

## UMSETZUNG VON METALL- UND METALLOIDVERBINDUNGEN MIT MEHRFUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN

### XIII \*. HERSTELLUNG VON THIOAMIDOBORANEN DURCH Si-N-SPALTUNG

WALTER MARINGGELE und ANTON MELLER \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4 (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 1. Juli 1977)

#### Summary

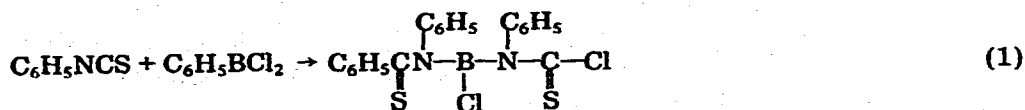
*N*-Trimethylsilylthioamides with the trimethylsilyl group in the *N*-position react with haloboranes and haloorganylboranes with elimination of the halosilane to give monomeric and dimeric thioamidoboranes, respectively. The monomeric compounds mostly exist as mixtures of *cis-trans* isomers. Borotrope equilibria have also been found. <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B and <sup>19</sup>F NMR spectra, mass spectra and IR spectra are reported.

#### Zusammenfassung

*N*-Trimethylsilylthioamide mit *N*-ständiger Trimethylsilylgruppe reagieren mit Halogenboranen bzw. mit Halogenorganylboranen unter Eliminierung des Halogensilans zu monomeren bzw. dimeren Thioamidoboranen. Monomere Verbindungen treten meistens als Gemische von *cis-trans* Isomeren auf. Auch borotrope Gleichgewichte wurden gefunden. <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren, Massenspektren und IR-Spektren werden berichtet.

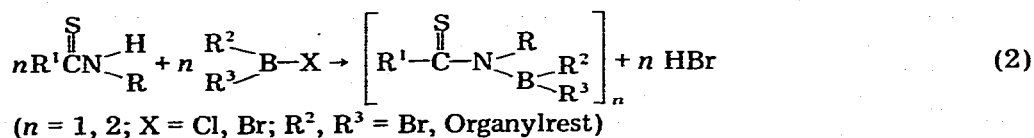
#### Einleitung

Durch Einschleibungsreaktionen von Phenylisothiocyanat in die B-Cl bzw. B-C Bindung von PhBCl<sub>2</sub> nach Gl. 1 erhält man ein asymmetrisch substituiertes



\* Für XII. Mitteilung siehe Lit. 23.

Bis(thioamido)boran [1], das jedoch nur analytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert ist. Kürzlich [2] konnten wir nach Gl. 2 eine Reihe leicht destillier-



oder sublimierbarer Thioamidoborane erhalten.

Bei der Darstellung von Amidoboranen hat sich bei unseren Untersuchungen [3–9] gezeigt, dass die Spaltung von Trimethylsilylamiden mit Halogenboranen zu besseren Ergebnissen führt als Reaktionen, die Gl. 2 analog sind. Entsprechend den bei Amidoboranen auftretenden tautomeren Formen [3–5] (Gl.



3), wobei überdies infolge gehinderter Rotation um die C–N-Bindung noch *cis-trans* Isomerie beobachtet wird, erwartet man eine entsprechende Wanderung des Borylrestes und geometrische Isomerie auch bei den Thioamidoboranen.

In Thioamiden ist durch die Mesomerie gemäss Gl. 4 die Rotation und die



C–N-Bindung ebenfalls behindert [10–14]. Wie bei den Amididen ist auch hier die *trans*-Form bevorzugt, wobei das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Isomeren jedoch durch sterische, elektronische und Lösungsmiteleinflüsse bestimmt wird [11–15].

