

## Notiz / Note

Phosphanalkylene, 54<sup>[1a]</sup>Kumulierte Ylide, 21<sup>[1b]</sup>Ein neuer Weg zu *N*-substituierten (Triphenylphosphoranyliden)keteniminen

Hans Jürgen Bestmann\*, Michael Hotz, Matthias Witschel und Dieter Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

Eingegangen am 4. Mai 1993

Key Words: Phosphonium ylides, cumulated

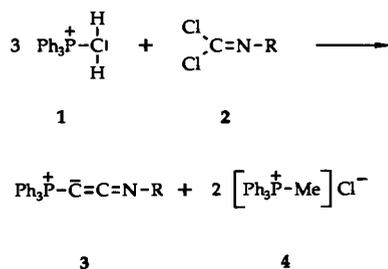
Phosphane Alkylene, 54<sup>[1a]</sup>. – Cumulated Ylides, 21<sup>[1b]</sup>. – A New Way to *N*-Substituted (Triphenylphosphoranyliden)ketenimines

Reaction of methylenetriphenylphosphorane (1) with isothiocyanates 5 leads to ylides 6B, which can be methylated at the S atom to give the phosphonium salts 8. Treatment of 8 with sodium methanolate gives rise to formation of the phosphor-

anes 10, which on treatment with sodium bis(trimethylsilyl)amide undergo  $\beta$ -elimination to form the *N*-substituted (triphenylphosphoranyliden)ketenimines 3.

*N*-Substituierte (Triphenylphosphoranyliden)ketenimine 3 sind interessante Synthesebausteine. Dies gilt insbesondere für die *N*-Phenyl-Verbindung 3a<sup>[2]</sup>. Sie kann unter anderem in viele Cyclisierungs- und Anellierungsreaktionen eingesetzt werden<sup>[3]</sup>. Die Verbindungsklasse vom Typ 3 konnten wir kürzlich durch die Umsetzung von 3 mol Methyltriphenylphosphoran (1) mit Isonitril-dichloriden 2 zugänglich machen. Bei dieser Umsetzung entstehen die Verbindungen 3 zusammen mit zwei Äquivalenten Methyltriphenylphosphoniumchlorid (4)<sup>[4]</sup>.

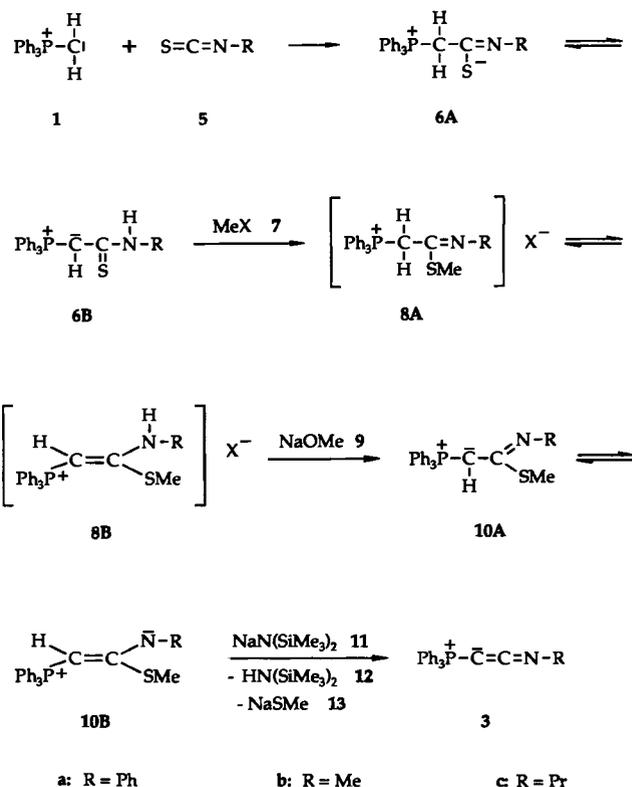
Schema 1



Im Folgenden berichten wir nun über einen neuen Zugang zu den Verbindungen 3, der sich in letzter Zeit insbesondere zur Darstellung von 3a sehr bewährt hat.

