

die erforderliche α -Iodessigsäure (**11a**) nicht mehr rein zu erhalten. $F_3S-CHF-CO_2H$ (**9a**) andererseits ließ sich auch unter drastischen Bedingungen nicht dehydratisieren. Dies ist im Einklang mit der Instabilität von $F_2C=C=O$ ⁶⁾.

Die bereits beschriebenen typischen Keten-Reaktionen von $F_3S-CH=C=O$ (**2a**) finden mit $F_3S-CR=C=O$ [$R = CH_3, Cl, Br$ (**2b-d**)] nur noch zum Teil statt. So gelingt die Dimerisierung nur für $R = CH_3$ (**b**) und auch dann nur bei erhöhter Temperatur und unter CsF - bzw. KF -Katalyse. Das Dimer ist einheitlich, und aus sterischen Gründen nehmen wir (*Z*)-Konfiguration an.

Bei allen Ketenen finden jedoch Additionen polarer Agenten (*HX*) an die $C=C$ -Bindung statt. Diese Reaktionen führen zurück zu Säurederivaten [$F_3S-CH(R)-COX$

(**5a-d**)], fanden oft ungewollt statt (Hydrolyse) und wurden nicht näher untersucht.

Im Fall von $F_3S-CBr=C=O$ (**2d**) führten wir bekannte Ringbildungsreaktionen durch. Bemerkenswert ist dabei, daß isolierte Produkte isomerenrein auftreten. Die genauen Strukturen der Isomeren wurden jedoch nicht näher untersucht.

Additionen von Fluor an die $C=C$ -Bindung mittels Xenondifluorid wurden vorgenommen. Auf diesem Wege werden dann durch nachfolgende Hydrolyse die α -Fluorcarbonsäuren erhalten. Addition von ICl an die $C=C$ -Bindung findet ebenfalls statt, jedoch sind das α -Iodessigsäurechlorid **10a** und die α -Iodessigsäure instabil, so daß die Isolierung nicht gelang.

Die hier beschriebenen neuen Verbindungen wurden durch gängige Analysemethoden identifiziert. Besonders aussagekräftig erweist sich die ^{19}F -NMR-Spektroskopie (s. Abb. 1). In den einfachen Molekülen mit einer SF_5 -Gruppe können Kopplungen zwischen allen F und H Atomen nachgewiesen werden, so daß die Strukturen allein durch diese Methode vollständig bestimmbar sind (s. Exp. Teil). Dabei ergibt die SF_5 -Gruppe ein charakteristisches AB_4 -Spektrum bei niedrigerem Feld relativ zu $CFCl_3$. Das Erscheinungsbild dieser AB_4 -Spektren hängt sehr stark von der chemischen Verschiebungsdifferenz zwischen A- und B-Teil ab. Abb. 1 zeigt, wie der A-Teil hoch- oder tieffeldverschoben relativ zum B-Teil liegen kann, im Fall von $F_3S-CCl=C=O$ fallen beide Teile fast zusammen. Normalerweise wird in einfachen F_3S -Derivaten der A-Teil stets hochfeldverschoben gefunden. Ausnahmen sind Acetylene des Typs $F_3S-C\equiv C-X$, in denen der paramagnetische Ringstrom der Acetylen-Bindung die B_4 -Fluoratome stark beeinflußt^{7,8)}. Eine ähnliche einfache Deutung für die starke Variabilität der chemischen Verschiebungen in den hier vorliegenden Ketenen wurde nicht versucht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Handhabung der hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einem Handschuhkasten mit automatischer Gasreinigung (Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim), Trockenheit 0.2–2.00 ppm H_2O . – NMR: Jeol FX 90 Q, $CFCl_3$ bzw. TMS als externe Standards. – MS: Varian MAT 711, EI, 80 eV. – IR: Perkin-Elmer 885. – UV: Perkin-Elmer Lambda 9.

