

Bis(trifluorophosphin)-bis(triphenylstibin)-nickel(0)

Die bei der Darstellung von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ anfallenden, beim Digerieren mit Hexan zurückbleibenden Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0,8 g (8,5% d. Th.). Schmp. 177° , Zers. 180° .

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (940,8)

Ber. Ni 6,24 C 45,97 H 3,21,

Gef. Ni 6,1 C 46,2 H 4,13.

Mol.-Gew.: 936–940 (massenspektrometrisch).

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR und Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die großzügige Überlassung von Institutsmitteln. Ferner sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten unseren verbindlichsten Dank aus.

^1H -NMR-Untersuchungen an Substanzen mit Schwefel-Stickstoff- und Phosphor-Stickstoff-Bindungen

L. SIEKMANN, H. O. HOPPEN und R. APPEL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **23 b**, 1156–1162 [1968]; eingegangen am 24. Februar 1968)

Die chemischen Verschiebungen der Protonen von Derivaten des *S,S*-Dimethylsulfodiimins wurden bestimmt. Bei der Messung der ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten von phosphorhaltigen Derivaten wurde eine interessante Long-Range-Kopplung über zwei Heteroatome und 1 C-Atom festgestellt, die durch Doppelresonanz-Experimente bestätigt wird. Die anomale chemische Verschiebung und einige Austauscheffekte machen den Ylidcharakter der PCP-Gruppierung in zwei vom Dimethylsulfodiimin abgeleiteten Cyclophosphazenen wahrscheinlich.

Seit der Darstellung^{1–3} und eindeutigen Strukturauflösung^{2, 4} des *S,S*-Dimethylsulfodiimins wurden zahlreiche Derivate dieser Verbindung beschrieben^{2, 5–11}, in denen der Iminwasserstoff durch Halogene, P-, S- und Si-organische Reste ersetzt ist. Die ^1H -NMR-Spektren dieser neuen Substanzklasse zeigen interessante Phänomene, über die an dieser Stelle berichtet werden soll.

I. Chemische Verschiebung

Die chemischen Verschiebungen der Protonen der untersuchten Substanzen gegen Tetramethylsilan sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Vergleicht man die Lage der Resonanzsignale der an den Sulfodiiminschwefel gebundenen Methylgruppen, so zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Art der Substituenten am Stickstoff. Gruppen,

die die Elektronendichte erhöhen, bewirken eine stärkere Abschirmung der *S*-Methylprotonen. So verschiebt sich zum Beispiel das Absorptionssignal des freien *S,S*-Dimethylsulfodiimins (**1**) von $\delta = -3,13$ ppm nach $\delta = -2,91$ bis $-2,92$ ppm im *S,S*-Dimethyl-*N*-äthylsulfodiimin **3** und in den siliciumorganischen Verbindungen **7**, **8** und **9**. Elektronenanziehende Substituenten am Stickstoff, wie Brom im *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethylsulfodiimin (**2**) bewirken eine Verschiebung der Methylsignale nach niedrigerem Feld ($\delta = -3,33$ ppm). Noch größer wird der Effekt bei Substituenten, die eine positive Ladung tragen, wie zum Beispiel in der Verbindung **4** ($\delta = -3,37$ ppm).

Die chemische Verschiebung der *S*-Methylprotonen der Verbindungen **10–17** gehorcht der gleichen Gesetzmäßigkeit: Positive Ladung des Moleküls (Salzbildung) verschiebt das Methylsignal nach

¹ J. A. COGLIANO u. G. L. BRAUDE, J. org. Chemistry **29**, 1397 [1964].

² R. APPEL, H. W. FEHLHABER, D. HÄNSSGEN u. R. SCHÖLLHORN, Chem. Ber. **99**, 3108 [1966].

³ R. G. LAUGHLIN u. W. YELLIN, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2435 [1967].

⁴ N. C. WEBB u. R. A. GLOSS, Tetrahedron Letters [London] **11**, 1043 [1967].