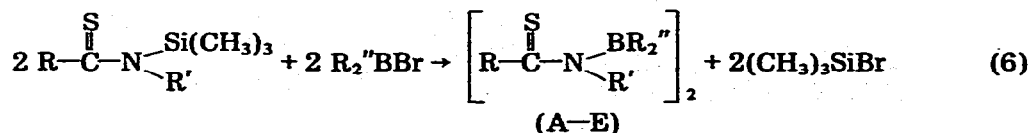
Trimethylsilylthioamide liegen in der Regel mit N-ständiger Trimethylsilylgruppe vor. Nur bei sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff ist eine 1,3-Wanderung der Trimethylsilylgruppe vom Stickstoff zum Schwefel nach Gl. 5



beobachtet worden [16,17]. Beide Formen sind IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eindeutig unterscheidbar [16].

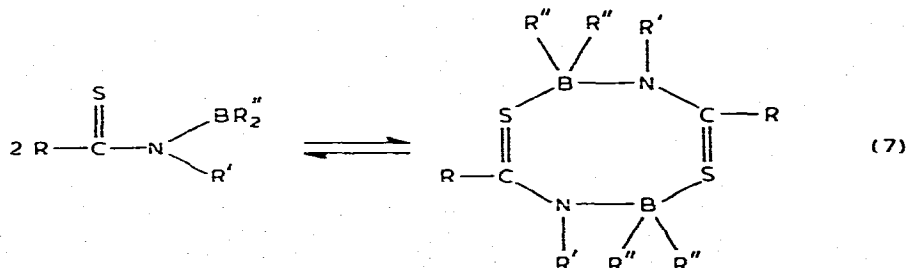
## Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von *N*-Trimethylsilylthioacetanilid bzw. *N*-Trimethylsilylthiobenzanilid mit Diorganylbromboranen konnten wir in praktisch quantitativer Ausbeute die von uns schon früher [2] dargestellten Thioamidoborane A–E nach Gl. 6 erhalten. Während jedoch bei der Synthese von A, B und E aus *N*-sub-



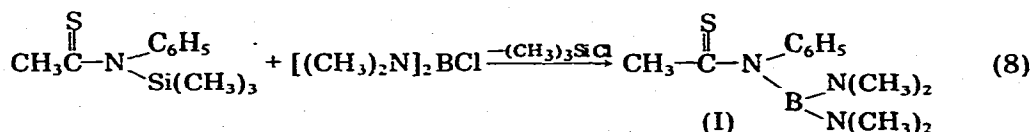
(A, R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>; B, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>; C, R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; D, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; E, R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

stituierten Thioamiden und Diorganylborbromoranen nach Gl. 2 Gleichgewichtssysteme zwischen monomerer und dimerer Form nach Gl. 7 erhalten werden, re-

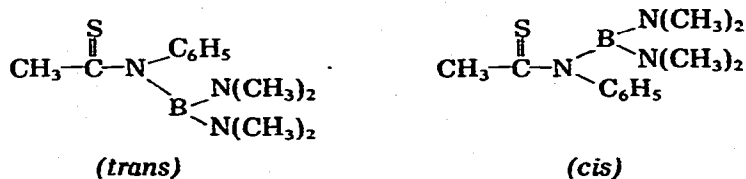


sultiert bei der Synthese aus den Trimethylsilylthioacylaniliden nach Gl. 6 für A, B, D und E die reine dimere Form. In der Dampfphase tritt Monomerisierung ein (Massenspektren, Siedepunkte).

Setzt man *N*-Trimethylsilylthioacetanilid mit Bis(dimethylamino)chlorboran nach Gl. 8 um, so erhält man das rein monomere Thioamidoboran I. Die Di-

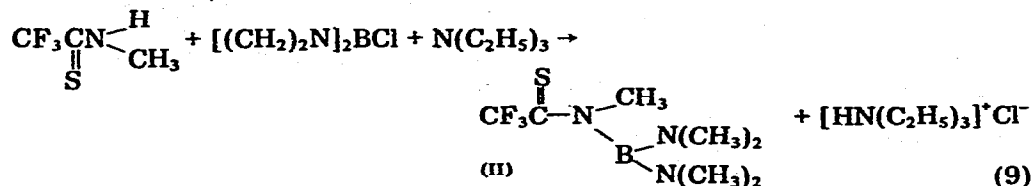


methylaminogruppen wirken hierbei stabilisierend auf die monomere Form. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von I ist die N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Gruppierung in 2 Signale bei δ -2.67 und -2.63 ppm in Verhältnis 1 : 4 aufgespalten, Das Signal bei höherem Feld kann der *trans*-Konfiguration, jenes bei niedrigerem Feld der *cis*-Konfiguration.

