

Über Reaktionen mit Betain, 15. Mitt.¹ Darstellung von stabilen Yliden aus Betain

Helga Wittmann* und Erich Ziegler

Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz,
Österreich

(Eingegangen 11. Mai 1982. Angenommen 2. Juni 1982)

Reactions with Betaine, XV¹. Synthesis of Stable Ylides from Betaine

Trimethylammonium-di-trifluoroacetyl-methylide (**1**) was hydrolysed in both aqueous-acidic and basic milieu to form the corresponding salts **2** and **4a** of trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylid by loss of a trifluoroacetyl group. **1** in contrast does not form salts with alkylhalides or water-free acids. Treatment of the hydroiodide **4a** with silver oxide in aqueous solution affords the very stable, salt-free trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylid (**8**).

(*Keywords:* Trimethylammonium-di-trifluoroacetyl-methylide; Trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylide)

Einleitung

Wie beschrieben², reagiert Trimethylammonio-essigsäurebetain (Betain) mit Trifluoressigsäureanhydrid (*TFA*) bei 20° spontan unter CO₂-Entwicklung vorwiegend zu Trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylid-trifluoroacetat (**2**) und Betain-trifluoroacetat. In geringer Menge (6% d. Th.) ist auch das stabile Trimethylammonium-di-trifluoroacetyl-methylid (**1**) erhalten worden. In der Folge ist die Umsetzung mit *TFA* auf eine Reihe weiterer Betaine^{1,2} (Triethylbetain, Pyridiniumbetain, α -Pyridinium-propionsäure-betain und *N,N*-Dimethylpiperidin-2-carbonsäure-betain) übertragen worden, ohne entsprechende freie Di-trifluoroacetyl-methylide aufzufinden; es wurden stets nur die Trifluoroacetyl-methylid-trifluoroacetate erhalten.

* Herrn Dir. Dr. Guido Schetty-Müller, Aesch, Schweiz, zur Vollendung des 70. Lebensjahres gewidmet.

In der vorhergegangenen Mitt.¹ wurde in einer Fußnote darauf hingewiesen, daß bei geringfügiger Änderung der Reaktionsbedingungen die Ausb. an **1** auf 80% d. Th. erhöht werden konnte. Da das Betain und seine Homologen, trotz sorgfältiger Trocknung immer einen geringen Wassergehalt aufweisen, bildet sich bei der Zugabe von *TFA* vorerst die freie Trifluoressigsäure, die von vorneherein einen Teil des Betains neutralisiert bzw. bereits gebildetes Ylid **1** hydrolysiert. Um diese unerwünschten Nebenreaktionen zu verhindern genügt ein Zusatz einer geringen Menge von Triethylamin (s. exp. Teil). Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen *TFA* bei 0° unter heftigem Rühren der etherischen Suspension langsam zuzutropfen. Die CO₂-Entwicklung ist innerhalb von 1 h beendet. Die bei der Acylierung entstandene, nunmehr wasserfreie Trifluoressigsäure, muß vor der Aufarbeitung mit einem Überschuß an Triethylamin neutralisiert werden. Nach Entfernung des Ethers im Vak. wird der Ansatz mit Eiswasser versetzt, wobei **1** sehr rasch in Form gelber Nadeln anfällt. Somit kann dieser seltene Vertreter der salzfreien Trimethylammonium-methylide sehr leicht in jeder gewünschten Menge synthetisiert werden.

Unterläßt man die nachträgliche Neutralisation des Ansatzes, so erhält man in ebenfalls ausgezeichneter Ausb. (83%) als einziges Produkt das Trifluoracetat **2**.

Wie schon erwähnt², ist unseres Wissens nach als einziger Vertreter der disubstituierten stabilen Trimethylammonium-methylide nur Trimethylammonium-dicyan-methylid³ beschrieben worden. Dagegen sind aus der Reihe der disubstituierten Pyridinium-methylide eine größere Anzahl solcher Vertreter bekannt⁴. Allerdings findet man wenige Angaben über die spezifische Reaktivität dieser stabilen Körperklasse. So hat z. B. *Kröhnke*⁵ beobachtet, daß Pyridinium-cyan-phenacyl-methylid durch Mineralsäuren in Benzoesäure und ein Salz des Pyridinium-cyan-methylids gespalten wird. Mit schwächeren Säuren, wie Benzoesäure oder Pikrinsäure bilden sich dagegen nur salzartige Addukte. *Rieche* und *Dietrich*⁶ beschreiben Hydrolyseversuche am Pyridinium-dicyan-methylid. Die Chemie der Pyridinium-bis-carboalkoxy-methylide ist — allerdings mit anderer Zersetzung — vor einigen Jahren im hiesigen Arbeitskreis^{7,8} eingehender untersucht worden.