Setzt man 1 mit Isothiocyanaten 5 um, so entstehen die Verbindungen 6, die in zwei tautomeren Formen 6A und 6B vorkommen können<sup>[5]</sup>. Ganz offensichtlich liegt in den drei von uns hier untersuchten Fällen das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite von 6B. Bei 6b und 6c ist das am Auftreten eines NH-Protonen-Signals in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei  $\delta = 5.64$  bzw. 5.57 zu erkennen, das in der Integration einem Proton entspricht und mit D<sub>2</sub>O ausgetauscht werden kann. In 6a liegt das Signal des NH-Protons offensichtlich unter dem der aromatischen Protonen. Das DEPT-Spektrum zeigt jedoch für das Signal des zum Phosphor-Atom  $\alpha$ -ständigen Protons (d,  $\delta = 4.50$ ,  $J_{\text{PH}} = 25$  Hz) das Vorliegen einer CH-Gruppierung an.

Schema 2



Die Verbindungen 6 reagieren mit Methylbromid bzw. Methyljodid (7) zu den Salzen 8, die wiederum in zwei tautomeren Formen 8A und 8B vorkommen können. Bei 8a liegen beide in Lösung gemeinsam vor, denn im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erscheinen zwei Si-

Tab. 1. Verbindungen **6**, **8**, **10** und **3** hergestellt nach Schema 2

R	X	6			8			10			3			
		Ausb. (%)	Schmp. [°C]	<sup>31</sup> P-NMR δ(ppm)	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	<sup>31</sup> P-NMR δ(ppm)	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	<sup>31</sup> P-NMR δ(ppm)	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	<sup>31</sup> P-NMR δ(ppm)	IR [cm <sup>-1</sup> ]
Ph	Br	95	205 <sup>[a]</sup>	+14.3 <sup>[b]</sup>	98	225	+23.7(A) <sup>[b]</sup> +15.5(B)	76	162 <sup>[c]</sup>	+14.07 <sup>[b]</sup>	86	153 <sup>[a]</sup>	+2.39 <sup>[i]</sup>	2000
Me	I	87	207 <sup>[c]</sup>	+11.7 <sup>[b]</sup>	97	166 <sup>[d]</sup>	+15.6 <sup>[c]</sup>	71	Öl	+13.00 <sup>[f]</sup>	71	161 <sup>[h]</sup>	+6.24 <sup>[f]</sup>	1980
Pr	I	84	157	+18.0 <sup>[b]</sup>	98	196	+15.6 <sup>[c]</sup>	68	Öl	+13.91 <sup>[f]</sup>	69	141	+8.17 <sup>[f]</sup>	1990

<sup>[a]</sup> Lit.<sup>[5]</sup> 203°C. — <sup>[b]</sup> In CDCl<sub>3</sub>. — <sup>[c]</sup> Lit.<sup>[5]</sup> 203°C. — <sup>[d]</sup> Lit.<sup>[5]</sup> 167°C. — <sup>[e]</sup> Lit.<sup>[5]</sup> 162°C. — <sup>[f]</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. — <sup>[g]</sup> Lit.<sup>[4]</sup> 152°C (nach dem Schmelzen tritt wieder Kristallisation ein; erneutes Schmelzen bei 200°C)<sup>[9]</sup>. — <sup>[h]</sup> Lit.<sup>[4]</sup> 157°C. — <sup>[i]</sup> In C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N.

gnale. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt das Signal der SCH<sub>3</sub>-Gruppe doppelt auf. Außerdem findet man eine Hochfeldverschiebung der *o*-Protonen des *N*-Phenyl-Ringes für **8Aa**, wie wir sie schon früher bei einem ähnlichen Fall beobachtet haben<sup>[6]</sup>. **8b** und **8c** liegen nur in der Form **8B** vor. Da es sich dabei, wie die NMR-Spektren zeigen, um eine einheitliche Verbindung handelt und nicht um ein (*Z*)/(*E*)-Gemisch, nehmen wir auf Grund ebenfalls länger zurückliegender Untersuchungen<sup>[7]</sup> an, daß es sich um die (*Z*)-Verbindung handelt.

Die Salze **8** lassen sich mit Natriummethanolat (**9**) in absolutem Methanol in die Ylide **10** überführen, die durch die mesomeren Grenzformen **10A** und **10B** beschreibbar sind. Auf Grund der vorliegenden NMR-Daten erscheint es kaum möglich, exakte Aussagen darüber zu machen, welcher Form das größere Gewicht zukommt. Die Verbindungen **10b** und **10c** sind sehr hydrolyseempfindlich.