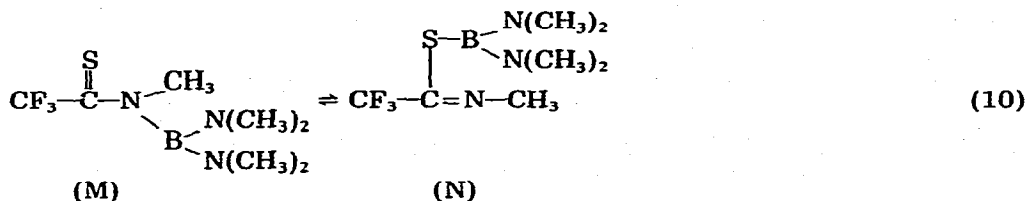


zugeordnet werden. Das Fehlen einer C=N Doppelbindung im IR-Spektrum schliesst eine borotrope Umlagerung aus.

Setzt man dagegen *N*-Methyl-trifluorothioacetamid mit Bis(dimethylamino)chlorboran und Triäthylamin nach Gl. 9 zu II um, so erhält man unter 1,3-

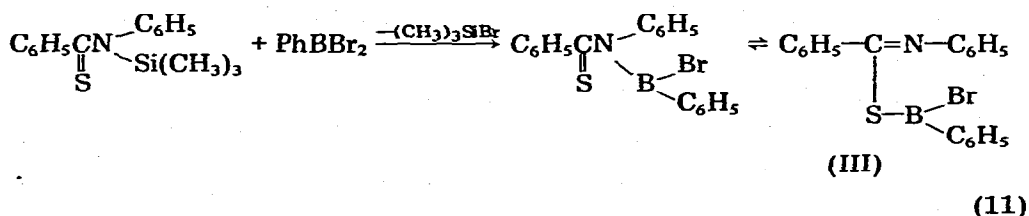


Wanderung der Bis(dimethylamino)borylgruppe vom N zum S ein borotropes Gleichgewicht (Gl. 10). Dafür spricht das Auftreten von 2 Signalen bei +66.42



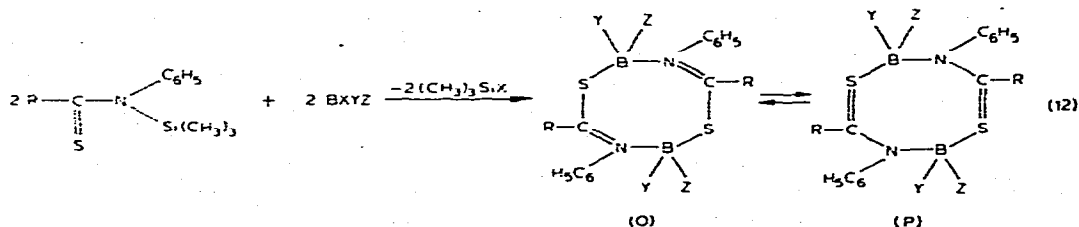
ppm im Verhältnis 9 : 65 im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum. Ferner findet man im IR-Spektrum eine Absorption für  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Das Gleichgewicht liegt stark auf der Seite der Form M.

Ein analoges Gleichgewicht erhält man bei der Umsetzung von *N*-Trimethylsilylthiobenzanilid mit Dibromphenylboran nach Gl. 11.