In Analogie zu den Befunden von *Kröhnke*⁵ ist auch das Ylid **1** mittels verd. Trifluoressigsäure außerordentlich rasch zum Salz **2** hydrolysierbar². Von wasserfreier Trifluoressigsäure wird es dagegen nicht angegriffen, wie die drastische Erhöhung der Ausb. an **1** bei der Synthese in wasserfreiem Milieu zeigt.

Ergebnisse und Diskussion

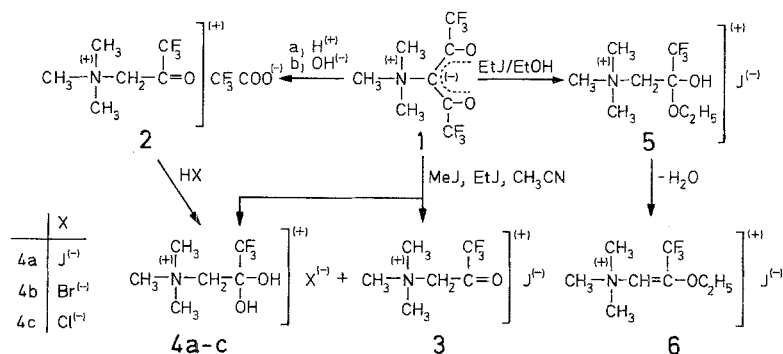
Die Weiterführung der Hydrolyseversuche hat ergeben, daß die Abspaltung einer Trifluoracylgruppe aus **1** unter Bildung von **2** auch in wäßrigem Ethanol bzw. verd. NH₄OH — allerdings viel langsamer — bei Temperaturen um 40° erfolgt. Analog verläuft die Hydrolyse in Methanol und Zusatz von Silberoxid, während in Gegenwart starker, wäßriger Alkalien vollständige Zersetzung unter Trimethylamin-Abspaltung eintritt.

Gegenüber Alkylhalogeniden verhält sich **1** — auch bei langer Reaktionsdauer — völlig indifferent. So hat sich gezeigt, daß nach

tagelangem Erhitzen von **1** sowohl in Methyljodid als auch Ethylbromid das eingesetzte Ylid keinerlei Veränderungen erleidet. Auch beim vorherigen Lösen von **1** in wasserfreiem Acetonitril findet keine Umsetzung mit Alkylhalogeniden statt. Eine Reaktion tritt erst dann ein, wenn das Lösungsmittel Spuren von Wasser enthält. Sowohl bei Verwendung von Methyljodid als auch Ethyljodid scheiden sich nach einigen Tagen bei Temperaturen um 40° farblose, derbe Kristalle **3** ab. Überraschenderweise erwiesen sich die beiden Reaktionsprodukte sowohl IR-spektroskopisch als auch chemisch identisch. Auf Grund dieser Befunde war eine Alkylierung von **1** auszuschließen. Aus den Acetonitril-Mutterlaugen konnte aus beiden Ansätzen durch Zugabe von Ether eine weitere Substanz **4a** isoliert werden, die trotz gleichen Schmelzpunktes (160° Zers.) ein von **3** unterschiedliches IR-Spektrum aufwies. Hingegen war die MS-Fragmentierung beider Verbindungen identisch.

Das bei **3** und **4a** gefundene Fragment m/e 169 entspricht der Masse des Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylids, das bei allen Salzen dieses Typs stets zu finden ist². Weitere Signale bei m/e 254 und 128 stammen von I_2 bzw. HI. Im IR-Spektrum von **3** findet sich im Carbonylbereich eine scharfe Bande bei 1775 cm^{-1} und eine schwächere bei 3000 cm^{-1} entsprechend der Trimethylammoniumgruppierung. Im IR-Spektrum von **4a** fehlt die Carbonylbande, dafür tritt eine breite OH-Bande um 3200 cm^{-1} auf.

