

Isoelektronische Derivate des Sila-Clofenetamins und des Sila-Mebrophenhydramins

(Sila-Pharmaka, 6. Mitt.¹⁾)

Von

Reinhold Tacke² und Ulrich Wannagat

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Bundesrepublik Deutschland

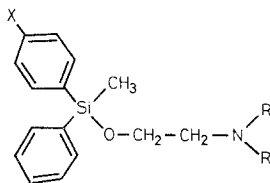
(Eingegangen am 10. Mai 1976)

Isoelectronic Derivatives of Sila-Clofenetamine and Sila-Mebrophenhydramine

Isoelectronic derivatives (**A** and **B**) and a homolog (**C**) of the two sila-antihistamines sila-clofenetamine and sila-mebrophenhydramine were synthesized for the first time by the steps shown in scheme 1. They and their unknown precursors II–IV were characterized by their physical (Table 1) and chemical properties and their structures confirmed by ¹H-NMR and mass spectroscopy (Tables 2 and 3). The pharmacological effects of **A** and **B** were investigated and compared with those of the corresponding O-isosteric sila-antihistamines (Chapter 5).

1. Einführung

Im Rahmen unserer Arbeiten über Sila-Pharmaka konnten wir bereits früher verschiedene Silicium-Analoga der Benzhydryläther-Antihistaminika^{3–5} synthetisieren. Die bisher untersuchten Vertreter dieser Verbindungs-Klasse [$X = \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{Morpholino}$] besitzen u. a. histaminolytische, anticholinerge

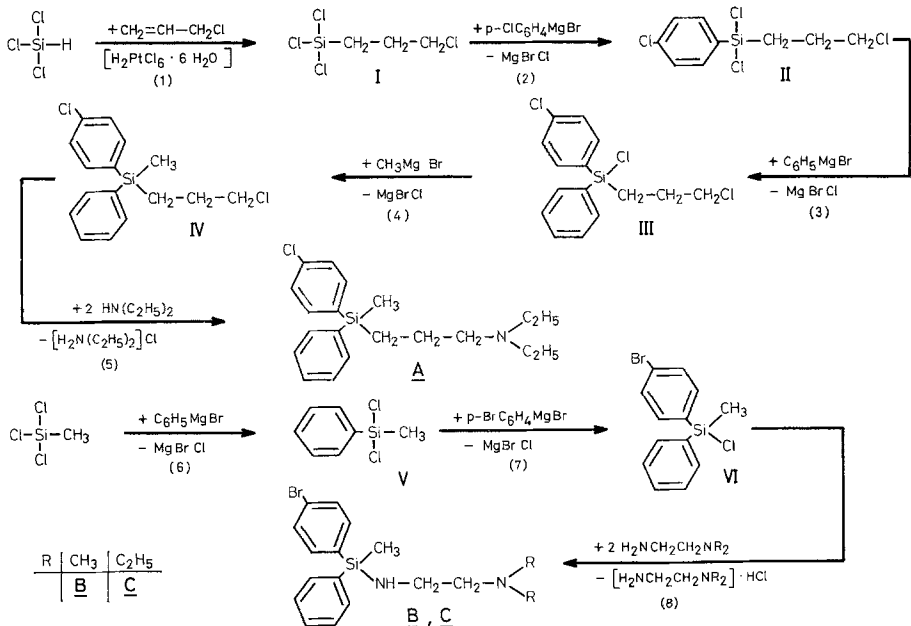


und muskultrop spasmolytische Eigenschaften⁶, wobei die erstgenannte Wirkqualität stets am stärksten ausgeprägt ist.

