

Konfigurationsstabilität und reduzierte ^1H -NMR-Verschiebungen (pseudo)tetraedrischer Nickel(II)-Bis-chelate von 1,3-Diiminen ¹⁾

Rudolf Knorr* und Alfons Weiß

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2

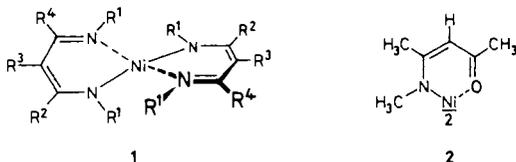
Eingegangen am 20. Oktober 1980

1,3-Diimine oder Vinamidine **8** werden durch schrittweise Kondensation von 1,3-Dioxo-Verbindungen mit Alkylaminen hergestellt. Zwei der mit Anilin gebildeten 3-Oxoamine **10** liefern beim Versuch der Zweitkondensation mit Anilin nur Chinolinderivate **12**. Die paramagnetischen, stets tetraedrischen Nickel(II)-Komplexe einiger der 1,3-Diimine (**9a–d**) zeigen im ^1H -NMR-Spektrum „reduzierte Verschiebungen“ zwischen +130 und –375 ppm. Für den chiralen Komplex **9d** wird die unerwartet hohe Enthalpiebarriere $\Delta G^\ddagger = 17.3$ kcal/mol der Enantiomerisierung gemessen.

Configurational Rigidity and Reduced ^1H NMR Shifts of Some (Pseudo)tetrahedral Nickel(II) Bis-chelates of 1,3-Diimines ¹⁾

The twofold condensation of 1,3-dioxo compounds with alkylamines affords 1,3-diimines. Two 3-oxoamines **10** analogously prepared from aniline are converted to quinolines **12** when a second condensation is attempted. ^1H NMR spectra of the paramagnetic, fully tetrahedral nickel(II) complexes of some of these 1,3-diimines (**9a–d**) yield „reduced shifts“ from +130 to –375 ppm. An unexpectedly high enthalpy barrier, $\Delta G^\ddagger = 17.3$ kcal/mol, against enantiomerisation is found for the chiral complex **9d**.

Tetraedrisch koordiniertes Nickel(II) besitzt zwei ungepaarte 3d-Elektronenspins und somit einen paramagnetischen Triplettgrundzustand. Es läßt sich deswegen in isotroper Lösung anhand seiner ungewöhnlich großen NMR-Verschiebungen leicht von planar koordiniertem Nickel(II) unterscheiden, welches infolge seiner abgesättigten Elektronenspins (Singulettgrundzustand) die normalen chemischen Verschiebungen diamagnetischer Substanzen aufweist.



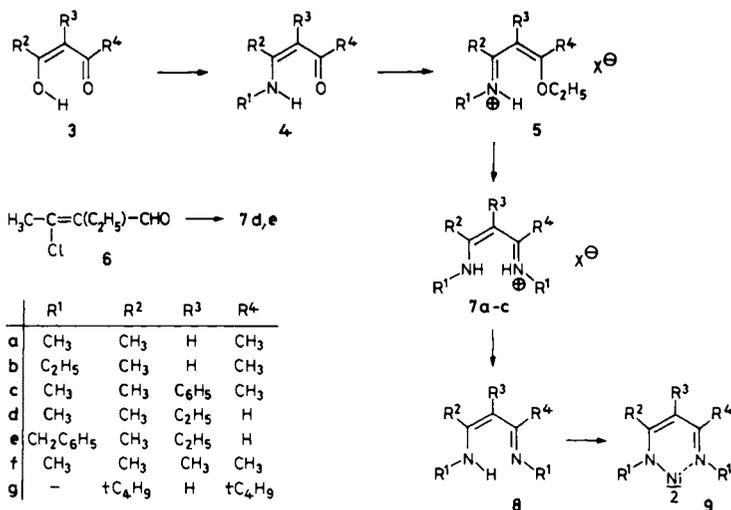
Bei Bis-chelaten des Typs **1** mit $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ konnten wir ^1H -NMR-spektroskopisch zeigen, daß der (pseudo)tetraedrische Charakter im gesamten untersuchten Temperaturbereich erhalten blieb ^{2a, b)}; auch für den kristallinen Zustand wurde diese Struktur inzwischen gesichert ^{2f, 3)}. Im Gegensatz zu **1** liegen andere Bis-chelate ^{4, 5)} (z. B. **2**) zweiwertiger paramagnetischer Zentralionen