Letztlich erwies sich **3** als Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-hydrojodid und **4a** als dessen Hydrat.



Diese nahe verwandten Verbindungen **3** und **4a** sind sehr leicht ineinander umwandelbar. Das Hydrat **4a** ist auch erhältlich, wenn man Ylid **1** bzw. Salz **2** mit wäßriger HI behandelt. Demnach muß man annehmen, daß bei der Umsetzung von **1** mit Methyl- bzw. Ethyljodid in feuchtem Acetonitril zunächst durch Hydrolyse des Ylids Trifluor-

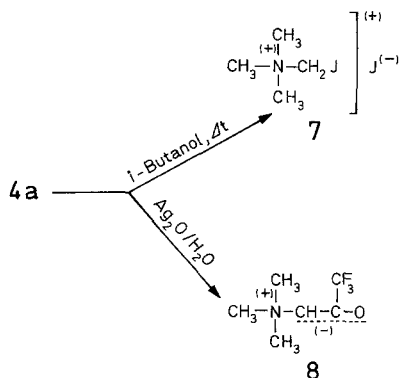
essigsäure entsteht, die aus dem Alkylhalogenid Jodwasserstoffsäure freisetzt; denn wie vorstehend erwähnt, unterbleibt die Reaktion in wasserfreiem Medium.

Durch Einwirkung von verd. HBr bzw. HCl auf **2** entstehen die Hydrate **4b** und **4c**², die im IR-Spektrum keine CO-Absorption aufweisen.

Wenn man anstelle von Acetonitril Ethanol als Lösungsmittel verwendet, erhält man mit Ethyljodid den Enoether **6**, welcher über das Halbacetal **5**, das bei kürzerer Reaktionszeit isolierbar war, durch Wasserabspaltung gebildet wird.

Auf Grund dieser experimentellen Befunde kann festgestellt werden, daß die leichte Entfernung eines Acylrestes aus **1** eine charakteristische Eigenschaft dieses Ylides ist. Die Nucleophilie von **1** ist jedenfalls gegenüber gewissen Reagenzien praktisch vollständig unterbunden. Das hat sich auch bei der versuchten Umsetzung mit Diazoniumsalzen gezeigt, wo keinerlei Reaktion eintritt. Dasselbe gilt für die Tatsache, daß Ylid **1** keine Salze bildet und auch z. B. weder LiCl noch NaBF₄ addiert.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß das Hydrat **4a** schon beim Aufbewahren über P₂O₅ allmählich HI verliert. Erhitzt man **4a** in höhersiedenden Alkoholen z. B. Isobutanol, so färbt sich die Lösung spontan dunkelbraun und es scheiden sich nach einigen Stunden farblose, derbe Kristalle ab, die sich als Trimethylammonium-jodmethylid-hydrojodid (**7**) erwiesen haben.



Führt man die HI-Abspaltung in wäßriger Lösung mit äquimolaren Mengen Silberoxid durch, so erhält man in 86% Ausb. eine farblose Verbindung **8**, die bei 157–158° unzersetzt schmilzt.

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3 120 für CH, 3 020 für $N(CH_3)_3$ sowie $1\,620\text{ cm}^{-1}$ für CO. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*DMSO*) finden sich Absorptionen bei $5,22^a$ ($^4J_{\text{H-F}} = 2,5\text{ Hz}$) für CH - (mit D_2O austauschbar) sowie bei $3,25^s$ ppm für CH_3 -Protonen. Bei Zugabe von Trifluoressigsäure erscheint das Spektrum von **2**.

In einer Übersicht von *Jones* und *Mooney*⁹ betreffend die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie wird erwähnt, daß bei fluorsubstituierten, aliphatischen Ketonen für die geminale HF-Kopplung Werte von 49–52 Hz gefunden werden. Die über vier Bindungen (einschließlich der CO-Gruppe) auftretende HF-Kopplung (3-Fluor-pentanon-2 bzw. 2-Fluor-2-methyl-butan-3-on) ist mit 5 Hz angegeben.