⁵ R. APPEL u. D. HÄNSSGEN, Angew. Chem. **79**, 96 [1967].

⁶ L. SIEKMANN, Diplomarbeit, Bonn 1967.

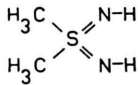
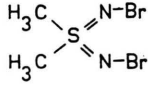
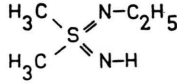
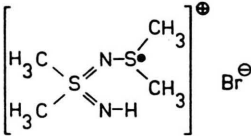
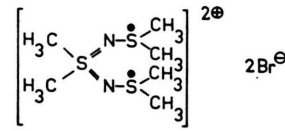
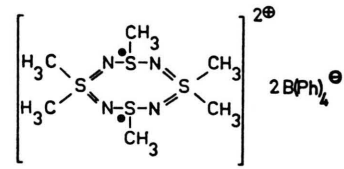
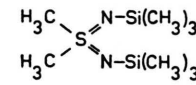
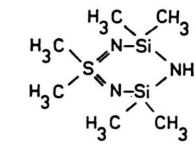
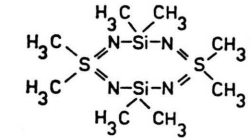
⁷ R. APPEL, D. HÄNSSGEN u. W. MÜLLER, Chem. Ber. **101**, 2855 [1968].

⁸ R. APPEL, L. SIEKMANN u. H. O. HOPPEN, Chem. Ber. **101**, 2861 [1968].

⁹ R. APPEL u. D. HÄNSSGEN, Angew. Chem. **79**, 577 [1967].

¹⁰ R. APPEL, D. HÄNSSGEN u. B. ROSS, Z. Naturforsch. **22 b**, 1354 [1967].

¹¹ D. HÄNSSGEN, Dissertation, Bonn 1968.

Nr.	Substanz	Lit.	δ [ppm] S-CH ₃	δ [ppm] NH	δ [ppm]	δ [ppm]	Lösungs- mittel
1		1-4	-3,13	-4,62			D ₂ O
2		5	-3,33				(D ₃ C) ₂ SO
3		6	-2,93	-1,60	CH ₂ -2,96 (Äth)	CH ₃ -1,08 (Äth)	CCl ₄
4		2	-3,37	-4,37	S ⁺ (CH ₃) ₂ -2,94		(D ₃ C) ₂ SO
5		5	-4,27		S ⁺ (CH ₃) ₂ -3,32		(D ₃ C) ₂ SO
6		7	-3,87		S ⁺ -CH ₃ -3,20		(D ₃ C) ₂ SO
7		8	-2,91		Si(CH ₃) ₃ -0,05		CCl ₄
8		8	-2,92	n. b.	Si(CH ₃) ₂ -0,05		CCl ₄
9		8	-2,91		Si(CH ₃) ₂ -0,05		CCl ₄

Tab. 1

Nr.	Substanz	Lit.	δ [ppm] S-CH ₃	δ [ppm] NH	δ [ppm] PCHP	δ [ppm] P(C ₆ H ₅)	Lösungs- mittel
10	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_3 \\ \text{N}-\text{H} \end{array} \right]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$	2	-3,45	-4,57		-7,76	(D ₃ C) ₂ SO
11	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]^{2\oplus} 2\text{NO}_3^{\ominus}$	9, 10	-4,42		-5,54	-7,78	(D ₃ C) ₂ SO
12	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$	9, 10	-3,20		-4,85	-7,75	(D ₃ C) ₂ SO
13	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{CH} \end{array} \right]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$	10	-3,76		n. b.	-7,65	(D ₃ C) ₂ SO
14	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2 \\ \text{N} \end{array} \right]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$	10	-3,93			-7,62	CDCl ₃
15	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	9, 10	-2,80		-1,71	-7,42	CDCl ₃
16	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S} \quad \text{C}-\text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	11	-2,81			-7,42	CDCl ₃
17	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	11			P-C-P CH ₃ -2,57 -1,69	-6,51	C ₆ D ₆
18	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	12			-2,69	-7,26	CDCl ₃
19	$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P}=\text{CH}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array} \right]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$	13			-1,92	-7,60	CDCl ₃

