

## Sila-Analogen des Cicloniumbromids

Sila-Pharmaka, 4. Mitt.<sup>1</sup>

Von

Reinhold Tacke<sup>2</sup> und Ulrich Wannagat

Institut für Anorganische Chemie,  
Technische Universität Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 24. September 1975)

### *Sila-Analogue of Ciclonium Bromide*

Sila-Analogue **B 2** and **A 2** of the spasmolytic ciclonium bromide (**B 1**) respectively the corresponding free base **A 1** were synthesized for the first time according to the reaction steps shown in scheme 1, and they and their precursors I and II were characterized by physical (Table 1) and chemical properties and their structures confirmed by NMR, and mass spectroscopy (Tables 2 and 3). The pharmacological effects of **A 2** and **B 2** were investigated and compared with those of the parent carbon compound **B 1** (chapter 5).

### 1. Einführung

Zur therapeutischen Beeinflussung spastischer Zustände der glatten Muskulatur hat sich das Spasmolytikum Cicloniumbromid (**B 1**) sehr gut bewährt. Dieses Pharmakon ist auf breiter Basis verwendbar, da es dosisabhängig sowohl eine starke parasympholytische als auch muskulotrop spasmolytische Wirkkomponente besitzt<sup>3</sup>. Das Cicloniumbromid steht als quartäre Ammoniumverbindung den Antihistaminika des Benzhydriäther-Typs nahe (vgl. 2. Mitt., Kap. 1<sup>4</sup>), zeigt aber auf Grund gewisser Strukturmerkmale stark veränderte pharmakologische Eigenschaften<sup>3</sup>. Die Substitution einer Phenylgruppe durch den Bicyclus und die Überführung der tertiären Aminogruppe in eine quartäre Ammoniumgruppe ergeben eine starke Abnahme der Antihistaminwirkung, während die cholinolytische Wirkkomponente beträchtlich zunimmt. Des weiteren ist eine Passage der Blut—Hirn-Schranke auf Grund der Ammoniumstruktur sehr stark erschwert, so daß das Cicloniumbromid im Gegensatz zu den Benzhydriäther-Antihistaminika praktisch keinerlei zentrale Wirkungen entfalten kann.

In Fortführung unserer Untersuchungen über Sila-Pharmaka, bei denen wir uns bisher mit Sila-Analoga der Benzhydryläther-Antihistaminika (vgl. 1. Mitt.<sup>5</sup>, 2. Mitt.<sup>4</sup>, 3. Mitt.<sup>1</sup>) beschäftigten, stellten wir ein Sila-Cicloniumbromid („Si-Adamon“, **B 2**) her, über dessen Synthese und Eigenschaften im folgenden berichtet werden soll.

## 2. Zur Darstellung des Sila-Cicloniumbromids

Das Cicloniumbromid (**B 1**) wurde, von  $\alpha$ -(Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl)- $\alpha$ -methyl-benzylalkohol ausgehend, durch Metallierung mit Natriumamid, Umsetzung mit 1-Chlor-2-diäthylaminoäthan und anschließende Quaternierung mit Methylbromid dargestellt<sup>6</sup> (Skizze 1).

Die Synthese des Sila-Analogons konnte auf folgendem Wege realisiert werden: Die *Diels—Alder*-Reaktion von Vinyl-trichlorsilan mit Cyclopentadien führt über Rk. (1) zum bereits bekannten (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl)-trichlorsilan (I), das sich durch Grignardierung mit Phenylmagnesiumbromid (Rk. 2) in das bisher unbekannte (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl)-phenyldichlorsilan (II) und durch erneute Grignardierung mit Methylmagnesiumjodid (Rk. 3) in das ebenfalls neue (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl)-methyl-phenyl-chlorsilan (III) überführen läßt. Letzteres reagiert — es wurde als Rohprodukt eingesetzt, da die Verbindung destillativ nicht rein isoliert werden konnte — mit 2-Diäthylaminoäthanol gemäß Rk. (4) zu **A 2**, das durch Umsetzung mit Methylbromid [Rk. (5)] schließlich das Sila-Cicloniumbromid (**B 2**) ergibt.