$F_3S-CH_2-CO_2H$ ^{9,10)} (**1a**), $F_3S-CH(CH_3)-CO_2H$ ¹¹⁾ (**1b**), $F_3S-CHCl-CO_2H$ ¹²⁾ (**1c**), $F_3S-CHCl-CO_2H$ ¹³⁾ (**1c**), $F_3S-CHBr-CO_2H$ ¹³⁾ (**1d**), $F_3S-CH=C=O$ ^{3,4)} (**2a**) und $F_3S-C(CH_3)Br-COCl$ ¹³⁾ (**3b**) wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Darstellung der Ketene 2b–d durch Dehydratisierung der Carbonsäuren 1b–d: Ein senkrecht stehendes, mit zwei Heizbändern umwickeltes Glasrohr (5 cm Durchmesser, 35 cm Länge) wird mit mehreren Schichten „Sicapent“ (Merck), P_4O_{10} -Sand-Gemisch und P_4O_{10} locker gepackt. Die obere Hälfte des Rohres wird auf 60–80°C, die untere Hälfte auf 140–160°C geheizt. Nach der Temperatureinstellung wird das Glasrohr von oben mit ca. 2 g

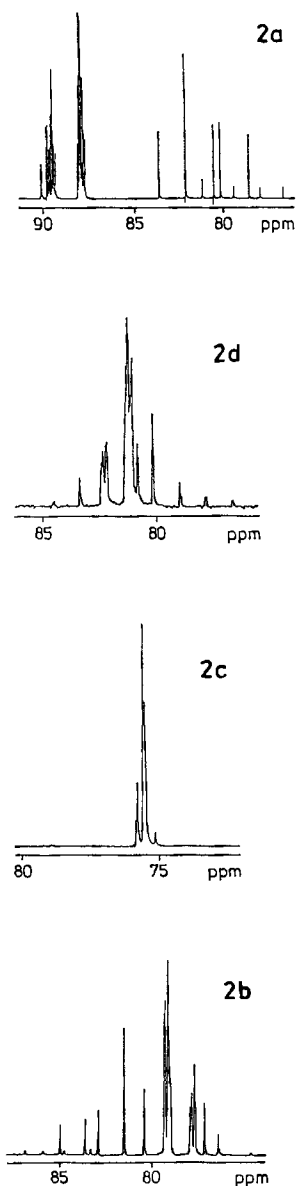


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektren (AB_4 -Muster) von **2a–d**. Das typische Erscheinungsbild einer hochaufgelösten SF_5 -Gruppe hängt stark von der chemischen Verschiebungsdifferenz zwischen A- und B-Teil ab. Fallen beide zusammen, entartet das Spektrum fast zu einer Linie. Es ist selten, daß in derselben Verbindungsklasse der A-Teil rechts und links vom B_4 -Teil auftritt

F₅S—CH(R)—CO₂H (**1b–d**) gefüllt und am oberen Ende verschlossen. An das untere Ende ist eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle angeschlossen, die mit einer Vakuumapparatur verbunden ist. Die gesamte Menge Carbonsäure **1b–d** wird innerhalb von 3 d im Vakuum durch das Rohr gepumpt. — Aufarbeitung: Das in der Kühlfalle aufgegangene Rohprodukt wird einer fraktionierenden Vakuumkondensation (–20°C-, –100°C- und –196°C-Fallen) unterzogen. Die Produkte **2b–d** befinden sich in der –100°C-Falle. Man erhält ca. 1 g (60–70%) Ketene als gelbe bis orange Flüssigkeit.

Methyl(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)keten (2b): ¹⁹F-NMR (kein Solvens): AB₄-Spektrum der SF₅-Gruppe; δ_a = 82.9 (A), 78.7 (B); ²J(A,B) = 151.7 Hz. — ¹H-NMR (kein Solvens): δ = 2.2 (CH₃, quint); ⁴J(H,F) = 2.5 Hz. — ¹³C{¹H}-NMR (kein Solvens): δ = 9.8 (CH₃, s), 72.4 [CH₃C, quint, ²J(C,F) = 25 Hz], 196.8 [=C=O, quint, ³J(C,F) = 3 Hz]. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 3524 cm⁻¹ (w), 2992 (m), 2955 (w), 2923 (w), 2232 (sh), 2149 (vs), 2105 (sh), 1857 (m), 1472 (m), 1442 (m), 1390 (m), 1270 (vw), 1127 (m), 1028 (w), 976 (s), 876 (vs), 680 (m), 604 (s), 577 (s). — UV (CCl₄): λ_{max} (lg ε) = 372 (1.869) nm. — MS: *m/z* (%) = 181.98283 (100) [M⁺, ber. 181.98249], 127 (12) [SF₃⁺], 89 (93) [SF₃⁺] und kleinere Fragmente.