Die Ylide **10** reagieren mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**11**) in siedendem Benzol unter β-Eliminierung<sup>[8]</sup> zu den *N*-substituierten (Triphenylphosphoranyliden)ketenimininen **3** unter gleichzeitiger Bildung von Hexamethyldisilazan (**12**) und Natriummethanthiolat (**13**). Gegenüber den Verbindungen **6**, **8** und **10** sind die <sup>31</sup>P-NMR-Signale von **3**, wie wir schon früher beobachtet haben, nach höheren Feldstärken verschoben. In den IR-Spektren findet man die typischen Banden bei  $\tilde{\nu} = 1980 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>.

Tab. 1 gibt einen Überblick über Ausbeuten, Schmelzpunkte und <sup>31</sup>P-NMR-Daten.

## Experimenteller Teil

IR: Beckman-Spektralphotometer Acculab A1, A3, A8. — NMR: JNM-PS 100 und JNM-GX 400, TMS als interner (<sup>1</sup>H) bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard (<sup>31</sup>P-NMR).

(Thiocarbamoylmethylen)triphenylphosphorane **6**: Methylentriphenylphosphoran (**1**), hergestellt nach der Natriumamid<sup>[10]</sup> oder der Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode<sup>[11]</sup>, wird unter Schutzgas in Benzol gelöst und unter kräftigem Rühren eine äquimolare Menge des Isothiocyanats **5** als benzolische Lösung bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach der anfänglichen Farbvertiefung hellt sich die Reaktionsmischung gegen Ende der Reaktion wieder auf. Man läßt 12 h rühren, versetzt mit viel Ether und filtriert das ausgefallene Produkt ab. Das so erhaltene Ylid **6** ist nach dem Trocknen für die weiteren Umsetzungen rein genug. Zur Analyse werden die Verbindungen in Chloroform gelöst und durch Zugabe von Ether, Essigester oder Hexan ausgefällt. Ausbeuten, Schmelzpunkte und <sup>31</sup>P-NMR-Daten zeigt Tab. 1.

Triphenyl[(*N*-phenylthiocarbamoyl)methylen]phosphoran (**6a**): Aus 11.0 g (40.0 mmol) Methylentriphenylphosphoran (**1**) in 150 ml Benzol und 5.40 g (40.0 mmol) Phenylisothiocyanat (**5a**) in 100 ml

Benzol. Nach beendetem Zutropfen wird das zum Teil gebildete rote Harz von der Kolbenwand entfernt. Durch kräftiges Rühren wird die Substanz pulverig. Blaßgelbe Kristalle aus Chloroform/Essigester. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.45 (d, *J*<sub>PH</sub> = 25.6 Hz, 1H, PCH=), 7.06–7.79 (m, 21H, Aromaten-H und NH). — C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>NPS (411.5); ber. C 75.88, H 5.40, N 3.41; gef. C 75.45, H 4.97, N 3.62.

[(*N*-Methylthiocarbamoyl)methylen]triphenylphosphoran (**6b**): Aus 11.0 g (40.0 mmol) **1** in 150 ml Benzol und 2.92 g (40.0 mmol) Methylisothiocyanat (**5b**) in 100 ml Benzol. Nach 3stdg. Reaktionszeit fällt das Ylid **6b** als ockerfarbenes Pulver aus der Reaktionsmischung aus. Blaßgelbe Kristalle aus Chloroform/Ether. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3245 \text{ cm}^{-1}$  (br., NH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.92 (d, *J* = 5.2 Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.68 (d, *J*<sub>PH</sub> = 27.1 Hz, 1H, PCH), 5.64 (s, 1H, NH), 7.27–7.80 (m, 15H Aromaten-H). — C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NPS (349.5); ber. C 72.16, H 5.78, N 4.01; gef. C 72.52, H 5.49; N 4.21.

Triphenyl[(*N*-propylthiocarbamoyl)methylen]phosphoran (**6c**): Aus 11.0 g (40.0 mmol) **1** in 100 ml Benzol und 4.04 g (40.0 mmol) Propylisothiocyanat (**5c**) in 20 ml Benzol. Die Entfärbung der Ylid-Lösung erfolgt sehr langsam. Man läßt 18 h rühren, engt die Reaktionsmischung im Rotationsverdampfer auf die Hälfte ein und versetzt in der Kälte mit 300 ml Ether. Farblose Kristalle aus Chloroform/Ether. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3250 \text{ cm}^{-1}$  (br. NH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, *J* = 14.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.20 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.66 (d, *J*<sub>PH</sub> = 25.8 Hz, 1H, PCH), 5.57 (s, 1H, NH), 7.27–7.80 (m, 15H, Aromaten-H). — C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>NPS (377.5); ber. C 73.17, H 6.42, N 3.71; gef. C 73.37, H 6.31, N 4.06.