Tab. 1. Chemische Verschiebungen gegen TMS als innerem Standard.

niedrigerem Feld; umgekehrt bewirkt jedoch ein freies Elektronenpaar am Schwefel stärkere Abschirmung der Methylprotonen und damit eine Verschiebung des Signals nach höherem Feld. Die Verbindungen **10**–**17** fügen sich zwanglos in dieses Schema ein. Substanz **11** als zweifach geladenes Kation zeigt die geringste Abschirmung, es folgen als einfach positiv geladene Salze **14**, **13** und **10**, während die Monomethylverbindung **12** trotz ihrer positiven Ladung schon stärkere Abschirmung zeigt. Die stärkste Abschirmung findet sich bei den Substanzen **15**, **16** und **17**.

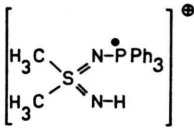
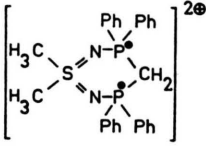
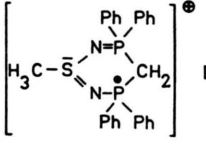
Die Methylen- bzw. Methinprotonen der Verbindungen **11**, **12**, **15**, **18** und **19** zeigen ähnliches Verhalten. Am weitesten nach niedrigem Feld ist das Resonanzsignal der zweifach positiv geladenen Verbindung **11** verschoben, dann folgt die Substanz **12**. Die Lage der Methylen- bzw. Methinabsorptionen von **15**, **18** und **19** ist noch von anderen Effekten abhängig, die in Abschnitt 3 diskutiert werden.

Die Aromatenprotonen zeigen eine für Arylphosphine charakteristische Verschiebung und Aufspaltung. Ein repräsentatives Beispiel ist die Verbindung **15**: Das Resonanzmultiplett der Phenylgruppen zeigt zwei Maxima bei $-7,75$ und $-7,42$ mit dem Integrationsverhältnis 2:3. Das Maximum bei niedrigerem Feld entspricht den zum Phosphor *ortho*-ständigen Protonen, das bei höherem Feld den *Meta*- und *Para*-Protonen.

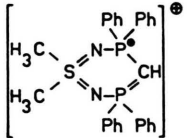
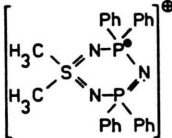
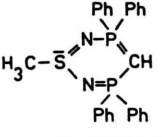
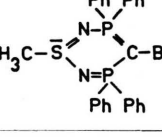
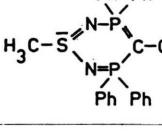
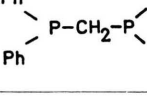
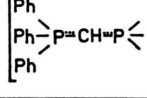
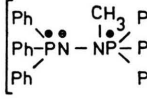
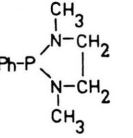
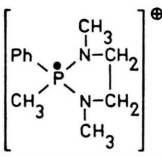
II. Spin-Spin-Wechselwirkungen

Außer den oben erwähnten Kopplungen innerhalb des Phenylkerns zeigen nur wenige der untersuchten Verbindungen Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen zwei Protonen. Im *S,S*-Dimethyl-*N*-äthylsulfo-diimin (**3**) findet sich eine normale Äthylkopplung. Auch die Methylprotonen der geladenen Ringverbindungen **11** und **12** weisen eine ^1H - ^1H -Kopplung auf. Da die Bindungen sowohl an den beiden Phosphoratomen als auch am Kohlenstoff beider Substanzen sp^3 -hybridisiert sind, ist das Ringsystem an den P-Atomen gewinkelt. Wegen der daraus folgenden äquatorialen und axialen Einstellung zeigen die beiden CH_2 -Protonen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Damit ist die Voraussetzung gegeben, miteinander zu koppeln. Da außerdem noch eine Wechselwirkung mit den benachbarten, völlig gleichwertigen Phosphoratomen stattfindet, spaltet das System zu einem ABX_2 -Multiplett auf. An diesem System wurde bei 90 MHz ein Doppelresonanz-Experiment durchgeführt. Strahlt man das Resonanzsignal des ^{31}P als Störfrequenz von 3494 Hz ein, so zeigt sich eine deutliche Vereinfachung des Multipletts. Aus diesem Versuch konnte die ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstante zu $J = 10,5$ Hz bestimmt werden.

