

Bis(trifluormethyl)sulfen, $(CF_3)_2C=SO_2$: seine Darstellung und Isolierung als Amin-Addukt

Uwe Hartwig, Klaus Rall und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 1. September 1989

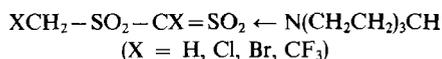
Key Words: Sulfene, bis(trifluoromethyl)- / Sulfinyl chlorides, trifluoromethyl-substituted / Sulfonyl chlorides, trifluoromethyl-substituted

Bis(trifluoromethyl)sulfene, $(CF_3)_2C=SO_2$: Its Synthesis and Isolation as Amine Adduct

Bis(trifluoromethyl)sulfene was obtained and stabilized as quinuclidine adduct **16** by three different methods: (1) by direct symmetrical splitting of the tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-dithietane *S*-oxides **11** and **18** as well as via the TAS salt **15**. The structure of **16** exhibits a C–S double bond. The quinuclidinium sulfonate **17** is formed under hydrolysis of **16**. In

comparison, the corresponding pyridinium sulfonate **13** gives evidence also for the intermediate existence of the adduct **12**. The sulfonic acid **7** was prepared, but instead of the sulfonyl chloride **5** the sulfonyl chloride **6** was obtained from **7** and PCl_5 .

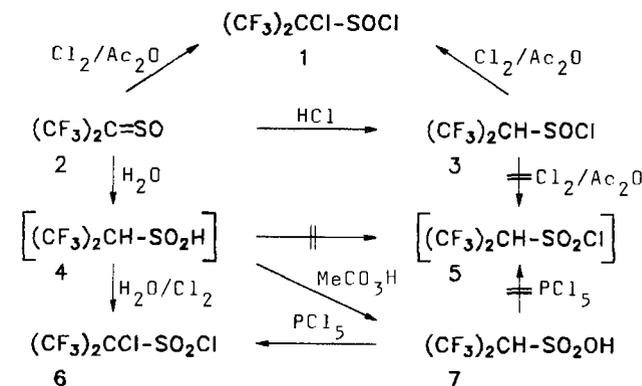
Bislang konnte auf die Existenz von Sulfenen ($R_2C=SO_2$) nur indirekt durch Abfangreaktionen geschlossen werden, die Isolierung gelang wegen ihrer Reaktivität nicht^{1–3}. Ganz offensichtlich scheinen jedoch Lewis-Basen, insbesondere tertiäre Amine, stabilisierend auf diese SO_3 -analogen Verbindungen zu wirken⁴. Nachdem wir kürzlich über die Synthese und Strukturbestimmung Amin-stabiler Azasulfene ($RN=SO_2$) berichten konnten⁵, gelang uns nun auf dem bekannten Wege der Reaktion tertiärer Amine mit α -H-Sulfonylchloriden auch die Isolierung und Charakterisierung der ersten, jedoch nur unsymmetrisch substituierten Sulfene in ihrer Chinuclidin-stabilisierten Form^{6,7}:



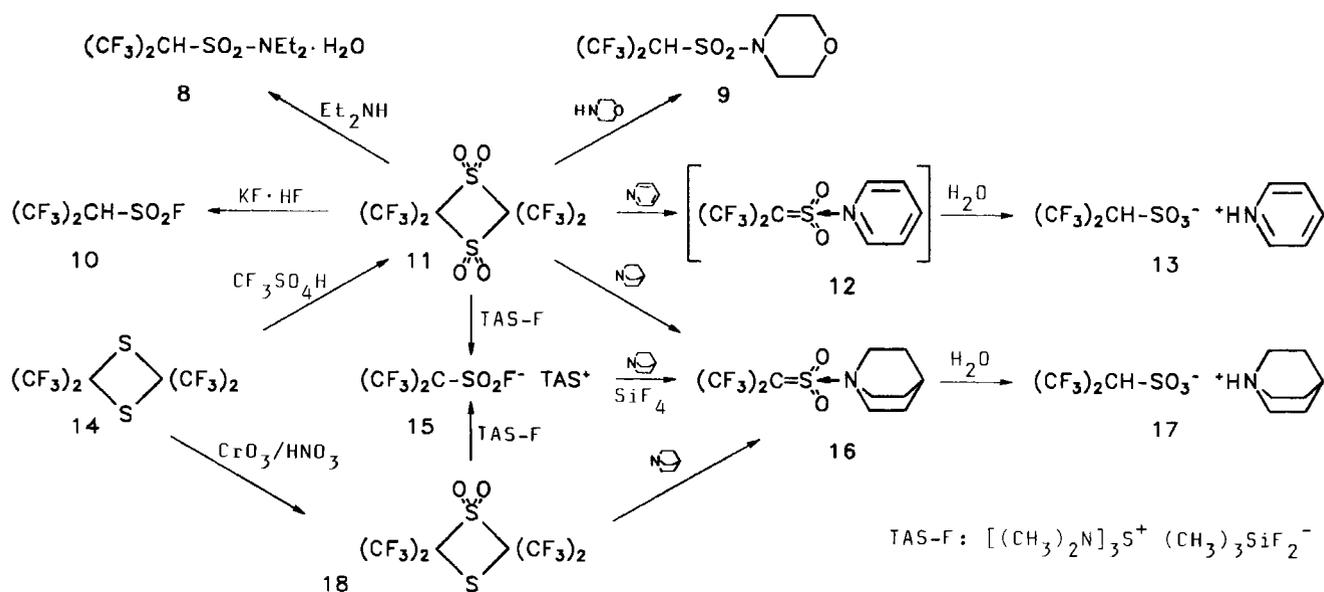
Besonders interessierte jedoch die Synthese eines symmetrisch substituierten Sulfens, dessen Existenzfähigkeit insbesondere bei perfluoralkylierten Vertretern zu suchen war, nachdem entsprechende Erfahrungen bei der Darstellung stabiler Sulfine, z.B. $(CF_3)_2C=SO$, vorlagen^{8,9}. Hier hatte insbesondere die Spaltung von 1,3-Dithietan-*S*-oxiden zum Erfolg geführt¹⁰. Bei der Thermolyse des Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-trioxids erhielten wir erste Hinweise auf das Bis(trifluormethyl)sulfen durch die Isolierung von $F_2C=C(CF_3)-SO_2F$, das durch dessen intramolekulare Umlagerung entsteht⁹. Auch die Umsetzung von **15** mit SiF_4 ¹¹ und die Reaktion des Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxids (**11**)⁹ mit Dimethylformamid zum Enamin $(CF_3)_2C=CHNMe_2$ und DMF $\rightarrow SO_3$ -Addukt¹⁰ deuteten auf die Existenz des Bis(trifluormethyl)sulfens hin.

Dessen Darstellung nach der üblichen Methode der HCl-Eliminierung aus α -H-Sulfonylchloriden mit tertiären Aminen^{1–3} setzte die Synthese des noch unbekanntes Sulfonylchlorids **5** voraus. Dabei gingen wir von der Sulfinssäure **4**, die durch Hydrolyse des Sulfins **2** als kurzzeitig stabile Verbindung entsteht¹², sowie deren Oxidation mit Peressigsäure zur Sulfonylsäure **7** aus. Statt zu **5** reagiert diese jedoch mit PCl_5 nur zum α -Cl-Sulfonylchlorid **6**.

Auch die Chlorierung der Sulfinssäure **4** in Wasser führt nur zu **6**. Versuche der Dehalogenierung von **6** am Zn/Cu-Paar in verschiedenen Lösungsmitteln zum Bis(trifluormethyl)sulfen mißlingen. Während die Addition von Chlor an **2** das Sulfinylchlorid **1** ergibt¹³, läßt sich durch Addition von Chlorwasserstoff an **2** das Sulfinylchlorid **3** darstellen¹². Doch dessen Reaktion mit Chlor in Acetanhydrid (analog Lit.¹⁴) führt wiederum zu **1** und nicht zum Sulfonylchlorid **5**.



Es mußte also ein grundsätzlich anderer Weg zur Darstellung des Bis(trifluormethyl)sulfens gefunden werden. Bereits aus der Reaktion von KHF_2 mit **11** konnten wir auf eine symmetrische Spaltung (Monomerisierung) des 1,3-Dithietan-Ringes schließen, wobei das Sulfonylfluorid **10**¹⁵ entsteht. Werden als Basen sekundäre Amine verwendet, so erhält man die Sulfonylamide **8** und **9** als weiteren Beweis für die symmetrische Ringspaltung statt einfacher Ringöffnung. **9** wurde bereits früher aus **10** dargestellt¹⁵. Auch mit Pyridin reagiert **11** über das entsprechende, jedoch nicht isolierbare Sulfen-Addukt **12** zu dessen Hydrolyseprodukt, dem Pyri-



diniumsulfonat **13**. Die Hydrolyse von **11** allein verläuft dagegen zum $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]_2\text{SO}_2$.