Chlor(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)keten (2c): ¹⁹F-NMR (kein Solvens): Entartetes AB₄-Spektrum der SF₅-Gruppe; δ = 75.6. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 2175 cm⁻¹ (s), 995 (m), 886 (s), 834 (s), 687 (m). — UV (CCl₄): λ_{max} (lg ε) = 428 (1.898) nm. — MS (Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf ³⁵Cl): *m/z* (%) = 155 (1) [F₃SCO⁺], 127 (55) [SF₃⁺], 89 (25) [SF₃⁺], 86 (90) [SOF₂⁺], 82 (20) [COFCI⁺], 67 (100) [SOF⁺], 63 (23) [COCI⁺], 47 (65) [COF⁺].

C₂ClF₅OS (202.51) Ber. C 11.86 Cl 17.50 F 46.90 S 15.83
Gef. C 12.28 Cl 16.25 F 47.80 S 16.06

Brom(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)keten (2d): ¹⁹F-NMR (CCl₄): AB₄-Spektrum der SF₅-Gruppe; δ = 79.0 (A), 81.6 (B), ²J(A,B) = 159.1 Hz. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm⁻¹ (w), 2593 (vw), 2524 (vw), 2169 (s), 2110 (sh), 1297 (w), 959 (s), 885 (s), 820 (s), 686 (m), 610 (s). — UV (CCl₄): λ_{max} (lg ε) = 435 nm (2.459). — MS (Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf ⁷⁹Br): *m/z* (%) = 245.87708 (13) [M⁺, ber. 245.87736], 138 (2) [M⁺ – SF₄], 127 (3) [SF₃⁺], 119 (2) [M⁺ – SF₃], 89 (7) [SF₃⁺], 86 (41) [SOF₂⁺], 67 (19) [SOF⁺], 44 (100) [CO₂⁺].

C₂BrF₅OS (246.98) Ber. C 9.73 Br 32.35 F 38.46 S 12.98
Gef. C 9.81 Br 32.22 F 38.10 S 13.06

Darstellung von 2b durch Halogen-Eliminierung mittels Quecksilber: In einem 250-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter versehen ist, werden ca. 50 ml Quecksilber gefüllt. Unter kräftigem Rühren tropft man 5.0 g (16.8 mmol) **3b** zu. Dann rührt man 2 h bei Raumtemp. weiter und erwärmt noch einige Zeit auf ca. 40°C. Der Kolben-Inhalt hat sich durch die Bildung der Quecksilber-Salze schwarz verfärbt. Die flüchtigen Anteile kondensiert man in eine Kühlfalle. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierende Vakuumkondensation durch –45°C-, –100°C- und –196°C-Fallen. In der –100°C-Falle befinden sich 2.9 g (94%) des Produkts.

2-Methyl-2,4-bis(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)-3-penten-3-olid (4b): 0.9 g (4.9 mmol) **2b** werden in eine 20-ml-Glasampulle kondensiert, in der zuvor ca. 1 g frisch geschmolzenes und gepulvertes CsF (oder KF) gefüllt worden ist. Nach dem Zuschmelzen der Ampulle wird diese 1 d bei 100°C im Trockenschrank aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch extrahiert man mit Aceton und entfernt dieses im Rotationsverdampfer. Die zurückbleibende Masse kann bei Raumtemp. an einen –30°C-Kühlfinger sublimiert werden; Ausb. 0.83 g

(98%) eines farblosen Feststoffs, Schmp. 51°C. — ¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton): 2 überlagerte AB₄-Spektren; δ = 74.6 (A₁), 58.2 (B₁); ²J(A₁,B₁) = 143.2 Hz; δ = 78.8 (A₂), 61.4 (B₂), ²J(A₂,B₂) = 148.8 Hz. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.29, 2.35 (quint), ⁴J(H,F) = 2.0 Hz. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3419 cm⁻¹ (w), 2925 (vw), 1930 (m), 1889 (m), 1714 (m), 1453 (w), 1396 (w), 1254 (w), 1177 (w), 1104 (w), 1068 (m), 959 (m), 852 (s), 817 (s), 741 (w), 722 (w), 682 (w), 670 (w), 655 (m), 600 (m), 582 (w), 571 (w), 522 (vw), 430 (vw). — MS: *m/z* (%) = 364 (4) [M⁺], 237 (2) [M⁺ – SF₅], 193 (10) [C₃H₆F₅S⁺], 182 (100) [C₃H₃F₅OS⁺], 163 (14) [C₃H₃F₄OS⁺], 127 (2) [SF₃⁺], 89 (51) [SF₃⁺].