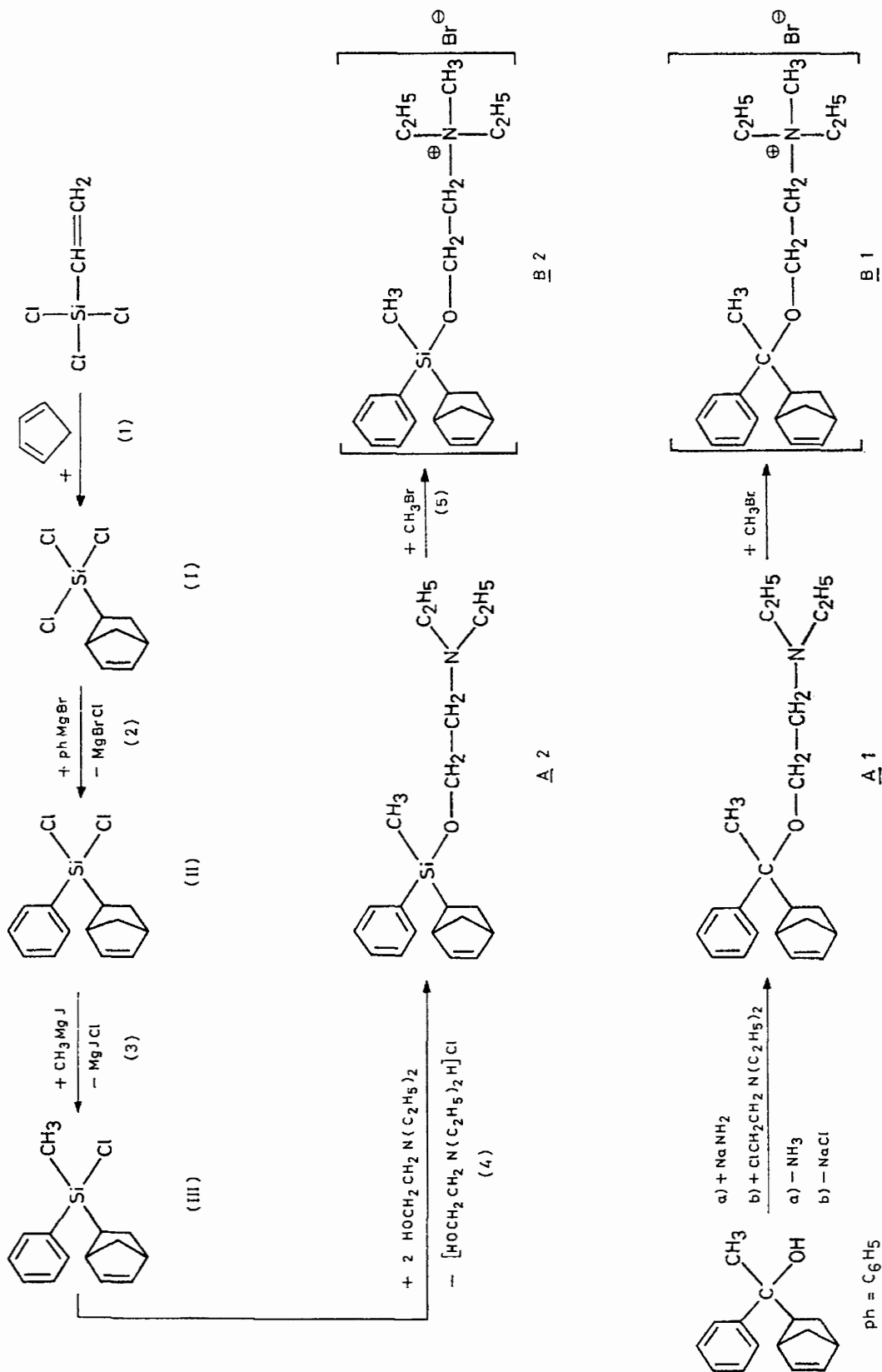
### Experimenteller Teil

(*Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl*)-trichlorsilan (I): [Rk. (1)]. In Anlehnung an <sup>7</sup> durch vorsichtiges 3stdg. Erwärmen von 273 g (1,69 Mol) Vinyl-trichlorsilan mit 95 g (1,44 Mol) frisch destill. Cyclopentadien auf max. 80° und kurzzeitiges Erhitzen auf 120 °C. Fraktionierende Destillation im Vak. über eine Vigreux-Kolonne liefert 250 g I.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen und die weiteren Umsetzungen dieser Substanz beziehen sich alle auf das Gemisch aus *endo*- und *exo*-Addukt<sup>8-10</sup>. Eine quantitative Anteilsbestimmung der beiden Isomeren wurde von uns nicht durchgeführt.

(*Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl*)-phenyl-dichlorsilan (II): [Rk. (2)]. Man tropft bei 20 °C innerhalb 2 Stdn. unter starkem Rühren eine aus 12,4 g (0,51 Mol) Mg und 78,5 g (0,5 Mol) Brombenzol in 400 ml Diäthyläther (= *Ä*) bereitete *Grignard*-Lösung zu 113,8 g (0,5 Mol) I in 250 ml *Ä*, rührt 1 Stde. unter Rückfluß weiter, tropft in der Hitze 100 ml *THF* hinzu, rührt 12 Stdn. bei 20 °C weiter, filtriert, wäscht dreimal mit je 50 ml Petroläther (50/70 °C) (= *PÄ*) nach, filtriert erneut, zieht das Lösungsmittel von den vereinigten Filtraten ab, nimmt den Rückstand in 300 ml *PÄ* auf, filtriert über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>5</sup>, zieht den *PÄ* ab und destilliert fraktionierend im Vak. über eine Vigreux-Kolonne; Ausb. 60,6 g II.