Chinuclidin hatten wir bereits mehrfach als zur Sulfen-Stabilisierung besonders geeignetes tertiäres Amin benutzt⁶. Bei seiner Reaktion mit **11** konnten – ähnlich wie mit Trimethylamin¹⁶ – erste Hinweise auf die Bildung des Bis(trifluormethyl)sulfens als Addukt **16** anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrums erhalten werden ($\delta = -47.8$). Die Isolierung von **16** gelang über die Reaktion des 1,3-Dithietan-1,1-dioxids **18**, das ebenso wie **11** leicht aus **14** zugänglich ist⁹. Ein weiterer Zugang zu **16** ergab sich ausgehend von **18** über das Tris(dimethylamino)sulfonium-Salz **15**¹¹, das wir nunmehr auch aus **11** synthetisieren konnten.

Die Röntgenstrukturanalyse von **16** zeigt¹⁷, daß es sich tatsächlich um das durch Chinuclidin stabilisierte Bis(trifluormethyl)sulfen handelt – ähnlich der Stabilisierung der C–Si-Doppelbindung durch THF¹⁸ – und nicht um ein zwitterionisches Molekül. Der S–N-Abstand ist mit 1.91 Å länger als eine S–N-Bindung (1.74 Å), während der C–S-Abstand mit 1.66 Å nur wenig länger als eine isolierte C=S-Bindung ist. – Die Hydrolyse von **16** ergibt das Sulfonat **17**. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß dessen Anion mit dem von **13** identisch ist, was auch als indirekter Beweis für die Existenz von **12** angesehen werden darf.

Herrn Dr. H. Pritzkow danken wir für die Röntgenstrukturanalyse¹⁷, Herrn Dr. R. Geist für die Messung der Massenspektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die Firmen BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR: Jeol FX-90 Q; TMS bzw. CFC₃ interner Standard; δ mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben; ¹³C-entkoppelt. – IR: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, sh = Schulter, m = mittel, w = schwach, br = breit. – MS: 7070 VG. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen bzw. Mikrolaboratorium der Universität Heidel-

berg. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden mit einem Büchi-Gerät mit normalem Thermometer bestimmt.

2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-sulfonylchlorid (**1**): In eine Lösung von 8.0 g (40 mmol) **2** in 50 ml Diethylether wird zur Erzeugung von **3** gemäß Lit.¹² HCl eingeleitet. Nach Zugabe von 50 ml Acetanhydrid wird auf -70°C gekühlt und Chlor eingeleitet. Anschließend wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, der Ether abdestilliert und **3** durch Rektifikation i. Vak. gereinigt; Ausb. 3.4 g (32%). Die physikalischen Daten entsprechen Lit.¹³.

2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-sulfonylchlorid (**6**): a) Aus **2**: 5.0 g (25 mmol) **2** werden in 5 ml Eisessig gelöst und in eine Mischung von 45 ml Eisessig und 0.45 g Wasser unter Bildung von **4** getropft¹³. Bei 0°C wird bis zur Sättigung Chlor eingeleitet und das Gemisch nach Ende der Reaktion auf Eis geschüttelt. Die untere Phase wird destilliert; Ausb. 2.5 g (35%), Sdp. 116.5°C , Schmp. 55°C . – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 1420\text{ cm}^{-1}$ vs, 1405 m, 1280 vs, 1260 vs, 1230 vs, 1195 m, 1170 m, 955 s, 720 m, 590 vs, 565 m, 550 s, 530 s. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -66.7$ (s). – ¹³C-NMR: $\delta = 86.4$ (sept, ²J_{CF} = 33.7 Hz), 119.5 (q, ¹J_{CF} = 290 Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 268 (0.4) [M⁺ – O], 185 (100.0) [(CF₃)₂CCl⁺].

C₃Cl₂F₆O₂S (285.0)

Ber. C 12.64 Cl 24.88 F 40.00 S 11.25

Gef. C 12.70 Cl 24.76 F 40.0 S 11.12

b) Aus **7**: 1.0 g (4.0 mmol) **7** und 1.8 g (8.6 mmol) PCl₅ werden unter Rühren langsam auf 140°C erhitzt (Rückflußkühler). Nach Erkalten wird unter vermindertem Druck destilliert. Die farblose Flüssigkeit erstarrt bei Raumtemp.; Ausb. 0.9 g (79%).

1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-sulfonsäure-monohydrat (**7** · H₂O): In eine Lösung von 1.40 g (6.5 mmol) **4** in 50 ml Diethylether werden bei 0°C 1.85 g 40proz. Peressigsäure getropft, danach wird noch 0.5 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird **7** als Monohydrat isoliert; Ausb. 1.30 g (80%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990\text{ cm}^{-1}$ vs, 1350 vs, 1300 vs, 1230 vs, br, 1140 vs, 1085 vs, 1050 vs, 905 s, 895 s, 700 s, 535 s, 512 s. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.9$ (sept, ¹J_{HF} = 8.3 Hz). – ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = -62.5$ (d, ¹J_{HF} = 8.3 Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 233 (1) [M⁺ + 1], 132 (100) [CF₂CHCF₃⁺].