C₆H₆F₁₀O₂S₂ (364.23) Ber. C 19.79 H 1.66 F 52.16 S 17.60
Gef. C 20.20 H 1.62 F 52.50 S 16.81

Darstellung der Carbonsäurefluoride 8a–c: In einem 50-ml-Zweihalskolben kondensiert man 20 mmol Ketene und 30 ml trockenes CFCl₃. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der Kolben mit einem Rückflußkühler mit Trockenrohr sowie einer Einwurfbirne, in der 4 g (24 mmol) XeF₂ eingefüllt sind, versehen. Das XeF₂ gibt man vorsichtig unter Rühren in die Lösung. Man erkennt das Einsetzen der Reaktion an einer leichten Xe-Gasentwicklung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Kolben-Inhalt noch einige Zeit auf den Siedepunkt des CFCl₃ (24°C) erwärmt. — Dieselbe Reaktion ohne Lösungsmittel verläuft sehr heftig. Durch Kühlen mittels eines Eisbades kann das Dimer oft mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, oft entstehen aber nur polymere Produkte. Der Reaktionskolben wird evakuiert und die Reaktionsmischung einer fraktionierenden Vakuumkondensation (–78°C und –196°C-Kühlfallen) unterzogen. Man isoliert in der –78°C-Kühlfalle ca. 3.5 g (ca. 80%) farblose Flüssigkeit.

2-Fluor-2-(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)essigsäurefluorid (8a): ¹⁹F-NMR (kein Solvens): AB₄-Spektrum; δ = 66.2 (A), 52.0 (B), –161.9 (CF), 30.0 (COF); ²J(A,B) = 145.5 Hz; ³J(CF,A) = 1.8 Hz, ³J(CF,B) = 4.9 Hz, ³J(CF,COF) = 23.8 Hz, ⁴J(COF,B) = 7.3 Hz. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.4 (CH, d, quint, d), ²J(CF,H) = 45.2 Hz; ³J(COF,H) = 1.1 Hz; ³J(A,H) = 5.1 Hz. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3007 cm⁻¹ (w), 1864 (s, sh), 1722 (m), 1373 (s), 1228 (m), 1130 (s), 865 (s), 784 (s), 666 (m).

2-Fluor-2-(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)propionsäurefluorid (8b): ¹⁹F-NMR (kein Solvens): AB₄-Spektrum; δ = 69.4 (A), 46.0 (B), –120.9 (CF), 23.9 (COF); ²J(AB) = 146.0 Hz. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4 (CH₃); ³J(CF,A) = 2.7 Hz; ³J(CF,B) = 5.7 Hz; ³J(CF,COF) = 16.0 Hz; ⁴J(COF,B) = 6.1 Hz; ³J(CF,H) = 22.5 Hz; ⁴J(B,H) = 2.6 Hz; ⁴J(COF,H) = 1.3 Hz. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3701 cm⁻¹ (w), 3019 (vw), 2963 (w), 1862 (s), 1672 (w), 1451 (m), 1391 (m), 1261 (s), 1195 (s), 1114 (s), 1033 (sh), 1028 (s), 962 (m), 884 (vs), 824 (s), 747 (w), 660 (s), 605 (s).

2-Chlor-2-fluor-2-(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)essigsäurefluorid (8c): ¹⁹F-NMR (CFCl₃): AB₄-Spektrum; δ = 64.2 (A), 46.2 (B), –87.8 (CF), 19.2 (COF); ²J(A,B) = 143.2 Hz; ³J(CF,A) = 4.1 Hz; ³J(CF,B) = 8.0 Hz; ³J(CF,COF) = 10.7 Hz; ⁴J(COF,B) = 7.1 Hz.