Die Kopplungskonstanten für die Wechselwirkung zwischen ^{31}P und ^1H sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Nr.	Substanz	Lit.	J [Hz] PNSCH_3	J [Hz] PCH_2P	Lösungs- mittel
10		2	1,3	—	$(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$
11		9, 10	2,0	13	$(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$
12		9, 10	2,0	10,5	$(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$

Tab. 2

Nr.	Substanz	Lit.	J [Hz] $\underline{\text{P}}-\underline{\text{N}}-\underline{\text{CH}_3}$	J [Hz] $\underline{\text{P}}-\underline{\text{CH}_3}$	Lösungs- mittel
13	 $\text{Br}^\ominus$	10	1,5	n. b.	$(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$
14	 $\text{Br}^\ominus$	10	1,5	—	CDCl_3
15		9, 10	n. b.	n. b.	CDCl_3
16		11	n. b.	—	CDCl_3
17		11	0,6	$\text{P}-\text{C}-\text{P}$ CH_3 15	C_6D_6
18		12	—	2	CDCl_3
19	 $\text{Br}^\ominus$	13	—	5,5	CDCl_3
20	 $\text{Br}^\ominus$	14	12,5	—	CDCl_3
21		15	14,5	—	ohne
22	 $\text{J}^\ominus$	15	11,5	13,5	CDCl_3

Tab. 2. Spin-Spin-Kopplungen.

Eine eindeutige ^1P - ^1H -Kopplung liegt in der Verbindung **17** vor. Das Signal der C-Methylgruppe zwischen den beiden Phosphoratomen ist zu einem Triplet mit der Kopplungskonstante $J = 15$ Hz aufgespalten. Dieser Befund beweist die vollkommene Äquivalenz der beiden P-Atome.

Anhand der Verbindungen **20** bis **22** kann gezeigt werden, daß auch ^{31}P - ^1H -Kopplungen über Stickstoff und Kohlenstoff hinweg mit relativ großer Kopplungskonstante erfolgen können. Nur die Protonen einer direkt an den Phosphor gebundenen Methylgruppe, wie sie in Substanz **22** vorliegt, zeigen geringfügig stärkere Kopplung. Am Beispiel der Substanz **20** kann man sehr deutlich erkennen, daß eine ^{31}P - ^1H -Wechselwirkung über zwei Stickstoffatome und ein Kohlenstoffatom nicht mehr möglich ist.

Die Kopplung über drei oder noch mehr Atome hinweg – auch Long-Range-Kopplung genannt – taucht jedoch überraschenderweise in den Verbindungen **10** bis **14** und **17** auf. Dabei spaltet die S-Methylgruppe der Verbindung **10** zu einem Dublett auf, da hier nur ein P-Atom für die Kopplung zur Verfügung steht, während die S-Methylsignale von **11** bis **14** und **17** zu Triplets aufspalten. Daß es sich wirklich um eine echte Spin-Spin-Wechselwirkung handelt, wurde im Fall der Substanzen **12** und **14** durch Messungen bei höherer Frequenz (90 MHz) nachgewiesen. Dabei zeigte sich keine Verbreiterung der Linienabstände des Multipletts. Der endgültige Beweis der Long-Range-Kopplung über 4 Bindungen hinweg wurde mit Doppelresonanzmessungen erbracht. Strahlt man die zum ^{31}P -Resonanzsignal gehörende Frequenz von 3494 Hz ein, so vereinfacht sich das Triplet zu einem Singulett (Abb. 1).