Im IR-Spektrum dieser ebenfalls monomeren Verbindung findet man eine schwache Bande für  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

Dagegen findet man für die folgenden Umsetzungen ein Gleichgewicht (Gl. 12).



(IV)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{Z} = \text{Br}$   $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1620(\text{w})\text{ cm}^{-1}$

(V)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5$   $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1600(\text{w})\text{ cm}^{-1}$

(VI)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5$   $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1600(\text{w})\text{ cm}^{-1}$

Für das Vorliegen beider Strukturen spricht eine schwache  $\text{C}=\text{N}$  Absorption im IR-Spektrum, die Aufspaltung des  $\text{CH}_3$ -Signals im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von IV und VI in 2 Signale bei  $\delta -2.65$  und  $-2.52\text{ ppm}$  (Int. 25: 11) für IV und  $\delta -2.58$  und  $-2.31\text{ ppm}$  (Int. 21: 4) für VI. Das Signal bei jeweils höherem Feld kann der Form O zugeordnet werden, jenes bei niederem Feld der Form P. Für V und VI können auch im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum jeweils 2 Signale unterschieden werden. In Übereinstimmung mit den IR-Spektren sieht man, dass jeweils die Form P stark überwiegt.

## Beschreibung der Versuche und spektroskopische Daten

Sämtliche Reaktionen wurden in N<sub>2</sub>-Atmosphäre in getrocknetem Hexan durchgeführt.

## Darstellung von A–E und I, III–VI

0.05 Mol des Silyl-thioanilids wurden in 250 ml n-Hexan suspendiert, 0.05 Mol des Halogenborans langsam zugetropft und etwa 6 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels und des entstandenen Trimethylhalogensilans wurden teilweise Flüssigkeiten erhalten, teilweise Feststoffe. Erstere wurden zur weiteren Reinigung destilliert, Letztere sublimiert.

## Darstellung von II

Zu einer Lösung von 0.1 Mol N-Methyl- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorthioacetamid und 0.1 Mol Triäthylamin in 300 ml n-Hexan wurde 0.1 Mol (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BCl getropft und anschliessend eine Std. am Rückfluss gekocht. Dann wurde von ausgefallenem Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und II durch Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt.

## Analysen

Die C, H und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen).

TABELLE 1  
PRÄPARATIVE DATEN DER VERBINDUNGEN A–E UND I–VI

Verbindung	Sdp. (a) oder Subl. Pkt. (b) (°C/Torr)	Schmp. (°C)	Bruttoformel	Mol. Gew.	Analyt. Daten gef. (ber.) (%)			Ausbeute (%)
					C	H	N	
A	82/5 X 10 <sup>-2</sup> (a)		C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	381.6	63.08 (62.89)	6.88 (7.34)	7.22 (7.34)	95
B	144–147 X 10 <sup>-2</sup> (a)		C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	505.6	70.66 (71.20)	6.28 (6.33)	5.72 (5.54)	95
C	120/10 <sup>-3</sup> (a)		C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	549.6	69.83 (69.87)	9.43 (9.46)	5.10 (5.09)	95
D	140/10 <sup>-3</sup> (a)		C <sub>42</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	673.6	73.95 (75.12)	8.13 (8.22)	4.52 (4.11)	95
E	150/10 <sup>-3</sup> (b)	100	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	629.6	76.24 (74.15)	5.72 (5.34)	4.45 (4.45)	95
I	125–132/10 <sup>-3</sup> (a)		C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>3</sub> S	248.8	57.79 (57.87)	7.47 (8.03)	17.20 (16.88)	95
II	105/10		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S	240.8	34.95 (34.88)	6.37 (6.23)	17.53 (17.44)	95
III	120/10 <sup>-3</sup> (a)		C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	759.4	60.55 (60.05)	4.36 (3.95)	4.50 (3.69)	95
IV	100/10 <sup>-3</sup> (b)	102– 104	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	641.2	29.92 (29.94)	2.00 (2.50)	5.18 (4.37)	95
V	120/10 <sup>-3</sup> (b)	70– 74	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	670.6	67.20 (68.00)	4.82 (4.47)	4.35 (4.17)	95
VI	100/10 <sup>-3</sup> (b)	81– 83	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	546.6	60.58 (61.47)	4.86 (4.76)	5.26 (5.12)	95

TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN (NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) $^1\text{H}$  wurde gegen TMS (intern),  $^{11}\text{B}$  gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (extern) gemessen; Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
A	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $-0.45$ (s) I $\text{CH}_3\text{-C}$ $-2.37$ (s) II $\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.97$ bis $-7.59$ (br) III Int. I : II : III = 6 : 3 : 5	$-15.0$
B	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $-0.50$ (s) I $\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.92$ bis $-7.63$ (br) II Int. I : II = 6 : 5	$-14.6$
C	$\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ $-0.58$ bis $-1.68$ (br) I $\text{CH}_3\text{-C}$ $-2.43$ (s) II $\text{C}_6\text{H}_5$ $-7.02$ bis $-7.62$ (br) III Int. I : II : III = 18 : 3 : 5	$-18.4$
D	$\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ $-0.50$ bis $-1.71$ (br) I $\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.88$ bis $-7.88$ (br) III Int. I : II = 18 : 10	I $-18.6$ (dimere Form) II $-58.6$ (monomere Form) Int. I : II = 37 : 1
E	$\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.95$ bis $-8.02$ (br)	$-11.4$
I	$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ $-2.67$ (s) I $-2.62$ (s) II Int. I : II = 13.5 : 35 $\text{CH}_3\text{-C}$ $-2.54$ (s) III $\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.97$ bis $-7.60$ (br) IV Int. (I + II) : III : IV = 12 : 3 : 5	$-27.3$
II	$\text{CH}_3\text{-N}$ $-3.23$ (s) I $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ $-2.62$ (s) II Int. I : II = 1 : 4	$-26.8$
III	$\text{C}_6\text{H}_5$ $-7.22$ bis $-7.74$ (br)	$-31.1$
IV	$\text{C}_6\text{H}_5$ $-7.43$ bis $-7.60$ (br) I $\text{CH}_3\text{-C-N}$ $-2.65$ (s) II   S  $\text{CH}_3\text{-C=N-}$ $-2.52$ (s) II   S   S Int. II : III = 25 : 11 Int. I : (II + III) = 5 : 3	$+4.6$
V	$\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.95$ bis $-8.00$ (br)	$-8.9$ I $-10.4$ II Int. I : II = 10 : 6
VI	$\text{CH}_3\text{-C-N-}$ $-2.58$ (s) I   S  $\text{CH}_3\text{-C=N-}$ $-2.31$ (s) II   S Int. I : II = 21 : 4 $\text{C}_6\text{H}_5$ $-6.75$ $-6.75$ bis $-7.9$ (br) III Int. (I + II) : III = 3 : 10	$-8.7$ I $-9.9$ II Int. I : II = 10 : 6

TABELLE 3

MASSENSPEKTROMETRISCHE FRAGMENTIERUNG AUSGEWAHLTER VERBINDUNGEN (70 eV)  
 Nach Angabe von  $m/e$  wird die Intensität (%) und anschliessend das [Fragment]<sup>+</sup> angegeben.