2-Fluor-2-(pentafluor-λ⁶-sulfonyl)essigsäure (9a): 3.5 g (17 mmol) **8a** F₃C—CFH—COF werden in einem 25-ml-Rundkolben, der mit ca. 15 ml Wasser gefüllt ist, unter Eiskühlung (Reaktion ist stark exotherm) getropft. Danach rührt man noch ca. 12 h. Die wässrige Phase schüttelt man 8mal mit CH₂Cl₂ aus und trocknet die gesammelten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man 1.8 g (53%) eines farblosen Öls mit einem Schmelzbereich von 4–8°C. — ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): AB₄-Spektrum; δ = 72.7 (A), 52.6 (B), –158.3 (CF); ²J(A,B) = 146.0 Hz; ³J(CF,A) = 1.8 Hz; ³J(CF,B) = 3.7 Hz. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.3 (CH), 9.9 (CO₂H); ²J(CF,H) = 45.5 Hz; ³J(B,H) = 5.0 Hz. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3008 cm⁻¹ (m), 2264 (w), 1760 (vs), 1673 (vs), 1383

(m), 1267 (s), 1226 (m), 1148 (s), 1043 (m), 872 (vs), 791 (s), 664 (m), 599 (s). — MS: m/z (%) = 204 (1) $[M^+]$, 187 (2) $[M^+ - OH]$, 127 (19) $[SF_5^+]$, 89 (100) $[SF_3^+]$, 77 (41) $[C_2H_2FO_2^+]$, 45 (36) $[CO_2H^+]$.

2-Fluor-2-(pentafluor- λ^6 -sulfonyl)propionsäure (9b): Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese von **9a**. Aus 1.9 g (8.6 mmol) **8b** erhält man 1.13 g (61%) Produkt. — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): AB_4 -Spektrum; δ = 74.8 (A), 46.4 (B), -118.7 (CF); $^2J(A,B)$ = 148.8 Hz; $^3J(CF,A)$ = 2.2 Hz; $^3J(CF,B)$ = 7.1 Hz. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.1 (CH_3), 11.8 (CO_2H); $^3J(CF,H)$ = 22.3 Hz; $^4J(B,H)$ = 2.6 Hz. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (m), 1762 (s), 1677 (s), 1451 (m), 1385 (m), 1267 (s), 1184 (s), 1154 (s), 1099 (m), 958 (m), 865 (vs, sh), 740 (m), 659 (s), 598 (s). — MS: m/z (%) = 173 (1) $[M^+ - CO_2H]$, 127 (10) $[SF_5^+]$, 91 (59) $[M^+ - SF_3]$, 89 (71) $[SF_3^+]$, 46 (100) $[HCOH^+]$.

2-Iod-2-(pentafluor- λ^6 -sulfonyl)essigsäurechlorid (10a): Zu einer Lösung von 2.83 g (17.0 mmol) **2a** in 50 ml absol. CH_2Cl_2 tropft man eine Lösung von 2.76 g (17.0 mmol) ICl in 25 ml absol. CH_2Cl_2 . Die fast schwarze Lösung entfärbt sich bei der Zugabe. Die Addition ist auch an dem neuen AB_4 -Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum zu erkennen: δ = 76.0 (A), 69.1 (B); $^2J(A,B)$ = 160.1 Hz. Man schüttelt mit wässriger $Na_2S_2O_3$ -Lösung aus, um Reste an ICl zu entfernen und trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein rotes Öl zurück, das I_2 abgibt. Die entstehende Substanz ist offensichtlich nicht stabil und zersetzt sich ständig unter I_2 -Abgabe. — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): AB_4 -Spektrum für SF_5 ; δ = 76.0 (A), 69.1 (B), $^2J(A,B)$ = 160.1 Hz.