Skizze 1. Zur Darstellung der „Cicoloniumbromid“-Base (A 1) und des Cicoloniumbromids (B 1) sowie deren Sila-Analoga A 2 und B 2



(*Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl*)-(methyl)-phenyl-chlorsilan (III): [Rk. (3)]. Analog zu Rk. (2) durch 2stdg. Zutropfen einer aus 7,3 g (0,3 Mol) Mg und 42,6 g (0,3 Mol) CH<sub>3</sub>J in 250 ml *Ä* bereiteten Grignard-Lösung zu 80 g (0,3 Mol) II in 200 ml *Ä* und analoge Aufarbeitung (80 ml *THF*, 3mal je 40 ml *PÄ*, 250 ml *PÄ*).

Bei der Destillation über eine Vigreux-Kolonnen erhält man etwa 60 g einer Fraktion im Siedebereich von 87—100 °C (0,01 Torr). Das gewünschte (monomethyl-substituierte) III ist dabei hauptsächlich durch das Ausgangsprodukt (II) und die entsprechende dimethyl-substituierte Verbindung verunreinigt. Da III nicht rein isoliert werden konnte, wurde es als Rohprodukt weiter umgesetzt (→ Rk. 4).

*N,N*-Diäthyl-2-[*bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl*]-methyl-phenylsilyloxy]-äthylamin (A 2): [Rk. (4)]. Man tropft zu 210,9 g (1,8 Mol) 2-Diäthylamino-äthanol in 600 ml *PÄ* langsam und unter starkem Rühren eine Lösung von 60 g III (als Rohprodukt) in 450 ml *PÄ*, wobei sofort 2-Diäthylamino-äthanolhydrochlorid ausfällt, rührt 1 Stde. bei 20 °C, 4 Stdn. unter Rückfluß weiter, filtriert vom Hydrochlorid, wäscht es mit 100 ml *PÄ*, zieht das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand im Ölpumpenvak. 3mal über eine Vigreux-Kolonnen. Ausb. 34 g A 2 [34,7% für Rkk. (3) und (4), bezogen auf 0,3 Mol II].