Während die pharmakologischen Wirkungen durch Variation von X und R nur wenig beeinflusst werden, führen andere Strukturabwandlungen zu starken Veränderungen. So bedingt sowohl eine N-Quaternierung⁷ als auch ein Austausch einer Phenylgruppe gegen eine Norbornenylgruppe⁸ einen deutlichen Verlust an histaminolytischer Aktivität und einen starken Gewinn anticholinergischer Wirkung. Die Verlängerung der Aminoalkoxygruppe¹ durch eine CH₂-Gruppe sowie die Substitution¹ einer Si—CH₃- durch eine Si—C₂H₅-Gruppe führt ebenfalls zu einer erheblichen Abschwächung der histaminolytischen Aktivität, während die beiden anderen Wirkqualitäten hierdurch nur wenig verändert werden.

Allen bisher dargestellten Sila-benzhydryläthern und ihren Derivaten ist eine kurze Wirkungsdauer (< 30 Min.) gemeinsam, da die Verbindungen an der Si—O—C-Bindung hydrolytisch gespalten werden.

Skizze 1. Zur Darstellung der isoelektronischen Derivate A und B des Sila-Clofenetamins und des Sila-Mebrophenhydramins



In Fortführung unserer Untersuchungen an Sila-benzhydryläthern haben wir weitere Veränderungen am Strukturgerüst dieser Verbindungen vorgenommen und in Hinblick auf die biologische Aktivität und das Hydrolyseverhalten untersucht. Im folgenden soll über die

Darstellung und Eigenschaften von isoelektronischen Derivaten des Sila-Clofenetamins ($X = \text{Cl}$, $R = \text{C}_2\text{H}_5$) und Sila-Mebrophenhydramins ($X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_3$) berichtet werden, bei denen das O-Atom durch eine CH_2 -Gruppe ($\rightarrow \text{A}$) bzw. eine NH -Gruppe ($\rightarrow \text{B}$) ersetzt ist.

2. Die Darstellung der isosteren Sila-benzhydryläther-Derivate **A**, **B** und **C** sowie ihrer Vorstufen

Zur Darstellung von **A** wurde zunächst nach bekanntem Verfahren⁹ durch Addition (Rk. 1) von Allylchlorid an Trichlorsilan (in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 3-Chlorpropyl-trichlorsilan (I) synthetisiert. Dieses ließ sich durch Umsetzung mit p-Chlorphenylmagnesiumbromid (Rk. 2) in II und durch weitere Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (Rk. 3) in III überführen. Durch eine letzte Grignardstufe mit Methylmagnesiumbromid (Rk. 4) entstand IV, das durch Umsetzung mit Diäthylamin im Bombenrohr (Rk. 5) schließlich **A** ergab (s. Skizze 1).

Zur Darstellung von **B** und **C** wurde, von Methyltrichlorsilan ausgehend, nach bekanntem Verfahren durch stufenweise Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (Rk. 6)¹⁰ und p-Bromphenylmagnesiumbromid (Rk. 7)¹¹ über V zunächst VI synthetisiert. Dieses reagierte gemäß Rk. (8) mit den entsprechenden N,N-Dialkyläthylendiaminen zu **B** bzw. **C** (s. Skizze 1).

Experimenteller Teil

Die Darstellung von I, V und VI erfolgte in Anlehnung an die angegebenen Literaturzitate.

Die Synthese von II—IV gelang in der üblichen Weise durch Grignardreaktionen, die problemlos abliefen; bei der Aufarbeitung traten aber Schwierigkeiten auf, da sich die Verbindungen bei der Destillation aus den Rohprodukten z. T. durch γ -Eliminierung zersetzten (besonders III und IV). So wurde z. B. bei der Vakuumdestillation von III aus dem Rohprodukt mehrfach eine fast quantit. Zersetzung zu p-Chlorphenyl-phenyl-dichlorsilan beobachtet. Durch eine möglichst vollständige Entfernung der Mg-Salze und von nicht umgesetztem Grignardreagens (durch Fällung mit *THF* und *PÄ* und nachfolgende Filtration über wasserfr. Na_2SO_4) konnte die γ -Eliminierung jedoch weitgehend unterdrückt werden. Zur Isolierung von reinem IV erwies es sich außerdem als nützlich, vor der Destillation etwas Diäthylamin zuzugeben.