Im Massenspektrum von **8** findet sich die Molmasse m/e 169 (100), was im Einklang mit der vorstehend erwähnten Fragmentierung der Salze **2** bzw. **3** und **4a** steht. Durch Behandeln von **8** mit verd. HI bildet sich wiederum **4a** zurück.

Aus diesen Daten und den Werten der Elementaranalyse ist eindeutig, daß es sich bei **8** um das salzfreie Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid handelt. **8** wäre somit der erste stabile Vertreter der Trimethylammonium-methylide.

Im Gegensatz zu seinen Salzen **2** und **4a–c** bildet **8** kein Hydrat. Wie der Vergleich der CO-Bandenlagen der IR-Spektren zwischen den Salzen **2** ($1\,680\text{ cm}^{-1}$), **3** ($1\,775\text{ cm}^{-1}$) und **8** ($1\,620\text{ cm}^{-1}$) ergibt, zeigt sich bei **8** eine Annäherung an den Carboxylatcharakter.

Die mögliche Synthese von **1** bzw. **8** aus Betain und die von *Weygand* et al.¹⁰ aufgefundene Darstellung von Betain aus Trimethylammonium-methylid-LiBr-Salz und CO_2 macht die sehr nahen Beziehungen zwischen Betain und Trimethylammonium-yliden deutlich.

Da das Jodid **4a** sowohl aus **1** als auch aus **2** sehr leicht zugänglich ist, kann **8** ohne weiteres in größeren Mengen synthetisiert werden. Die Eigenschaften von **8** sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Dank

Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir Frau *G. Hötzen-dorfer* vom hiesigen Institut und speziell Herrn Dr. *J. Zak*, Mikroanalyt. Labor Wien, für die Fluor- bzw. Jodbestimmungen. Ferner sind wir den Herren Prof. Dr. *H. Sterk*, Dr. *W. Fabian* und Dr. *G. Uray* vom hiesigen Institut für Aufnahme und Interpretationsberatung der Spektren zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktsapparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt. Die Abkürzungen hinter den CO-Bandenlagen (cm^{-1}) der IR-Spektren (KBr) bedeuten: s = stark, m = mittelstark, w = wenig intensiv. Die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (alle 60 MHz) sind als δ -Werte in ppm, bezogen auf *TMS* als innerer Standard angegeben. Die Aufnahme der MS-Spektren erfolgte auf dem Gerät Varian-Matt (Gnom). Das

^{13}C -NMR-Spektrum (H_2O) wurde mit einem Gerät Varian XL200 aufgenommen, δ in ppm.

Die Elementaranalysen (C,H,N,I,F für **3** und **6**, C,H,N für **4a**, **5**, **7** und **8**, Br für **4b** sowie Cl für **4c**) sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den berechneten Werten aus den im weiteren angegebenen Summenformeln.

1. *Trimethylammonium-di-trifluoracetyl-methylid*² (**1**)

a. 4,5 g Betain (einige Tage über P_2O_5 im Vak. bei 130° getrocknet) werden in 20 ml absol. Ether suspendiert und mit 2 ml Triethylamin versetzt. Dazu tropft man bei 0° 11 ml *TFA* unter Rühren zu, läßt innerhalb von 1 h auf 20° erwärmen und setzt das Rühren noch weitere 2–3 h fort. Zur Neutralisation der gebildeten Trifluoressigsäure wird mit ca. 10 ml Triethylamin auf *pH* 7–8 gebracht, der Ether im Vak. entfernt und der braune, ölige Rückstand mit Eiswasser versetzt. Die anfallenden gelben Nadeln werden getrocknet und dann aus CHCl_3 /Petrolether umkristallisiert. Ausb. 8,4 g (82% d.Th.), Schmp. $118\text{--}121^\circ$, unzersetzt.

b. *Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-trifluoracetathydrat*² (**2**)

Ansatz wie unter a. Nach beendeter Reaktion wird nicht neutralisiert, der Ether im Vak. entfernt und das verbleibende Öl mit wenig Eis versetzt, wobei die Hälfte an **2** kristallin anfällt und abgesaugt wird. Man bringt das Filtrat im Vak. zur Trockene und versetzt den Rückstand mit heißem Isopropanol. Nach mehreren h ist die Kristallisation beendet. Zur vollständigen Reinigung werden beide Fraktionen nochmals aus Isopropanol umkristallisiert. Schmp. $144\text{--}150^\circ$ unzersetzt, Ausb. 9 g (83% d.Th.).