In der Literatur sind bereits mehrere Verbindungen beschrieben, die ^{31}P - ^1H -Long-Range-Kopplungen zeigen^{16–26}. Im allgemeinen werden dabei mehrere Kohlenstoffatome überbrückt, in selteneren

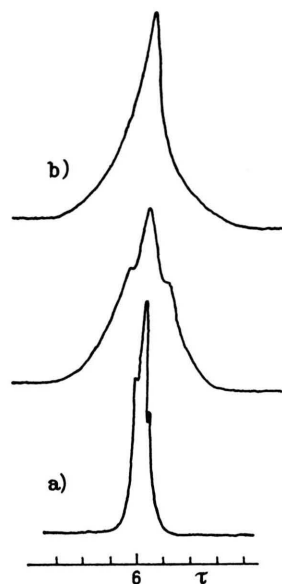


Abb. 1. a) Protonenresonanz-Spektrum von Verbindung **14**, aufgenommen bei 60 MHz. b) Entkopplung des Signals bei $\delta = -3,93$ ppm durch Einstrahlen der ^{31}P -Resonanzfrequenz (3494 Hz), aufgenommen bei 90 MHz.

Fällen auch ein Heteroatom. Die Kopplung über zwei Heteroatome und ein C-Atom hinweg, wie sie in unseren Verbindungen vorliegt, war uns bisher unbekannt. Die Kopplungskonstanten dieser Long-Range-Kopplung betragen für die positiv geladenen Verbindungen **10** bis **14** 1,5 bis 2,5 Hz. In den nichtgeladenen Verbindungen ist die Kopplung kleiner (0,6 Hz in **17**) oder nicht mehr feststellbar (**15**). Es scheint also, daß diese Spin-Spin-Wechselwirkung durch positive Ladungen begünstigt wird.

III. Austauscheffekte

Die Methylen- bzw. Methin-Gruppen der Verbindungen **15**, **17** und **19** zeigen nicht mehr die Gesetzmäßigkeiten, die oben für chemische Verschie-

¹² W. HEWERTSON u. H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1492.

¹³ J. S. DRISCOLL, D. W. GRISLEY JR., J. V. PUSTINGER, J. E. HARRIS u. C. N. MATTHEWS, J. org. Chemistry **29**, 2427 [1964].

¹⁴ G. SIEGEMUND, Dissertation, Bonn 1968.

¹⁵ H. O. HOPPEN, Diplomarbeit, Bonn 1967.

¹⁶ H. ZIMMER, J. phys. Chem. **67**, 2509 [1963].

¹⁷ W. G. BENTRUDE u. E. R. WITT, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2522 [1963].

¹⁸ K. KHALELUDDIN u. J. M. W. SCOTT, Chem. and Ind. **1966**, 1034.

¹⁹ K. KHALELUDDIN u. J. M. W. SCOTT, Chem. Commun. **1966**, 511.

²⁰ R. LITTLE u. P. F. HARTMANN, J. Amer. chem. Soc. **88**, 96 [1966].

²¹ D. J. MARTIN, M. GORDON u. C. E. GRIFFIN, Tetrahedron [London] **22**, 561 [1966].

²² J. F. NIXON u. R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta [London] **22**, 565 [1966].

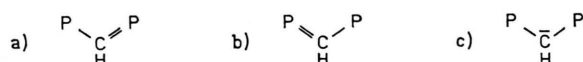
²³ M. GORDON u. C. E. GRIFFIN, J. org. Chemistry **31**, 333 [1966].

²⁴ C. E. GRIFFIN u. M. GORDON, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4427 [1967].

²⁵ J. HERWEH, J. org. Chemistry **34**, 2422 [1966].