3-Chlorpropyl-(p-chlorphenyl)-dichlorsilan (II)

Gemäß Rk. (2) tropft man zu 212 g (1 Mol) I in 500 ml Diäthyläther (= *Ä*) eine Lösung von 1 Mol p-Chlorphenylmagnesiumbromid in 800 ml *Ä*, rührt 2 Stdn. unter Rückfluß weiter, tropft anschließend in der Hitze langsam 200 ml *THF* hinzu, rührt 12 Stdn. bei 20 °C, filtriert von den Mg-Salzen, zieht das Lösungsmittel bei 20 °C im Vak. möglichst vollständig

ab, nimmt den Rückstand in 600 ml Petroläther (40/65 °C = *P*Ä) auf, filtriert über eine Schicht von wasserfr. Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel bei 20 °C im Vak. vollständig ab. Anschließend nimmt man den Rückstand erneut in 600 ml *P*Ä auf und filtriert nochmals über Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im Vak. über eine Vigreux-, anschließend über eine Drehbandkolonne. Ausb. 132,5 g **II** (46%).

3-Chlorpropyl-(p-chlorphenyl)-phenyl-chlorsilan (III)

Gemäß Rk. (3) durch Zutropfen einer Lösung von 0,2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 160 ml *Ä* zu 57,6 g (0,2 Mol) **II** in 100 ml *Ä*. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung analog zu Rk. (2). Ausb. 26,4 g **III** (40%).

3-Chlorpropyl-(p-chlorphenyl)-methyl-phenylsilan (IV)

Gemäß Rk. (4) durch Zutropfen einer Lösung von 0,1 Mol CH_3MgBr in 200 ml *Ä* zu 33 g (0,1 Mol) **III** in 50 ml *Ä*. Anschließend 2 Stdn. Rückfluß, Fällung von Mg-Salzen mit 50 ml *THF*, 12 Stdn. Rühren bei 20 °C, Filtration von den Mg-Salzen, Abziehen des Lösungsmittels bei 20 °C im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in 250 ml *P*Ä und Filtration über Na_2SO_4 . Das Filtrat wird anschließend mit 4,4 g Diäthylamin versetzt. Man läßt 30 Min. stehen, filtriert von den ausgefallenen Salzen über Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand im Vak. zunächst über eine Vigreux-, dann über eine Drehbandkolonne. Ausb. 16,4 g **IV** (53%).

N,N-Diäthyl-3-(p-chlorphenyl-methyl-phenylsilyl)-propylamin (A) Rk. (5)

Man bringt 15,5 g (0,05 Mol) **IV** und 18,3 g (0,25 Mol) Diäthylamin für 15 Stdn. im Bombenrohr bei 150 °C zur Reaktion, versetzt das Reaktionsgemisch anschließend mit 150 ml *P*Ä, filtriert vom ausgefallenen $\text{Et}_3\text{NH} \cdot \text{HCl}$ über eine Schicht von Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Vak. 2mal über eine Vigreux-Kolonnen. In der Hauptfraktion finden sich 14,4 g **A** (83%).

N,N-Dimethyl-N'-(p-bromphenyl-methyl-phenylsilyl)-äthylendiamin (B) Rk. (8)

Man tropft zu 17,6 g (0,2 Mol) N,N-Dimethyläthylendiamin in 200 ml *P*Ä bei 20 °C langsam und unter starkem Rühren eine Lösung von 15,6 g (0,05 Mol) **VI** in 100 ml *P*Ä, wobei sofort das Hydrochlorid des Diamins ausfällt. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man 1 Stde. bei 20 °C, dann 4 Stdn. unter Rückfluß weiter, filtriert vom Hydrochlorid, wäscht den Niederschlag mit jeweils 50 ml *P*Ä, zieht das Lösungsmittel ab, destilliert den Rückstand im Vak., nimmt die Hauptfraktion anschließend in 150 ml *P*Ä auf, filtriert über eine Schicht von Na_2SO_4 von erneut ausgefallenem Hydrochlorid, zieht das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Vak. 2mal über eine Vigreux-Kolonnen. Ausb. 12,9 g **B** (71%).