*N,N*-Diäthyl-*N*-methyl-2-[*bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl*]-methyl-phenylsilyloxy]-äthylammoniumbromid (B 2): [Rk. (5)]. Man gibt unter Rühren zu 3,3 g (0,01 Mol) A 2 in 30 ml Acetonitril eine Lösung von 5,7 g (0,06 Mol) CH<sub>3</sub>Br in 40 ml Acetonitril, rührt 1 Stde. bei 20 °C, kocht 1½ Stdn. unter schwachem Rückfluß, läßt auf 20 °C abkühlen, dampft im Ölpumpenvak. ab, nimmt den Rückstand in 2 ml Acetonitril auf, gibt etwa 0,2 ml *PÄ* hinzu und läßt solange bei —20 °C stehen, bis B 2 auskristallisiert ist. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Acetonitril—*PÄ*-Gemisch (10:1) und anschließendem Trocknen der Kristalle (5 Stdn. bei 20 °C) im Hochvak. fällt B 2 in analysenreiner Form an. Ausb. 2,6—2,9 g B 2.

### 3. Chemische und physikalische Eigenschaften des Sila-Cicloniumbromids, der freien Base A 2 sowie der Vorstufen I und II

Die Vorstufen I, II und III sind wasserklare hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen. Sie lösen sich gut in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln und sind unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar (Tab. 1).

Die von uns ermittelten physikalischen Daten von I (als Isomeren-Gemisch) stimmen weitgehend mit den Literaturangaben<sup>7, 8</sup> überein. Die entsprechenden Daten von II (als Isomeregemisch) liegen im Erwartungsbereich. III konnte nicht rein isoliert werden (vgl. Kap. 2).

A 2, die freie Base des Sila-Cicloniumbromids, ist eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, die sich unzersetzt im Vak. destillieren läßt. Sie löst sich gut in den gängigen organischen Solventien, schlecht dagegen in

Tabelle 1. *Physikalische Daten, Ausbeuten und Summenformeln der Verbindungen I und II sowie A 2 und B 2*

Lfd. Nr.	Sdp. °C	Torr	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MRL		MRE		Ausb. Rk.	Summenformel
					ber.	gef.	ber.	gef.		
I	108—110	35	1,2840	1,5004	52,16	52,17	349,4	341,5	1	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> Si*
II	93	0,01	1,2006	1,5562	72,56	72,11	424,3	419,0	2	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> Si*
A 2	127—130	0,01	0,9871	1,5151	101,17	100,70	507,1	499,3	3 + 4	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> NOSi**
B 2	entsteht gemäß Reakt. 5 in einer Ausb. von 62—68% und schmilzt bei 105—125 °C u. Zers. C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> BrNOSi**									

<sup>a</sup> Bezogen auf die eingesetzte Menge II.

\* Die Analysen (CH, Cl) bestätigten die Formel innerhalb enger Fehlergrenzen.

\*\* Die Analysen (CH, N, Si) bestätigten die Formel innerhalb enger Fehlergrenzen.

Wasser. Es kommt zur Ausbildung eines Zweiphasensystems, an dessen Grenzfläche Hydrolysereaktionen (Spaltung der Si—OC-Gruppierung) ablaufen. Bei guter Verteilung und einer kleinen Konzentration ( $10^{-6}$  Mol/l) von **A 2** in Tyrode-Lösung (Wasser, gepuffert auf pH 7,4; 37 °C) erfolgt der hydrolytische Abbau von **A 2** in etwa 28 Min., wie sich an Hand von pharmakologischen Messungen erkennen ließ (vgl. Kap. 5).