A	191/25 M; 176/100 M - CH <sub>3</sub> ; 151/80 CH <sub>3</sub> C <sub>NHC</sub> CH <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ; 150/75 CH <sub>3</sub> C <sub>NHC</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 59/60 CH <sub>3</sub> C=S: $\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{S} \end{array}$
B	253/10 M; 238/90 M - CH <sub>3</sub> ; 180/100 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 121/65 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C=S; 77/70 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 41/20 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B
E	315/10 M; 206/10 CH <sub>3</sub> CNB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; 165/100 B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; 151/40 CH <sub>3</sub> C <sub>NHC</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 150/35 $\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{CH}_3\text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{S} \end{array}$
I	249/25 M; 216/40 M - SH; 205/40 M - NMe <sub>2</sub> ; 204/35 M - HNMe <sub>2</sub> ; 118/100 CH <sub>3</sub> C=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 99/55 B[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ; 77/60 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
II	241/15 M; 208/100 M - SH; 196/15 M - Me <sub>2</sub> NH; 143/50 CF <sub>3</sub> C <sub>HCH</sub> CH <sub>3</sub> ; 99/80 $\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{B} \\   \\ \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{array}$

Alle NMR-Messungen wurden in Methylenechlorid durchgeführt. Als Standardsubstanzen wurden TMS (intern), F<sub>3</sub>B·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (extern) und FCCL<sub>3</sub> (intern) verwendet. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte bei 70 eV.

### Ausgangsverbindungen

Die Darstellung erfolgte für: Tris(dimethylamino)boran aus BCl<sub>3</sub> und Dimethylamin unter Zusatz von Triäthylamin [18]; Bis(dimethylamino)chlorboran durch Disproportionierung aus Tris(dimethylamino)boran und Trichlorboran [19–21]; Me<sub>2</sub>BBr und (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BBr durch Umsetzung von Halogenboran mit den entsprechenden Organozinnverbindungen [22,23]; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BBr durch Disproportionierung aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BBr<sub>2</sub> [24,25]; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B durch eine Grignard-Synthese aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr und BF<sub>3</sub>-Ätherat [26]; Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> durch eine Grignard-Synthese aus CH<sub>3</sub>MgBr und SnCl<sub>4</sub> [27,28]; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> aus Tetraphenylzinn und BCl<sub>3</sub> [23].

### Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

### Literatur

- 1 M.F. Lappert und B. Prokai, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4223.
- 2 W. Meringele und A. Meller, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 3 W. Meringele und A. Meller, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4 A. Meller, W. Meringele, G. Beer und H. Fetzer, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

- 5 W. Maringgele und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 6 H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 618.
- 7 A.B. Burg, R.I. Kuljian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3103.
- 8 S. Sifushi und S. Witz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2447.
- 9 E.A.V. Ebsworth und H. Emeléus, *J. Chem. Soc. (London)*, (1958) 2150.
- 10 W. Walter und H.P. Kubersky, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1155.
- 11 W.E. Stuart und T.H. Sidall, *Chem. Rev.*, (1970) 517.
- 12 W. Walter und G. Maerten, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1963) 66.
- 13 W. Walter und H. Hühnerfuss, *J. Mol. Struct.*, 4 (1969) 435.
- 14 W. Walter, *Z. Chem*, 10 (1970) 371.
- 15 W. Walter und E. Schaumann, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 4.
- 16 W. Walter, H.W. Lüke und J. Voss, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1808.
- 17 W. Walter, H.W. Lüke und J. Voss, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 420.
- 18 W. Gerrard, M.F. Lappert und C.A. Pearce, *J. Chem. Soc.* (1957) 381.
- 19 R.L. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6242.
- 20 H. Nöth und W. Lukas, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1505.
- 21 J. Globeau, M. Rahtz und H.J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275 (1964) 161.
- 22 W. Gerrard, E.F. Mooney und R.G. Rees, *J. Chem. Soc.*, (1964) 740.
- 23 A. Finch, P.J. Gardner, E.J. Pearn und G.B. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1880.
- 24 P.A. McCusker, G.F. Hennion und E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5192.
- 25 P.A. McCusker und L.J. Glunz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4253.
- 26 H.E. Bent und M. Dorfman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1259.
- 27 H. Korsching, *Z. Naturforsch.* 1 (1946) 219.
- 28 G.J.M. van der Kerk und I.G.A. Luijten, *Org. Synth.*, 4 (1963) 881.