²⁶ T. H. SIDDALL u. W. E. STEWART, Spectrochim. Acta [London] **24 A**, 81 [1968].

ungen gefunden wurden. Obwohl die Substanz **19** einfach positiv geladen ist, absorbiert sie bei höherem Feld als das elektroneutrale Bis-[diphenylphosphino-]-methan (**18**), dessen CH_2 -Signal bei $-2,69$ ppm liegt. Die CH -Protonen der Verbindungen **15** und **19** zeigen die für vinylische Protonen anomale Verschiebung von $-1,71$ bzw. $-1,92$ ppm. Daraus kann man schließen, daß die PCP-Gruppierung der Substanzen **15** und **19** nicht als Resonanzhybrid der Formen a und b vorliegt, sondern mehr Ylidcharakter (Formel c) mit einem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff hat.



Diese Auffassung kann durch einige an der Methingruppe beobachtete Austauscheffekte belegt werden: Die CH -Gruppe von **15** spaltet nicht zu einem Triplet auf, wie man es gemäß ihrer Stellung erwarten sollte. Es zeigt sich nur ein etwas verbreitertes Singulett, das auch bei -30°C keine Veränderungen zeigt. Diese Erscheinung muß auf einen raschen intermolekularen Austausch des Methinprotons zurückgeführt werden. BESTMANN und Mitarbb.²⁷ beobachteten ebenfalls das Ausbleiben einer ^{31}P - ^1H -Kopplung in einigen Phosphoryliden.

Schüttelt man die CDCl_3 -Lösungen der Verbindungen **15** und **19** mit D_2O durch, so tauschen die Methinprotonen gegen Deuterium aus; bei einer anschließenden NMR-Messung fehlt das betreffende Resonanzsignal (Abb. 2).

Diese Effekte können zwanglos mit der Ylidstruktur der Verbindungen **15** und **19** erklärt werden. Das freie Elektronenpaar am Kohlenstoff ermöglicht die elektrophile Substitution des an den Kohlenstoff gebundenen Protons durch ein anderes oder durch ein Deuterium-Kation:

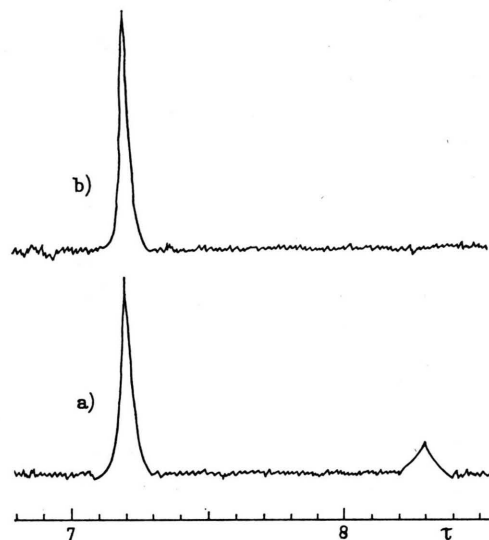
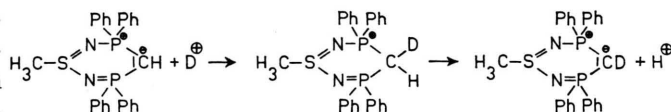


Abb. 2. a) Protonenresonanz-Spektrum von Verbindung **15**, aufgenommen bei 60 MHz, b) nach Behandeln mit D_2O .



Experimentelles

Die Luft- und Feuchtigkeits-empfindlichen Proben wurden unter Stickstoff in absoluten Lösungsmitteln gelöst und in die Meßröhrchen gefüllt. 1.3-Dimethyl-2-phenyl-diazaphospholidin-1.3.2 (**21**) wurde ohne Lösungsmittel vermessen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan.

Die Messungen bei 60 MHz wurden mit einem Spektrometer A 60 der Firma Varian aufgenommen. Die Untersuchungen bei 90 MHz und die Doppelresonanz-Experimente haben freundlicherweise die Herren Dr. TSCHOPP und KELLER von der Firma Spektrospin an deren Spektrometer HFX-3 durchgeführt. Dafür möchten wir an dieser Stelle herzlich danken.

²⁷ H. J. BESTMANN u. J. P. SNYDER, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3936 [1967].