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **I** und **II** sowie **A 2** und **B 2**. Chemische Verschiebungen in  $\delta$  [ppm], relative Intensitäten in Klammern, Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  (bei **I** ohne Lösungsmittel, bei **B 2**  $\text{CDCl}_3$ ); Lock intern: *TMS*

Lfd. Nr.	aromatische Protonen	olefinische Protonen	Brückenkopf-Protonen	übrige Protonen
<b>I</b>		6,3—5,8 (2)	3,4—2,9 (2)	2,4—1,0 (5)
<b>II</b>	7,9—7,1 (5)	6,3—5,7 (2)	3,3—2,7 (2)	2,3—1,0 (5)
<b>A 2</b>	7,8—7,0 (5)	6,2—5,7 (2)		3,3—0,2 (24) <sup>a, b, c</sup>
<b>B 2</b>	7,8—7,0 (5)	6,3—5,7 (2)		4,4—0,2 (27) <sup>a, d, e, f</sup>

<sup>a</sup> Einschließlich Brückenkopf-Protonen.

<sup>b</sup> Im Erwartungsbereich für Si—CH<sub>3</sub>-Protonen zwei etwa gleich starke Singulets bei 0,40 und 0,25 (Hinweis auf mindestens zwei diastereomere Formen).

<sup>c</sup> Für die N—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Protonen bei 0,97 ein Triplett und bei 2,48 ein Quartett mit der Kopplungskonstanten  $J_{\text{vic}} \text{H—C—C—H} = 7$  Hz.

<sup>d</sup> Im Erwartungsbereich für Si—CH<sub>3</sub>-Protonen zwei etwa gleich starke Singulets bei 0,47 und 0,32 (Hinweis auf mindestens zwei diastereomere Formen).

<sup>e</sup> Für die  $\overset{\oplus}{\text{N}}$ —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Protonen bei 1,39 ein Triplett und bei 3,68 ein Quartett mit der Kopplungskonstanten  $J_{\text{vic}} \text{H—C—C—H} = 7$  Hz.

<sup>f</sup> Für die  $\overset{\oplus}{\text{N}}$ —CH<sub>3</sub>-Protonen bei 3,27 ein Singulett.

Auf Grund der gegebenen stereochemischen Voraussetzungen kann **A 2** maximal als Gemisch von vier zueinander diastereomeren Enantiomerenpaaren vorliegen. Über das tatsächliche Vorhandensein und den mengenmäßigen Anteil der einzelnen Isomeren können wir allerdings keine Aussagen machen. Die Existenz zweier etwa gleich starker Si—CH<sub>3</sub>-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tab. 2) von **A 2** läßt lediglich auf das Vorhandensein von mindestens zwei Enantiomerenpaaren schließen. Eine destillative Trennung gelang erwartungsgemäß nicht, so daß sich alle an **A 2** durchgeführten Untersuchungen auf das Isomerengemisch beziehen.

Das Sila-Cycloniumbromid ist eine weiße, kristalline Substanz,

die im Intervall von etwa 105—125 °C unter Zersetzung schmilzt. Sie löst sich gut in Äthanol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ , nicht aber in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Diäthyläther. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gut; die völlig klare wäßrige Lösung wird allerdings nach etwa 1 Min. deutlich trübe, da **B 2** hydrolysiert. Das Sila-Cicloniumbromid liegt ebenfalls als Isomerengemisch — es sind acht Isomere denkbar — vor.

Tabelle 3. *m/e*-Werte der Massenspektren der Verbindungen I, II und A 2 mit Molpeaks  $M^+$  sowie einigen charakteristischen Schlüsselbruchstücken. Angabe der relativen Intensitäten (Basispeak = 100) und Chlorisotopenmuster. Elektronenstoßionisierung mit 70 eV. Probeneinführung durch Direkteinlaß

Lfd. Nr.	Fragmente	<i>m/e</i> -Werte	Chlorisotopenmuster	relative Intensitäten
I	$M^+$	226/228/230/232	$\text{Cl}_3$	< 1
	$M^+ - (\text{R})^a$	133/135/137/139	$\text{Cl}_3$	11/11/4/ < 1
	$\text{C}_5\text{H}_6\text{J}^+$	66		100
II	$M^+$	268/270/272	$\text{Cl}_2$	3/2/ < 1
	$M^+ - (\text{R})^a$	175/177/179	$\text{Cl}_2$	16/11/2
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}^+$	77		19
	$\text{C}_5\text{H}_6\text{J}^+$	66		100
A 2	$M^+$	329		5
	$M^+ - (\text{CH}_3)$	314		1
	$M^+ - (\text{R})^a$	236		5
	$\text{SiR}\text{J}^+{}^a$	121		10
	$\text{SiC}_6\text{H}_5\text{J}^+$	105		2
	$\text{CH}_2 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}^+$	86		100
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}^+$	77		1
	$\text{C}_5\text{H}_6\text{J}^+$	66		5
	$\text{CH}_2 = \dot{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}\text{J}^+$	58		6