N,N-Diäthyl-N'-(p-bromphenyl-methyl-phenylsilyl)-äthylendiamin (C) Rk. (8)

Analog zur Darstellung von **B** aus 23,2 g N,N-Diäthyl-äthylendiamin und 15,6 g **VI**. Ausb. 14,3 g **C** (73%).

3. Chemische und physikalische Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen

Die Vorstufen I, V und VI waren bereits gut bekannt (Darstellung und Eigenschaften: I⁹, V^{10, 12, 13}, VI¹¹). Die von uns ermittelten Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten stimmten weitgehend mit den Literaturangaben überein^{2, 3, 5}.

Die neu dargestellten Vorstufen II—IV sind wasserklare, farblose Flüssigkeiten, die sich gut in den üblichen inerten organischen Solventien lösen. Sie sind mit Ausnahme von IV hydrolyseempfindlich.

II—IV wurden bisher noch nicht in der Literatur beschrieben; es wird lediglich über ein Gemisch stellungsisomerer Verbindungen des Typs *MePh*(C₆H₄Cl)Si(CH₂)₃Cl berichtet¹⁴, das durch Umsetzung eines entsprechenden Isomerengemisches von *MePh*(C₆H₄Cl)SiH mit Allylchlorid erhalten wurde.

A, **B** und **C** sind ölige Flüssigkeiten, die sich gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie *P* \bar{A} , *Et*₂O, C₆H₆, CHCl₃, CH₂Cl₂ oder CCl₄, dagegen schlecht in Wasser lösen. **A** ist bei einer Konzentration von 10⁻⁶ Mol/l in Tyrodelösung (pH 7,4, 37 °C) über mehr als 2 Stdn. stabil, während **B** und **C** unter den gleichen Bedingungen durch hydrolytische Spaltung der Si—N-Bindung offensichtlich so rasch zerfallen, daß im Gegensatz zu **A** und den O-Isosteren keine pharmakologischen Effekte der Si—N-Verbindungen gemessen werden konnten (s. Kap. 5).

A, **B** und **C** sind im Vak. unzersetzt destillierbar. Bemerkenswert ist, daß bei der Destillation der 3-Chlorpropylsilane II—IV aus den Rohprodukten z. T. eine γ -Eliminierung auftritt. Diese ist vermutlich auf die Anwesenheit von Mg-Halogeniden und (oder) nicht umgesetztem Grignard-Reagens zurückzuführen. Die reinen Silane II—IV sind dagegen weitgehend unzersetzt im Vak. destillierbar.

4. Zur Strukturermittlung der neu dargestellten Verbindungen

wurden neben den Elementaranalysen (Tab. 1) vor allem ¹H-NMR- und Massenspektren herangezogen.

Die Kernresonanzspektren (Tab. 2) sind mit ihren vielen Signalgruppen auf Grund der charakteristischen chemischen Verschiebung und Multiplizität sehr nützlich und aussagekräftig. Die gemessenen Daten liegen weitgehend alle im Erwartungsbereich.

Die Massenspektren (Tab. 3) erwiesen sich auf Grund der charakteristischen Halogenisotopenmuster ebenfalls als sehr aussagekräftig. **B** und **C** zeigen in ihrem Fragmentierungsverhalten eine gewisse Verwandtschaft mit den O-isosteren Verbindungen³⁻⁵. Bemerkenswert

ist allerdings, daß in den Spektren von **B** und **C** neben den aus einer α -Spaltung hervorgegangenen $\text{CH}_2=\text{NR}_2^\oplus$ -Ionen auch die entsprechenden $\text{>Si-NH=CH}_2^\oplus$ -Ionen auftreten. In den Spektren (Routine-Messungen) der O-Isosteren sind nur die $\text{CH}_2=\text{NR}_2^\oplus$ -Ionen auffindbar. Sie liefern in jedem Fall den Basispeak. Im Massenspektrum von **A** dominiert ebenfalls das durch α -Spaltung entstehende $\text{CH}_2=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^\oplus$ -Ion.