2,4-Dibrom-5-(methylimino)-2,4-bis(pentafluor- λ^6 -sulfonyl)-1,3-cyclopentandion (6d): 8 mg (0.2 mmol) Methylisocyanid und 99 mg (0.4 mmol) **2d** werden mit 0.2 ml Diethylether zusammen im Vakuum in ein 4-mm-NMR-Röhrchen kondensiert. Bei Raumtemp. wird anhand der ^{19}F -NMR-Messung der Reaktionsablauf kontrolliert. Nachdem die Ausgangsprodukte weitgehend verschwunden sind, wird das Rohr geöffnet, und alle flüchtigen Bestandteile werden entfernt. Übrig bleibt ein fester Rückstand, der bei 40°C im Ölpumpenvakuum sublimierbar ist; Ausb. 87 mg (80%). — ^{19}F -NMR ($[D_6]Aceton$): 2 AB_4 -Spektren; δ = 74.2 (A_1); 61.1 (B_1), 78.7 (A_2), 67.0 (B_2); $^2J(A_1,B_1)$ = 140.4 Hz; $^2J(A_2,B_2)$ = 160.1 Hz. — 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): δ = 3.4. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 cm^{-1} (m), 2934 (w), 1789 (w), 1736 (m), 1681 (s), 1632 (s), 1382 (w), 1280 (s), 1246 (s), 1198 (s), 1148 (s), 1125 (s), 1077 (m), 1027 (m), 963 (s), 920 (s), 877 (vs), 857 (vs), 817 (m), 780 (m), 668 (m), 644 (w), 596 (s), 575 (w). — MS (Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf ^{79}Br): m/z (%) = 533 (25) $[M^+]$, 514 (3)

$[M^+ - F]$, 287 (83) $[C_4H_3BrF_5NOS^+]$, 259 (18) $[C_3H_3BrF_5NS^+]$, 246 (100) $[C_2BrF_5OS^+]$, 89 (58) $[SF_3^+]$ und kleinere Fragmente.

8-Brom-8-(pentafluor- λ^6 -sulfonyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-on (7d): In eine ausgeheizte 50-ml-Glasampulle werden 15 ml (148.2 mmol) Cyclohexen gegeben und dann 1.5 g (6.1 mmol) **2d** im Vakuum einkondensiert. Die Ampulle wird zugeschmolzen und bei 100°C 1–2 h erhitzt. Die orange Farbe von **2d** ist dann verschwunden. Das überschüssige Cyclohexen wird im Vakuum entfernt und der Rückstand an einen -30°C-Kühlfinger sublimiert. Man erhält 0.96 g (48%) farblose, ölige Kristalle, die sich bei Raumtemp. langsam zersetzen. — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): AB_4 -Spektrum; δ = 78.0 (A), 65.8 (B); $^2J(A,B)$ = 146.0 Hz. — IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2944 cm^{-1} (m), 2863 (sh), 1805 (s), 1450 (m), 1027 (w), 986 (w), 853 (vs), 701 (m), 661 (m). — MS: m/z (%) = 328 (1) $[M^+]$, 249 (1) $[M^+ - Br]$, 201 (1) $[M^+ - CF_3]$, 127 (4) $[SF_5^+]$, 89 (17) $[SF_3^+]$, 43 (100) $[C_2H_3O^+]$ und kleinere Fragmente.

CAS-Registry-Nummern

1b: 81535-08-2 / **1c:** 128632-58-6 / **1d:** 128632-59-7 / **2b:** 128632-47-3 / **2c:** 128632-48-4 / **2d:** 128632-49-5 / **3b:** 94411-65-1 / **4b:** 128632-50-8 / **6d:** 128632-56-4 / **7d:** 128632-57-5 / **8a:** 128659-37-0 / **8b:** 128632-51-9 / **8c:** 128632-52-0 / **9a:** 128632-53-1 / **9b:** 128632-54-2 / **10a:** 128632-55-3

¹⁾ R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1534.

²⁾ R. Gerhardt, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **122** (1989) 463.

³⁾ T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 799.

⁴⁾ T. Krügerke, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1977.

⁵⁾ D. C. England, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5582.

⁶⁾ D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 816.

⁷⁾ J. A. M. Cannich, M. M. Ludwig, W. W. Paudler, G. L. Gard, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3668.

⁸⁾ J. Wessel, H. Hartl, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 453.

⁹⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co. (D. D. Coffman, C. W. Tullock, Erf.), U. S. Patent 3102903 (3. Sept. 1963) [*Chem. Abstr.* **60** (1964) P 1599e].

¹⁰⁾ G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1140; **116** (1983) 645.

¹¹⁾ B. Pötter, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3147.

¹²⁾ Dissertation G. Kleemann, Freie Universität Berlin, 1982.

¹³⁾ B. Pötter, G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3255.

[128/90]