häufig als Gleichgewichtsgemische der (pseudo)tetraedrischen und planaren Formen vor. In solchen Fällen war die Umwandlungsgeschwindigkeit beider Formen ineinander stets sehr rasch auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala^{2c,4,5}. Die Entdeckung^{2c} der konfigurativen Stabilität bei **1** mit unerwartet hoher Inversionsbarriere^{2b} war daher überraschend.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir Komplexe des Typs **1** und deren Liganden mit Alkylgruppen R^1 am Donorstickstoff. Versuche zur Synthese analoger neuer Liganden mit Phenylsubstituenten R^1 durch Anilin-Kondensation ergaben Chinoline. Die Messung der auf Raumtemperatur reduzierten $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen von **1** gestattet eine bequeme Überprüfung des paramagnetischen Charakters in Abhängigkeit von der Temperatur; als eindrucksvolle Illustration dient das Gleichgewichtsgemisch des bekannten^{6,7} Nickelkomplexes **2**.

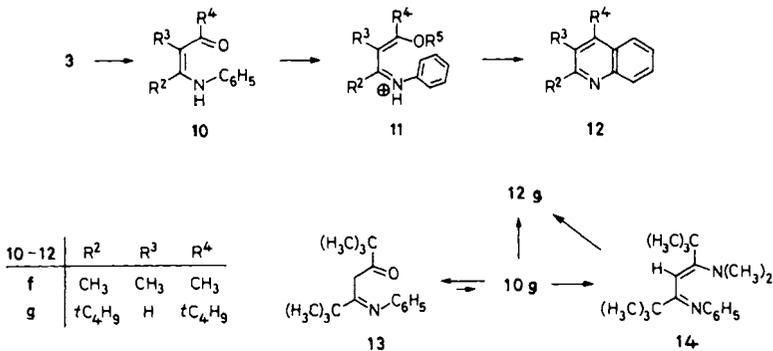
A. Synthesen

Die aus den 1,3-Diketonen **3a–c** leicht zugänglichen 3-Oxoamine **4** reagierten über **5**⁸ mit den Alkylaminen R^1NH_2 zu **7**; die Salze **7d** und **e** erhielten wir aus 2-Pentanon auf dem Weg^{9,10} über **6**. Die Behandlung von **7** mit wäßrigem Alkali lieferte die freien Basen **8a–e**, die wie **4** in der Enaminform vorlagen. Aus **8** oder **7** entstanden die sehr hydrolyseempfindlichen Komplexe **9a–d** mit Bis(tetraethylammonium)-tetrabromonickelat(II) und Natriummethylat⁸ oder Kalium-*tert*-butylat⁶. Zur Bestimmung des magnetischen Dipolmoments μ des gelösten **9a** bedienten wir uns der NMR-Methode von *Evans*¹¹) und korrigierten die gemessenen paramagnetischen Suszeptibilitäten um den aus Inkrementen¹²) für **9a** berechneten diamagnetischen Anteil. Zwischen -62°C und $+55^\circ\text{C}$ war $\mu = 3.2$ B. M. kaum temperaturabhängig (s. Exp. Teil).



Die analoge zweifache Kondensation von **3** mit aromatischen Aminen, beim Acetylaceton (**3a**) noch gangbar^{8,13,14}), versagte bereits mit **3f**. Das daraus leicht herstellbare „Monoanil“ **10f** nahm bei der Protonierung¹³), Alkylierung^{8,14}) oder mit Lewis-Säuren

kein Anilin auf, sondern cyclisierte über **11f** ($R^5 = \text{H}$, Alkyl oder Metallion) zu **12f**. Da diese schon von *Beyer*¹⁵⁾ und *Combes*¹⁶⁾ entdeckte Chinolinsynthese nur aus der für **11** angegebenen Konformation möglich ist, bildet das Dimedon noch ohne weiteres ein Dianil¹⁷⁾.



Auch bei nur zweifach substituierten 1,3-Diketonen kann die Dianil-Bildung durch sperrige Gruppen vereitelt werden. Das aus **3g** mit Anilin und katalytischen Mengen an Zinkchlorid erhältliche **10g** liegt zu ca. 80% als Monoanil **13** vor; die wie bei **10f** durchgeführten Versuche zur nochmaligen Kondensation mit Anilin brachten stets nur Chinolin **12g**. Das nach Literaturvorbild¹⁸⁾ hergestellte Enamin **14** verhielt sich genauso. **10f** und **g** zeigten keine der bei analogen Verbindungen gefundenen¹⁹⁾, langsamen IR-Veränderungen. Aus den 3-Oxoenaminen **4c**, **4f**^{19b)} und **10g** konnten wir keine kristallinen Nickel(II)-Komplexe erhalten.