Tabelle 1. *Physikalische und elementaranalytische^a Daten der neu dargestellten Verbindungen*

Lfd. Nr.	Summenformel ^b	Sdp., °C/Torr	D_4^{20}	n_D^{20}	% C gef. (ber.)	% H gef. (ber.)
II	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Si}$	119—120/1	1,3364	1,5489	37,68 (37,52)	3,59 (3,50)
III	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Si}$	155—157/0,01	1,2448	1,5851	53,84 (54,64)	4,46 (4,59)
IV	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Si}$	155—157/0,2	1,1457	1,5773	61,65 (62,13)	5,75 (5,87)
A	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNSi}$	179—181/0,5	1,0269	1,5490	69,50 (69,43)	8,04 (8,16)
B	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{Si}$	154—155/0,1	1,2000	1,5693	55,07 (56,19)	6,27 (6,38)
C	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{Si}$	183—184/0,5	1,1663	1,5585	57,75 (58,30)	6,86 (6,95)

^a Weitere elementaranalytische Daten sind in ² aufgeführt.

^b Molgew. bestätigt durch Molpeak im Massenspektrum (Tab. 3).

Bemerkenswert ist, daß die Verbindungen II—IV im Massenspektrometer einer C_3H_6 -Eliminierung (Cyclopropan oder Propylen?) unterliegen. Im Massenspektrum von I ergibt das $\text{C}_3\text{H}_6^\oplus$ -Ion sogar den intensivsten Peak und ist auch im Spektrum von II noch mit einer Intensität von 44% vorhanden. Dieses besondere Verhalten dürfte auf die gemeinsame 3-Chlorpropylgruppe zurückzuführen sein. In den Spektren von I—IV (Routine-Messungen) existieren keine Übergangssignale für eine elektronenstoßinduzierte C_3H_6 -Eliminierung, so daß wir nicht mit Sicherheit sagen können, ob dieser Prozeß thermisch oder elektronenstoßinduziert ist.

5. Pharmakologische Eigenschaften von **A** und **B**

Die pharmakologischen Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit am Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Technischen Universität Braunschweig von *H.-U. Rossée* und *F. Meyer* durch-

Tabelle 2. ¹H-NMR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen, Chemische Verschiebungen in δ [ppm], Lösungsmittel: CCl₄ (II—IV, A) bzw. CDCl₃ (B und C), Standard intern: TMS

Lfd. Nr.	δ ¹ H	Multiplizität	rel. Intensität	Zuordnung
II	1,0—2,4	m	4	SiCH ₂ CH ₂ C
	3,48	t	2	CCH ₂ Cl
	7,48 ^a	m	4	SiC ₆ H ₄ Cl
III	1,0—2,3	m	4	SiCH ₂ CH ₂ C
	3,42	t	2	CCH ₂ Cl
	7,0—7,8	m	9	SiC ₆ H ₅ , SiC ₆ H ₄ Cl
IV	0,50	s	3	SiCH ₃
	0,7—2,1	m	4	SiCH ₂ CH ₂ C
	3,52	t	2	CCH ₂ Cl
	7,0—7,8	m	9	SiC ₆ H ₅ , SiC ₆ H ₄ Cl
A	0,50	s	3	SiCH ₃
	0,7—1,8	m	}10	SiCH ₂ CH ₂ C
	0,94	t		CCH ₃
	2,43	q	}6	NCH ₂ C
	2,37	t		CCCH ₂ N
	7,0—7,8	m	9	SiC ₆ H ₅ , SiC ₆ H ₄ Cl
B	0,54	s	3	SiCH ₃
	1,5 ^b		1	NH
	1,9—3,1	m	}10	NCH ₂ CH ₂ N
	2,13	s		NCH ₃
	7,1—7,8	m	9	SiC ₆ H ₅ , SiC ₆ H ₄ Br
C	0,56	s	3	SiCH ₃
	0,96	t	6	CCH ₃
	1,5 ^b		1	NH
	2,1—3,2	m	}8	NCH ₂ CH ₂ N
	2,47	q		NCH ₂ C
	7,1—7,8	m	9	SiC ₆ H ₅ , SiC ₆ H ₄ Br