c. 0,5 g **1** in 2 ml Methanol werden mit 0,22 g Ag_2O zwei Tage lang bei 40° belassen. Währenddessen wird die ursprünglich gelbe Lösung farblos und es scheidet sich ein Silberspiegel ab. Aufarbeitung und Reinigung wie unter 1 b. Ausb. 0,5 g.

d. Aus 0,5 g **1** gelöst in ammoniakalischen Ethanol. 3 Tage lang bei 48° belassen. Aufarbeitung und Reinigung wie unter 1 b.

e. Analog wie unter 1 c verläuft die Hydrolyse von **1** in verd. Ethanol.

2. *Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-jodid* (**3**)

a. 1 g **1** in 3 ml feuchtem Acetonitril werden mit 2 ml CH_3I über Nacht bei 20° belassen und anschließend 9 h lang auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmt, wobei sich grobe Kristalle abscheiden, die abgesaugt und mit wenig Acetonitril nachgewaschen werden. Schmp. $150\text{--}160^\circ$ (Zers.), Ausb. 0,45 g (41% d.Th.). $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}_3\text{INO}$ (296,9). IR: 3000 m, 1775 s. MS: *m/e* 254 (12), 169 (100), 128 (85).

b. Aus 1 g **1**, 3 ml Acetonitril und 2 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, 2 Tage bei 42° . Die abgeschiedenen Kristalle (0,5 g, 45% d.Th.) wie unter 2 a isoliert. Schmp. $150\text{--}160^\circ$ (Zers.). $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}_3\text{INO}$ (296,9). IR und MS identisch mit **3** nach Punkt 2 a.

3. *Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-jodid-hydrat* (**4a**)

a. Beim Versetzen der Acetonitril-Mutterlaugen aus den Ansätzen 2 a bzw. 2 b mit Ether fallen farblose Kristalle an, die durch Lösen in Ethanol, Acetonitril oder Aceton und fällen mit Ether gereinigt werden. Schmp. $150\text{--}160^\circ$ (Zers.), Ausb. 0,25 g (20% d.Th.). $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}_3\text{INO}_2$ (314,9). IR: 3200 s, br., 3020 m, MS: identisch mit **3**.

^{13}C -NMR (H_2O): 114^u (CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 286$ Hz), 84,4^u [$\text{C}(\text{OH})_2$, $^2J_{\text{CF}} = 30$ Hz], 57,0^s (CH_2), 48,5^s (CH_3).

b. Ausgehend von **1** bzw. **2** kann durch zweimaliges Einengen mit verd. HI im Vak. **4a** in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden.

c. *Gegenseitige Umwandlung von 3 und 4a*

4a geht bei mehrtägigem Trocknen über P_2O_5 bei 80—90° im Vak. in **3** über. Ebenso kann **3** durch mehrmaliges Umfällen aus 95% Ethanol/Ether in **4a** übergeführt werden.

4. *Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-hydrobromid-(4b)- bzw. Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-hydrochlorid-(4c)²-hydrat*

Diese Salze bilden sich analog Ansatz 3 b aus **2** und verd. HBr bzw. HCl und werden nach dem Eindampfen mit Aceton angerieben. **4b** und **4c²** verlieren beim Trocknen unter den für **4a** unter 3 b angeführten Bedingungen das Hydratwasser nicht vollständig.

4b: Schmp. 178° (Zers.). IR: 3 200 s, br., 3 020 w, 2 980 w. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrF}_3\text{NO}_2$. Ber. Br 29,81. Gef. Br 30,07.

4c²: Schmp. 174—176° (Zers.). IR: 3 200 s, br., 2 980 w, 3 020 w. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{NO}_2$. Ber. Cl 15,86. Gef. Cl 16,12.