B. Die reduzierten ¹H-NMR-Verschiebungen der Nickelkomplexe 9

Bei paramagnetischen Verbindungen findet man relativ gut aufgelöste Protonenresonanzspektren, wenn die Spinrelaxation der ungepaarten Elektronen genügend rasch erfolgt²⁰⁾. Die Kopplungskonstante a zwischen Protonenspins und Elektronenspins führt dann im statischen Magnetfeld H_0 nicht zu einer Kopplungsaufspaltung, sondern zu einer paramagnetisch induzierten Verschiebung $\Delta H/H_0 (= -\Delta\nu/\nu_0)$ der NMR-Resonanzabsorption²¹⁾. ΔH hängt von der Population der Zustände mit verschiedenen Komponenten des Elektronenspins ab und folgt über das Boltzmannsche Verteilungsgesetz im einfachsten Fall einer inversen Temperaturabhängigkeit²²⁾ (Curie-Verhalten).

Die Verschiebungswirkung ΔH_i oder $\Delta\nu_i$ des paramagnetischen Zentralions wird relativ zur Resonanzfrequenz der Protonensorte i in einer diamagnetischen Vergleichsverbindung definiert. Als Referenzmoleküle dienen gewöhnlich die freien Liganden der Komplexe; ihre chemischen Verschiebungen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit paramagnetisch induzierter Verschiebungen genügend gut mit denen der diamagnetischen, tetraedrischen Zinkkomplexe überein, wie beispielsweise für **4a** nachgewiesen⁷⁾. Am Beispiel **15** sei die von uns bevorzugte Bezeichnungweise der Protonensorten in den Positionen 1–5 des Chelatringes von **9d** veranschaulicht. In dieser der ESR-Spektroskopie entlehnten Nomenklatur²³⁾ bedeuten α_i das direkt an ein trigonales (sp^2)

Chelatatom i gebundene Proton, β_i und γ_i das um eine bzw. zwei Bindungen weiter entfernte.

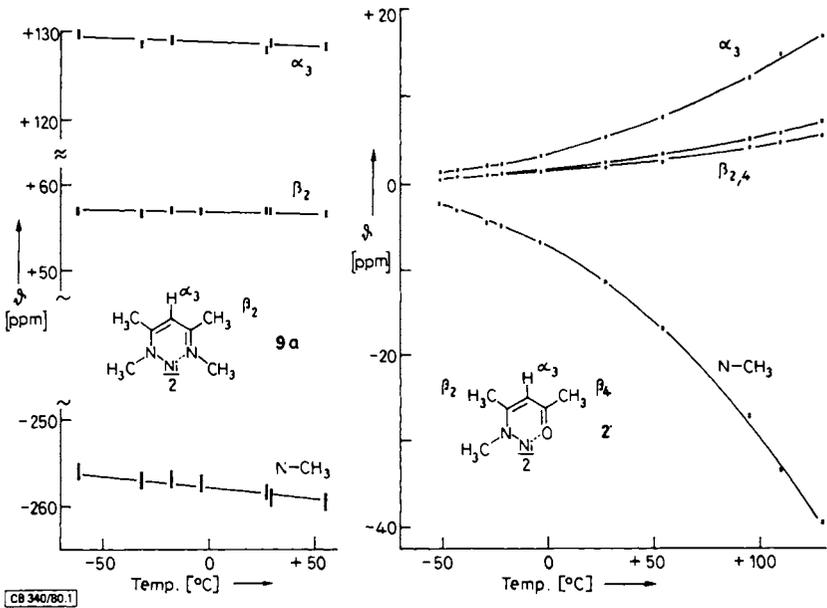


Abb. 1. Reduzierte $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen ϑ_i der Nickelkomplexe **9a** und **2** in $\text{Cl}_2\text{CD}-\text{CDCl}_2$ als Funktion der Temperatur