^a Zentrum eines symmetrischen Multipletts vom AA'BB'-System.

^b Zentrum eines breiten Signals.

geführt. Für ausführliche Informationen sei auf die Dissertation *Rossée* verwiesen⁶.

A und B wurden am isolierten Meerschweinchen-Ileum in Hinblick auf ihre histaminolytischen, anticholinergen und muskulotrop spasmolytischen Eigenschaften untersucht. Während B überhaupt keine Wirkungen zeigt, sind bei A alle drei Wirkqualitäten vorhanden. Der Vergleich von A mit dem isosteren Sila-Clofenetamin zeigt jedoch, daß der Ersatz des O-Atoms durch eine CH₂-Gruppe mit einem Verlust von etwa drei Vierteln der histaminolytischen Aktivität verbun-

Tabelle 3. *Einige charakteristische Schlüsselbruchstücke aus den Massenspektren der neu dargestellten Verbindungen.* Probeneinführung durch Direkteinlaß, Elektronenstoßionisierung mit 70 eV. (R = C₆H₄Cl, R' = C₆H₄Br, Me = CH₃, Et = C₂H₅, Ph = C₆H₅)

Lfd. Nr.	<i>m/e</i>	rel. Intensität	Isotopenmuster	Ion
II	286/288/290/292/294	16/21/10/1/<1	Cl ₄	M ⁺
	244/246/248/250/252	29/39/19/3/<1	Cl ₄	SiRCl ₃ ⁺
	209/211/213/215	100 /97/34/3	Cl ₃	SiRCl ₂ ⁺
	174/176/178	96/86/30	Cl ₂	SiRCl ⁺
	139/141	7/2	Cl	SiR ⁺
	133/135/137/139	47/47/15/7	Cl ₃	SiCl ₃ ⁺
	63/65	45/15	Cl	SiCl ⁺
	42	44		C ₃ H ₆ ⁺
	III	328/330/332/334	30/31/11/2	Cl ₃
286/288/290/292		64/72/30/3	Cl ₃	SiRPhCl ₂ ⁺
251/253/255		100 /94/33	Cl ₂	SiRPhCl ⁺
216/218		33/16	Cl	SiRPh ⁺
209/211/213/215		25/23/8/<1	Cl ₃	SiRCl ₂ ⁺
105		7		SiPh ⁺
63/65		16/7	Cl	SiCl ⁺
IV	308/310/312	<1/<1/<1	Cl ₂	M ⁺
	293/295/297	40/27/5	Cl ₂	M ⁺ —Me
	266/268/270	23/16/2	Cl ₂	SiRPhMeCl ⁺
	251/253/255	72/48/8	Cl ₂	SiRPhCl ⁺
	231/233	100 /33	Cl	SiRPhMe ⁺
	139/141	7/3	Cl	SiR ⁺
	105	15		SiPh ⁺
	63/65	29/9	Cl	SiCl ⁺
	A	345/347	10/3	Cl
330/332		2/<1	Cl	M ⁺ —Me
231/233		22/7	Cl	SiRPhMe ⁺
139/141		2/<1	Cl	SiR ⁺
105		7		SiPh ⁺
86		100		CH ₂ = NEt ₂ ⁺
58		40		CH ₂ = NHEt ⁺
B	362/364	35/37	Br	M ⁺
	347/349	1/1	Br	M ⁺ —Me
	304/306 ^a	92/95	Br	CH ₂ = NH(SiR'PhMe) ⁺
	275/277 ^a	99/ 100	Br	SiR'PhMe ⁺
	105	26		SiPh ⁺
58	90		CH ₂ = NMe ₂ ⁺	
C	390/392	5/6	Br	M ⁺
	375/377	<1/<1	Br	M ⁺ —Me
	304/306	5/5	Br	CH ₂ = NH(SiR'PhMe) ⁺
	275/277	22/23	Br	SiR'PhMe ⁺
	105	8		SiPh ⁺
	86 ^b	100		CH ₂ = NEt ₂ ⁺
58 ^b	44		CH ₂ = NHEt ⁺	