Methylierung der (Thiocarbamoylmethylen)triphenylphosphorane **6** zu den Phosphonium-Salzen **8**: Während das Tautomerengemisch **8Aa** und **8Ba** bei 0°C aus **6a** in Chloroform durch Einleiten von Methylbromid erhalten wird, stellt man die Phosphonium-Salze **8b** und **8c** in CHCl<sub>3</sub> durch Zutropfen von Methyljodid dar. In beiden Fällen hellt sich das Reaktionsgemisch gegen Ende der Reaktion auf. Die Salze werden durch Zusatz der 5fachen Menge Ether ausgefällt. Die Verbindungen sind zur Weiterverarbeitung rein genug. Zur Analyse wird in Chloroform gelöst und durch Zugabe von Ether oder Hexan gefällt. Ausbeuten, Schmelzpunkte und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren vgl. Tab. 1.

Tautomerengemisch **8Aa/8Ba**: Aus 15.6 g (38.0 mmol) **6a** in 200 ml Chloroform und Methylbromid bei 0°C. Die Reaktionslösung wird nach dem Einleiten noch 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein feinkristallines weißes Pulver. Umkristallisieren durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ether ergibt farblose Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **8Aa**: δ = 2.95 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 5.92 (d, *J*<sub>PH</sub> = 11.9 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>), 6.25 (d, *J*<sub>PH</sub> = 7.43 Hz, 2H, *o*-H von NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.01–7.99 (m, 18H, Aromaten-H); **8Ba**: δ = 2.21 (s, 3H,

SCH<sub>3</sub>), 5.18 (d,  $J_{\text{PH}} = 18$  Hz, 1H, PCH), 7.01–7.99 (m, 20H, Aromaten-H), 10.77 (s, NH). — C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>BrNPS (506.5): ber. C 64.02, H 4.99, N 2.76; gef. C 63.89, H 5.07, N 3.01.

(2-Methylamino-2-methylthioethenyl)triphenylphosphonium-iodid (**8b**): Aus 12.2 g (34.8 mmol) **6b** und 5.30 g (37.4 mmol) Methyljodid in Chloroform. Blaßgelbe Kristalle aus Chloroform/Hexan. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.42$  (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.10 (d,  $J = 4.9$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.97 (d,  $J_{\text{PH}} = 15$  Hz, 1H, PCH), 7.32–7.75 (m, 15H, Aromaten-H), 7.88 (s, 1H, NH). — C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>INPS (491.4): ber. C 53.77, H 4.73, N 2.85; gef. C 53.39, H 4.84, N 3.02.

(2-Methylthio-2-propylaminoethenyl)triphenylphosphonium-iodid (**8c**): Aus 12.8 g (33.8 mmol) **6c** und 4.80 g (33.8 mmol) Methyljodid in Chloroform. Farblose Kristalle aus Chloroform/Hexan. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3310$  cm<sup>-1</sup> (sehr br., NH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.00$  (t,  $J = 14.7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.40 (q,  $J = 20.4$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.15 (br. s, 1H, PCH), 7.60–7.74 (m, 15H, Aromaten-H), 7.91 (br. s, 1H, NH). — C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>INPS (519.2): ber. C 55.52, H 5.25, N 2.70; gef. C 56.01, H 5.13, N 2.51.

(2-Imino-2-methylthioethyliden)triphenylphosphorane **10**: Die Salze **8** (**8a** als Tautomerengemisch) werden unter Schutzgas in Methanol suspendiert (30 ml Lösungsmittel/10 mmol Salz), und es wird eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird noch 30 min gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in warmem Toluol aufgenommen, das ungelöste Natriumhalogenid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die so erhaltenen Ylide sind meistens rein genug für die weitere Umsetzung. Schmelzpunkt von **10a** sowie <sup>13</sup>P-NMR-Daten vgl. Tab. 1.

[(2-Methylthio-2-phenylimino)ethyliden]triphenylphosphoran (**10a**): Aus 10.0 g (19.7 mmol) des Salzgemisches **8Aa/8Ba** und 1.00 g Natriummethanolat in jeweils 60 ml Methanol. Hellgelbes Pulver, das durch Lösen in wenig warmem Toluol und langsames Ausfällen mit Ether gereinigt werden kann. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.36$  (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.04 (d,  $J_{\text{PH}} = 23.6$  Hz, 1H, PCH), 6.70 (m, 2H, *o*-H von NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.07–7.74 (m, 18H Aromaten-H). — C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>NPS (425.5): ber. C 76.21, H 5.68, N 3.29; gef. C 76.57, H 5.31, N 3.07.