C₃H₂F₆O₃ · H₂O (250.1)

Ber. C 14.41 H 1.61 F 45.58 S 12.82

Gef. C 14.65 H 1.70 F 45.2 S 12.73

N,N-Diethyl-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-sulfonamid-monohydrat (**8**): Zu 0.75 g (1.75 mmol) **11**, gelöst in 15 ml Diethylether, werden bei -196°C 0.90 g (3.10 mmol) Diethylamin kondensiert. Nach dem Auftauen wird der Niederschlag abgetrennt und die Lösung konzentriert. Durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser erhält man farblose Kristalle; Ausb. 0.10 g (20%), Schmp. 134°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$ w, 1580 w, 1460 m, 1360 m, 1300–1200 vs, 1130 s, 1095 s, 1050 s, 910 m, 890 m, 740 w, 690 w, 530 s, 510 s, 480 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3 Signale im Verhältnis 9:6:1 bei $\delta = 1.15$ (t), 3.33 (q), 4.28 (m, $^3J_{\text{HF}} = 7.9$ Hz). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -62.5$ (d, $^3J_{\text{HF}} = 7.9$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 287 (1.6), 69 (100.0).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}$ (305.2)

Ber. C 27.54 H 4.29 F 37.35 N 4.59 S 10.50

Gef. C 27.63 H 4.29 F 36.9 N 4.68 S 10.57

1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-sulfonmorpholid (**9**): Zu 430 mg (1.0 mmol) in 15 ml Diethylether gelöstem **11** wird bei Raumtemp. eine Lösung von 110 mg Morpholin in 5 ml Diethylether getropft. Nach ca. 2stdg. weiterem Rühren fallen farblose Kristalle aus. Der Ether wird i. Vak. (400 mbar) entfernt und der feste Rückstand aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 160 mg (53%). Physikalische Daten siehe Lit.¹⁵⁾

1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-sulfonylfluorid (**10**): In einem 50-ml-Spitzkolben mit Mikro-Vigreux-Kolonne und -Kopf werden 1.1 g (2.6 mmol) **11**, 7 ml Dekalin sowie 0.5 g (6.4 mmol) KHF_2 vorgelegt, die Mischung wird auf 100°C erhitzt und das Produkt abdestilliert. Die physikalischen Daten stimmen mit denen in Lit.¹⁵⁾ überein.

Pyridinium-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-sulfonat (**13**): Zu 430 mg (1.0 mmol) **11**, gelöst in 10 ml Diethylether, werden bei 0°C 110 mg (1.5 mmol) in 5 ml Diethylether gelöstes Pyridin langsam getropft. Nach 1 h wird der ausgefallene Niederschlag abgetrennt und aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 21 mg (7%), Schmp. 170°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3185\text{ cm}^{-1}$ m, 2940 m, 1630 m, 1490 m, 1365 s, 1280 s, br, 1130 m, 1090 m, 1040 s, 680 m, 635 m, 530 m, 510 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 3 Signale im Verhältnis 1:2:3, $\delta = 4.30$ (sept, $^3J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz), 8.1 (m), 8.7 (m). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -62.6$ (d, $^3J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 287 (5.2) [$(\text{CF}_3)_2\text{-CHSO}_3\text{NC}_5\text{H}_6^+$], 79 (100.0) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$].

$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}$ (311.2)

Ber. C 30.88 H 2.27 F 36.63 N 4.50 S 10.30

Gef. C 31.54 H 2.34 F 36.0 N 4.65 S 10.58

Tris(dimethylamino)sulfonium-2-(fluorsulfonyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (**15**): 1.0 g (3.6 mmol) TAS-F werden in 10 ml absolutem Acetonitril gelöst, und unter Stickstoff-Spülung wird eine Lösung von 0.8 g (1.9 mmol) **11** in 20 ml Acetonitril langsam zugegeben. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgetrennt und es bleibt ein weißes Pulver zurück, das NMR-spektroskopisch rein ist; Ausb. 1.4 g (93%). Physikalische Daten siehe Lit.¹¹⁾

Bis(trifluormethyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**16**). — a) Aus **15**: In eine Lösung von 7.0 g (18 mmol) **15** und 2.0 g (18 mmol) Chinuclidin in 20 ml absolutem Acetonitril, wird Siliciumtetrafluorid für einige Minuten eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich leicht, und nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag aus. Danach wird noch 30 min gerührt, und anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das erhaltene weiße Pulver wird mit kaltem Wasser kurz gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 3.2 g (54%).