5. *1-Ethoxy-1-hydroxy-1-trifluoracetyl-2-trimethylammonium-ethan-jodid (5)*

0,5 g **1** in 2 ml Ethanol und 2 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ werden 3 Tage lang bei 38—40° belassen. Die farblos gewordene Lösung wird mit Ether versetzt und das angefallene Produkt aus Ethanol/Petrolether umgefällt. Farblose Kristalle vom Schmp. 107—109°, Ausb. 0,3 g (50% d. Th.). $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{F}_3\text{INO}_2$ (342,9). IR: 3 540 w, br., 3 440 w, br., 3 050 w.

6. *1-Ethoxy-1-trifluormethyl-2-trimethylammonium-ethen-jodid (6)*

Ansatz analog 5., 4 Tage bei 40°, dann 24 h bei 50°. Aufarbeitung wie unter 5. Anschließend noch einmal aus Isopropanol umkristallisiert. Glänzende Schuppen vom Schmp. 150—151° (Zers.), Ausb. 0,4 g (66% d. Th.). IR: 3 050 m, 1 680 w.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_3\text{INO}$ (324,9). Ber. C 29,55 H 4,65 N 4,30 F 17,53 I 39,03.
Gef. C 29,32 H 4,68 N 4,23 F 16,81 I 38,56.

^1H -NMR (D_2O): 2,0^t (3 H— CH_3 , $J = 6$ Hz), 4,0^s (9 H— CH_3), 4,85^u (2 H— CH_2 , $J = 6$ Hz), 7,08^s (1 H—CH).

7. *Trimethylammonium-jodmethylid-hydrojodid (7)*

1 g **4a** wird in 3 ml Isobutanol zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Innerhalb von 12 h scheiden sich farblose, derbe Kristalle ab, die nach Waschen mit Ether bei 180—185° (Zers.) schmelzen. Ausb. 0,5 g (50% d. Th.). $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{I}_2\text{N}$ (326,9). IR: 3 050 m, 2 980 m. ^1H -NMR (D_2O): 3,46^s (9 H— CH_3), 5,38^s (2 H— CH_2).

8. *Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid (8)*

Eine Suspension von 6 g Ag_2O in 30 ml H_2O wird bei 0° mit einer Lösung von 5,6 g **4a** in 30 ml H_2O portionsweise unter Rühren versetzt. Das abgechiedene AgI wird abfiltriert und das Filtrat im Vak. zur Trockene gebracht.

Zur vollständigen Abtrennung von AgI löst man in wenig Ethanol, filtriert und bringt im Vak. abermals zur Trockene. Der kristalline Rückstand wird aus wenig Essigester unter Zugabe von einigen Tropfen Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle, die bei 157—158° unzersetzt schmelzen. Ausb. 2,5 g (86% d. Th.). $C_6H_{10}F_3NO$ (169). IR: 3 120 m, 3 020 m, 1 620 s. 1H -NMR (*DMSO*): 5,22^a (1 H—CH, $^4J_{HF} = 2,5$ Hz, mit D₂O austauschbar), 3,25^s (9 H—CH₃). MS: *m/e* 169 (100, *M*⁺), 154 (77), 126 (60), 100 (74).

8 geht beim Eindampfen mit verd. HI im Vak., analog Punkt 3 b, quantitativ in **4a** über und ist mit diesem laut Schmp. und IR-Spektrum identisch.

Literatur

- ¹ Ziegler E., Wittmann H., Monatsh. Chem. **113**, 723 (1982).
- ² Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **112**, 1333 (1981).
- ³ Zugravescu I., Petrovanu M., N-Ylid Chemistry, S. 10. New York: McGraw-Hill. 1976.
- ⁴ Ebenda, Tabelle S. 166—167.
- ⁵ Kröhnke F., Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 83 (1939).
- ⁶ Rieche A., Dietrich P., Chem. Ber. **96**, 3044 (1963).
- ⁷ Wittmann H., Kuhn-Kuhnenfeld J., Binder H., Sterk H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **102**, 404 (1971).
- ⁸ Wittmann H., Kuhn-Kuhnenfeld J., Ziegler E., Monatsh. Chem. **102**, 1120 (1971).
- ⁹ Jones K., Mooney E. F., Annual Reports on NMR-Spektroskopie (Mooney E. F., Hrsg.), Vol. 3, S. 268. London-New York: Academic Press. 1970.
- ¹⁰ Weygand F., Daniel H., Schroll A., Chem. Ber. **97**, 1217 (1964).