[(2-Methylimino-2-methylthio)ethyliden]triphenylphosphoran (**10b**): Aus 16.5 g (33.6 mmol) **8b** und 1.82 g (33.6 mmol) Natriummethanolat. Sehr hydrolyseempfindliches, gelb fluoreszierendes Harz. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde auf die weitere Reinigung verzichtet. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.42$  (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.85 (d,  $J_{\text{PH}} = 24.0$  Hz, 1H, PCH), 3.32 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.90–8.11 (m, 15H, Aromaten-H).

[(2-Methylthio-2-propylimino)ethyliden]triphenylphosphoran (**10c**): Aus 17.2 g (33.2 mmol) **8** und 1.80 g (33.2 mmol) Natriummethanolat. Übelriechendes, gelb fluoreszierendes Harz. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.72$  (t,  $J = 15$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (m,

2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.87 (d,  $J_{\text{PH}} = 26$  Hz, PCH, 1H), 3.60 (t,  $J = 13$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.05–7.07 (m, 15H, Aromaten-H).

*N*-Substituierte (Iminoethenyliden)triphenylphosphorane **3**: Unter Schutzgas löst man Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**11**) in Benzol (50 ml Lösungsmittel/10 mmol) und tropft unter Rühren eine Lösung des Phosphorans **10** in Benzol (50 ml Lösungsmittel/10 mmol **10**) langsam bei Raumtemperatur zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung 12 h auf 50 °C erwärmt. Das ausfallende Natrium-methanthiolat (**13**) wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute, Schmelzpunkte IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten vgl. Tab. 1.

Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran (**3a**): Aus 10.0 g (23.6 mmol) **10a** und 4.33 g (23.6 mmol) **11**. Hellgelbe Kristalle aus Essigester. — C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>NP (377.4): ber. C 82.74, H 5.35, N 3.71; gef. C 82.40, H 5.62, N 4.07.

[(Methylimino)ethenyliden]triphenylphosphoran (**3b**): Aus 8.67 g (23.8 mmol) **10b** und 4.40 g (23.8 mmol) **11**. Nach dem Zutropfen wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Gelbe Kristalle durch Lösen in Benzol und Zugabe von Ether. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.15$  (d,  $J = 6$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.9–8.1 (m, 15H, Aromaten-H). — C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>NP (315.2): ber. C 80.02, H 7.77, N 4.44; gef. C 80.37, H 5.52, N 4.71.

Triphenyl[(propylimino)ethenyliden]phosphoran (**3c**): Aus 8.85 g (22.6 mmol) **10c** und 4.14 g (22.6 mmol) **11**. Gelbe Kristalle aus Essigester. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.90$  (t,  $J = 14$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.36 (q,  $J = 19$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 6.95–7.98 (m, 15H, Aromaten-H). — C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>NP (343.4): ber. C 80.45, H 6.47, N 4.08; gef. C 80.13, H 6.61, N 4.29.

[1] [1a] 53. Mitteilung: H. J. Bestmann, R. Pichl, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 725–731. — [1b] 20. Mitteilung: H. J. Bestmann, R. Schobert, *Synthesis* **1989**, 419–432.

[2] Erste Zusammenfassung: H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 361–376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 349; vgl. auch die vorangegangenen Mitteilungen dieser Reihe, u.a.: H. J. Bestmann, G. Schade, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 3543–3546; *Chem. Lett.* **1983**, 997–998; H. J. Bestmann, G. Schade, G. Schmid, T. Mönius, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2635–2639.

[3] H. J. Bestmann, G. Schmid, G. Schade, H. Öchsner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1709–1719; H. J. Bestmann, G. Schade, H. Lüttke, T. Mönius, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2640–2658.

[4] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3369–3372.

[5] H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 750–751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 761.

[6] H. J. Bestmann, R. Kunstmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1816–1832.

[7] H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, K. Roth, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 28–41.

[8] Vgl. dazu Lit.<sup>[4]</sup> sowie: H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277.

[9] H. J. Bestmann, G. Schmid, R. Böhme, E. Wilhelm, H. Burzlaff, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3937–3941.

[10] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 609–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 583–587.

[11] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1694–1700.