^a Der Zerfall von *m/e* = 304/306 zu *m/e* = 275/277 ist durch ein Übergangssignal bei *m/e* = 248,7/250,8 belegt.

^b Der Zerfall von *m/e* = 86 zu *m/e* = 58 ist durch das entsprechende Übergangssignal bei *m/e* = 39,1 belegt.

den ist. Bezüglich der beiden anderen Wirkqualitäten verhalten sich **A** und sein Isosteres fast gleich.

Während die früher von uns beschriebenen Sila-benzhydriäther und deren Derivate auf Grund ihres hydrolytischen Abbaus unter in-vitro-Bedingungen (Tyrode-Lösung, pH 7,4, 37 °C) nur eine kurze Wirkdauer besitzen, ist **A** über eine Meßdauer von 2 Stdn. stabil.

Da bei **B** eine pharmakologische Aktivität nicht meßbar ist, obwohl eine solche auf Grund der Isosterie von der Struktur her durchaus zu erwarten wäre, liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindung durch hydrolytische Spaltung der Si—N-Bindung so rasch zerfällt, daß eine Verdrängung des Agonisten von den Rezeptoren nicht in ausreichendem Maße stattfindet.

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und der Bayer-AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen. Besonders danken wir Herrn Dr. *H.-U. Rossée* und Herrn Prof. Dr. *F. Meyer* für die pharmakologischen Untersuchungen an den neu dargestellten Verbindungen.

Literatur

- ¹ 5. Mitt.: *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **107**, 1265 (1976).
- ² Mit Auszügen aus der Dissertation *R. Tacke*, Techn. Univ. Braunschweig 1974.
- ³ *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **106**, 1005 (1975).
- ⁴ *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **107**, 111 (1976).
- ⁵ *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **107**, 439 (1976).
- ⁶ Dissertation *H.-U. Rossée*, Techn. Univ. Braunschweig 1974.
- ⁷ *R. Tacke* und *U. Wannagat*, in Vorbereitung.
- ⁸ *R. Tacke* und *U. Wannagat*, Mh. Chem. **107**, 449 (1976).
- ⁹ *J. W. Ryan*, *G. K. Menzie* und *J. L. Speier*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3601 (1960).
- ¹⁰ *J. F. Hyde* und *R. C. Delong*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1194 (1941).
- ¹¹ *K. A. Andrianov*, *V. E. Nikitenkov* und *N. N. Sokolov*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1960**, 1224; Chem. Abstr. **55**, 429 (1961).
- ¹² *A. D. Petrov*, *V. F. Mironov* und *V. G. Glukhovtsev*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1954**, 1123; Chem. Abstr. **49**, 7510 (1955).
- ¹³ *W. H. Daudt* und *J. F. Hyde*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 386 (1952).
- ¹⁴ *Z. V. Belyakova*, *M. G. Pomerantseva* und *S. A. Golubtsov*, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1048 (1965); Chem. Abstr. **63**, 9978 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. R. Tacke
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Pockelsstraße 4
D-3300 Braunschweig
Bundesrepublik Deutschland