<sup>a</sup> R =  $\text{C}_7\text{H}_9$ .

#### 4. Zur Strukturermittlung des Sila-Cicloniumbromids

der freien Base **A 2** sowie ihrer Vorstufen I und II wurden neben den Elementaranalysen vor allem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und, mit Ausnahme von **B 2**, Massenspektren herangezogen.

Die Protonenresonanzspektren (siehe Tab. 2) erwiesen sich für den Strukturbeweis als sehr nützlich. Da alle Verbindungen als Isomerengemische vorlagen und die einzelnen Protonen sehr komplizierte Aufspaltungsmuster zeigen, ist eine exakte Interpretation und vollständige Zuordnung der Resonanzsignale nicht möglich. Man findet

in den Spektren jedoch typische Signalgruppen mit charakteristischen Bereichen der chemischen Verschiebung, so für den Bicyclus: olefinische Protonen bei  $\delta = 5,7\text{--}6,3$  ppm, Brückenkopf-Protonen bei  $\delta = 2,7\text{--}3,4$  ppm und übrige Protonen bei  $\delta = 1,0\text{--}2,4$  ppm. Die aromatischen Protonen finden sich weitgestreut als Multiplett im Bereich  $\delta = 7,0\text{--}7,9$  ppm. Zusätzlich zu diesen charakteristischen Signalgruppen ist für einige Resonanzen eine exakte Zuordnung möglich (siehe Tab. 2).

Die Massenspektren (siehe Tab. 3) lassen für die Verbindungen I und II den Molpeak mit den charakteristischen Chlor-Isotopenmustern erkennen. Für beide Verbindungen findet man den Basispeak bei  $m/e = 66$ . Möglicherweise handelt es sich hier um ein  $\text{C}_5\text{H}_6^{1\oplus}$ -Ion, das aus einem Retro-*Diels*—*Alder*-Zerfall hervorgegangen ist. Im Massenspektrum von **A 2** finden sich ebenfalls das Molekülion sowie einige charakteristische Schlüsselbruchstücke, die strukturbeweisend sind. Hierzu analoge Fragmente wurden schon früher bei der massenspektroskopischen Untersuchung von Silabenzhydriläthern gefunden<sup>1, 4, 5</sup>. Ebenso wie diese Substanzklasse liefert auch **A 2** mit dem  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Ion den Basispeak.

## 5. Pharmakologische und toxikologische Eigenschaften der Sila-Pharmaka **A 2** und **B 2**

Die pharmakologischen und toxikologischen Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit am Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Technischen Universität Braunschweig von *F. Meyer* und *H.-U. Rossée* durchgeführt. Für ausführliche Informationen sei auf die Dissertation *Rossée*<sup>11</sup> verwiesen.

Die beiden Sila-Pharmaka **A 2** und **B 2** sind pharmakodynamisch wirksam als kompetitive Antagonisten der Spasmodika Histamin und Carbachol und vermögen außerdem einen durch Bariumionen erzeugten Spasmus abzubauen. Untersuchungen am isolierten Meer-schweinchen-Ileum zeigen sehr deutlich, daß die Substitution einer Phenylgruppe durch eine Norbornenylgruppe im Strukturgerüst der Benzhydriläther-Antihistaminika zu pharmakologischen Eigenschaften führt, die sich von denen der Antihistaminika erheblich unterscheiden. So ergibt der Vergleich der  $ED_{50}$ -Werte<sup>11</sup> von **A 2** mit denen des Sila-Mephenhydramins<sup>5</sup>, Sila-Chlorphenoxamins<sup>4</sup> und Sila-Clofenetamins<sup>4</sup>, daß diese Substitution einen deutlichen Verlust an histaminolytischer Aktivität und einen sehr starken Gewinn an anticholinergem Wirkung verursacht. Die Quaternierung von **A 2** führt zu einer weiteren Spezi-



fitätserhöhung cholinolytischer Aktivität, wie der Wirkungsvergleich mit **B 2** ergibt.

