.

[(Acetylthio)dimethylphosphin]dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)mangan (5a): Einwaage 500 mg (1.7 mmol) **4a** und 0.16 ml (ca. 1.7 mmol) $(CH_3CO)_2O$. Gelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 87 °C. Ausb. 500 mg (95%).

$C_{11}H_{14}MnO_3PS$ (312.1) Ber. C 42.31 H 4.50 S 10.25
Gef. C 42.36 H 4.25 S 10.75 Molmasse 312 (MS)

Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)[dimethyl(trifluoracetylthio)phosphin]mangan (5b): Einwaage 500 mg (1.7 mmol) **4a** und 0.25 ml (ca. 1.7 mmol) $(CF_3CO)_2O$. Gelbe, ölige Verbindung. Ausb. 540 mg (87%).

$C_{11}H_{11}F_3MnO_3PS$ (366.2) Ber. C 36.06 H 3.00 F 15.57 S 8.74
Gef. C 35.52 H 3.58 F 15.70 S 12.44 Molmasse 366 (MS)

Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)[dimethyl(pentafluorpropionylthio)phosphin]mangan (**5c**): Einwaage 500 mg (1.7 mmol) **4a** und 0.4 ml (ca. 1.7 mmol) $(C_2F_5CO)_2O$. Ausb. 700 mg (91%).

$C_{12}H_{11}F_5MnO_3PS$ (416.2) Ber. C 34.61 H 2.64 F 22.84 S 7.69

Gef. C 34.13 H 2.52 F 22.48 S 7.43 Molmasse 416 (MS)

μ -[Thiobis(dimethylphosphin)]-bis[dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)mangan] (**6**): Zu einer Lösung von 840 mg (2.87 mmol) **4a** in 30 ml THF werden 784 mg (2.87 mmol) in 15 ml THF gelöstes π - $C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2Cl^{(8)}$ gegeben. Die Lösung wird $1\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp. gerührt und dann filtriert (D3). Anschließend zieht man das Solvens i. Hochvak. ab und versetzt den öligen Rückstand mit 30 ml Methanol, wobei **6** kristallisiert. Schmp. $115^\circ C$ (aus Benzol/Methanol). Ausb. 1.4 g (96%).

$C_{18}H_{22}Mn_2O_4P_2S$ (506.2) Ber. C 42.70 H 4.38 Mn 21.70 S 6.33

Gef. C 43.45 H 4.62 Mn 22.13 S 7.88

Molmasse 523 (osmometr. in Benzol)

Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)[dimethyl(trifluormethylthio)phosphin]mangan (**7b**): 430 mg (ca. 1.2 mmol) **5b** werden auf $110^\circ C$ erhitzt, wobei unter CO-Entwicklung eine zunehmende Farbvertiefung nach Dunkelrot eintritt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. $\frac{3}{4}$ h) läßt man Abkühlen und löst den Rückstand in 30 ml warmem n-Heptan, filtriert (D4) und zieht das Solvens i. Hochvak. ab. Das in öligiger Form anfallende, dunkelrote **7b** konnte IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)[dimethyl(pentafluorethylthio)phosphin]mangan (**7c**): Zur Decarbonylierung von **5c** werden 610 mg (ca. 1.5 mmol) $\frac{1}{2}$ h auf $70^\circ C$ erhitzt. Nach beendeter CO-Entwicklung wird der Rückstand mit 20 ml warmem n-Heptan aufgenommen und filtriert (D4). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. erhält man tiefrotes, öliges **7c**, welches IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

[79/77]