b) Aus **18**: Zu 4.0 g (10 mmol) **18** und 40 ml Acetonitril werden unter starkem Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 1.0 g

(9 mmol) Chinuclidin in 10 ml Acetonitril getropft. Die schwach gelbliche Lösung wird noch 2 h gerührt, und anschließend werden i. Vak. die flüchtigen Bestandteile entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 2.3 g (71%).

c) Aus **11**: Bei -20°C werden unter Stickstoff 0.25 g (0.58 mmol) **11**, das in 20 ml THF gelöst ist, in eine Mischung aus 0.13 g (1.16 mmol) Chinuclidin und 20 ml THF getropft. Danach wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; Ausb. 0.14 g (37%), Schmp. 181°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1465\text{ cm}^{-1}$ vs, 1375 vs, 1305 vs, 1310–1270 vs, 1240 s, 1210 m, 1110–1090 vs, 1065 vs, 1000 s, 970 s, 955 vs, 765 s, 660 m, 600 s, 535 s, 465 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 2 Signale im Verhältnis 7:6 bei $\delta = 1.96$ (m, br), 3.38 (m, br). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 23.4$ (s), 25.2 (s), 49.3 (s), 126.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 280$ Hz). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -47.8$ (s). — MS (70 eV; DCI): m/z (%) = 325 (1) [M^+], 306 (7) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 214 (6), 195 (8), 111 (100) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}^+$], 69 (33), 48 (12), 42 (74).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$ (325.3)

Ber. C 36.93 H 4.03 F 35.05 N 4.30 S 9.86

Gef. C 37.03 H 4.09 F 34.5 N 4.29 S 9.93

Chinuclidinium-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-sulfonat (**17**): 3.3 g (10 mmol) **16** werden in eine Mischung aus 20 ml Acetonitril und 1 ml Wasser gegeben und 24 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende graue Pulver wird aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 2.1 g (61%), Schmp. 166°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3200\text{ cm}^{-1}$ m, 2950 s, 2895 vs, 1470 m, 1430 m, 1370 vs, 1300–1220 vs, 1115 vs, 1090 vs, 1050 vs, 970 m, 905 m, 885 m, 840 m, 695 m, 640 vs, 535 s, 515 s. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): 5 Signale im Verhältnis 6:1:6:1:1 bei $\delta = 1.88$ (m, br), 2.10 (m, br), 3.30 (m, br), 4.81 (sept, $^3J_{\text{HF}} = 8.5$ Hz), 9.10 (s, br). — $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -61.5$ (d, $^3J_{\text{HF}} = 8.5$ Hz). — MS (70 eV, DCI): m/z (%) = 193 (0.2) [$\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_2)\text{SO}_3^+$], 112 (100.0) [$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}^+$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}$ (343.3)

Ber. C 34.99 H 4.40 N 4.08 S 9.34

Gef. C 35.20 H 4.58 N 4.12 S 9.17

CAS-Registry-Nummern

1: 99648-42-7 / 2: 87108-79-0 / 3: 102150-26-5 / 4: 99648-47-2 / 6: 124044-88-8 / 7: 124044-89-9 / 8: 124044-90-2 / 9: 51947-57-0 / 10: 64254-55-3 / 11: 96025-88-6 / 13: 124044-91-3 / 15: 109183-85-9 / 16: 124044-92-4 / 17: 124044-93-5 / 18: 795-31-3 / TAS-F: 59218-87-0

¹⁾ B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.

²⁾ G. Optiz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 107.

³⁾ J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 10.

⁴⁾ G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.

⁵⁾ U. Jäger, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1191.

⁶⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch., Teil B.* **43** (1988) 271.

⁷⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1435.

⁸⁾ A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141.

⁹⁾ A. Elsäßer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118** (1985) 116.

¹⁰⁾ W. Sundermeyer, *Synthesis* **1988**, 349.

- ¹¹⁾ B. E. Smart, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4982.
¹²⁾ M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2458.
¹³⁾ A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553.
¹⁴⁾ I. B. Douglas, R. N. Norton, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2104.
¹⁵⁾ I. L. Knunyants, A. F. Eleev, G. A. Sokolskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khim.* **7** (1977) 1573 [*Chem. Abstr.* **87** (1977) 152149q].
- ¹⁶⁾ U. Hartwig, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1988.
¹⁷⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 221.
¹⁸⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem.* **100** (1988) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 935.

[273/89]