Das Sila-Cieloniumbromid **B 2** ist sowohl gegen Carbachol als auch gegen Bariumionen praktisch gleich wirksam wie die C-Muttersubstanz **B 1**. Dagegen ist die Silicium-Verbindung gegen Histamin signifikant wirksamer (4 : 1) als das C-Analogon.

Toxizitätsuntersuchungen von **B 1** und **B 2** nach intraperitonealer Applikation an Mäusen ergaben praktisch gleiche  $LD_{50}$ -Werte<sup>11</sup>. Auch das Vergiftungsbild beider Substanzen ist gleich. Sie zeigen beide eine deutliche Spättoxizität.

Die untersuchten pharmakologisch-toxikologischen Eigenschaften der beiden Analoga **B 1** und **B 2** sind also weitgehend gleich. Die pharmakologischen Eigenschaften der Silicium-Verbindungen **A 2** und **B 2** lassen sich zwanglos in die bestehenden Theorien zur Wechselwirkung zwischen Pharmaka und Rezeptoren einordnen.

In Analogie zu den bereits früher von uns beschriebenen Sila-Antihistaminika unterscheiden sich **A 2** und **B 2** ebenso wie diese bezüglich ihrer Wirkdauer ganz erheblich von den C-Muttersubstanzen. Auf Grund der Hydrolyselabilität der Si—OC-Gruppierung nimmt die Wirkintensität von **A 2** und **B 2** mit der Zeit stark ab. Messungen in Normaltyrode bei pH 7,4 und 37 °C ergaben für **A 2** eine Zerfallszeit von 28 Min., für **B 2** von etwa 14 Min.

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen sowie Dr. H.-U. Rossée und Prof. Dr. F. Meyer für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen.

### Literatur

- <sup>1</sup> 3. Mitt.: R. Tacke und U. Wannagat, Mh. Chem. **107**, 439 (1976).
- <sup>2</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation R. Tacke, Techn. Univ. Braunschweig 1974.
- <sup>3</sup> N. Brock, D. Lenke und H. H. Abel, Arzneimittel-Forsch. **17**, 1005 (1967).
- <sup>4</sup> R. Tacke und U. Wannagat, Mh. Chem. **107**, 111 (1976).
- <sup>5</sup> R. Tacke und U. Wannagat, Mh. Chem. **106**, 1005 (1975).
- <sup>6</sup> H. Arnold, N. Brock und E. Kühn, Asta-Werke AG, D.A.S. 1 052 982 (29. 6. 1957); Chem. Zentr. **1961**, 5182.
- <sup>7</sup> G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham und D. B. McIntire, Ind. Engng. Chem. **45**, 367 (1953).
- <sup>8</sup> A. D. Petrov, A. F. Plate, E. A. Chernyshev, M. E. Dolgaya, N. A. Belikova, T. L. Krasnova, L. A. Leites, M. A. Pryanishnikova, G. S. Taitis und B. I. Kozyrkin, Zh. Obsheh. Khim. **31**, 1199 (1961); Chem. Abstr. **55**, 27131 (1961).

- <sup>9</sup> *H. G. Kuivila und C. R. Warner, J. Org. Chem. 29, 2845 (1964).*  
<sup>10</sup> *R. F. Cunico, J. Org. Chem. 36, 929 (1971).*  
<sup>11</sup> *F. Meyer und H.-U. Rossée, unveröffentlicht; H.-U. Rossée, Dissertation Technische Universität Braunschweig 1974.*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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