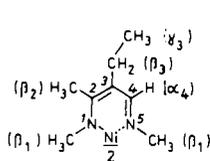
Anstelle der temperaturabhängigen Verschiebungen $\Delta H_i/H_0$ schlagen wir die in Gl. (1) definierten, von der Meßtemperatur T auf Raumtemperatur (298 K) *reduzierten Verschiebungen* ϑ_i vor^{2a}). Sie sind bei Gültigkeit des Curie-Gesetzes temperaturunabhängige Kennzahlen und ein einfaches Mittel zur rationellen spektroskopischen Charakterisierung paramagnetischer Komplexe. In der Abb. 1 erkennt man für **9a** aus den konstanten ϑ_i -Werten auf einen Blick nicht nur das Curie-Verhalten, sondern auch das Vorliegen der gleichen Struktur bei allen Meßtemperaturen. Im Gegensatz zu **9a** ist **2** ein Gleichgewichtsgemisch der tetraedrischen und planaren Formen; die reduzierten Verschiebungen von **2** nehmen daher mit steigender Temperatur (Abb. 1) stark zu und tendieren dabei zu den für **9a** gemessenen Werten. Auch **9c** zeigt Temperaturinvarianz nach Gl. (1), während bei **9b** ein stärkerer Temperaturgang der NCH_2 -Verschiebungen zu beobachten ist. Wir fanden, daß diese scheinbaren Abweichungen vom Curie-Verhalten mit Gl. (2) am besten erfaßt werden. Den zwischen den Celsius-temperaturen t_{\min} und t_{\max} geltenden Temperaturkoeffizienten d schreiben wir keine direkte theoretische Bedeutung zu, sondern benutzen sie lediglich im Exp. Teil zur rationellen Dokumentation der Meßwerte.

$$\vartheta_i = (\Delta H_i/H_0) (T/298 \text{ K}) \text{ [ppm]} \quad (1)$$

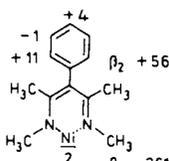
$$\vartheta_i(T) = \vartheta_i + d_{t_{\min}}^{\max} (T - 298 \text{ K}) \quad (2)$$

Die strukturelle Zuordnung der NMR-Signale ergab sich aus den relativen Intensitäten und durch Vergleich der reduzierten Verschiebungen der hier beschriebenen Komplexe. Die Unterscheidung von NCH_3 und $\beta_2\text{-CH}_3$ gelang durch Vergleich von **16** mit **17**; an die Stelle des einen der beiden Sechsprotonensignale von **9c** ist in **9b** eine Vierprotonenabsorption mit noch stärker negativer Verschiebung getreten.

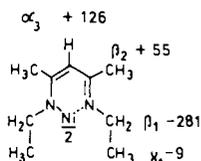
Bei **18** (**9d**) sind die reduzierten Verschiebungen eines β_3 -Wasserstoffs der Methylengruppe stark temperaturabhängig (Tab. 2 im Exp. Teil), was vermutlich durch Konformationseffekte^{2a)} erklärt werden kann. Das Curie-Verhalten des Komplexes geht aus den im Rahmen der Meßgenauigkeit konstanten ϑ_i -Werten aller übrigen Protonensorten hervor, einschließlich der neuen α_4 -Absorption mit der bemerkenswerten Verschiebung -370 ppm. Ab ca. $+90^\circ\text{C}$ zeigen die Spektren anstelle der getrennten Absorptionen der β_3 -Methylenprotonen ein gemeinsames Zweiprotonensignal; die Auswertung der Koaleszenzphänomene²⁴⁾ ergab die freie Aktivierungsenthalpie 17.3 kcal/mol und eine negative Aktivierungsentropie. Die in **18** (**9d**) natürlich verschiedenen Verschiebungen der beiden NCH_3 -Gruppen und des β_2 -Methyls (Intensitätsverhältnis 3:3:3) kommen denen von **9a** sehr nahe.



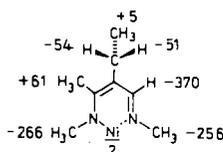
15 (9d)



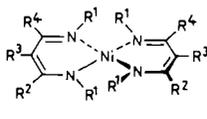
16 (9c)



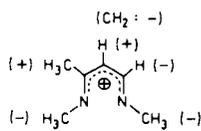
17 (9b)



18 (9d)



19 (5)



20

C. Diskussion

Bis-chelate wie **2** oder **9** können keine tetraedrische, sondern nur eine pseudo-tetraedrische Anordnung der Koordinationszentren am Nickel aufweisen. Für **9a** und **b** ist dies durch die Elektronenspektren, Molmassenbestimmungen und magnetischen Dipolmomente bei Raumtemperatur⁸⁾ gesichert. Am Beispiel **9a** bestätigten wir die Temperaturkonstanz des Dipolmoments; hierzu muß der untersuchte, analytisch reine Komplex ausreichend hohe Löslichkeit und thermische Stabilität besitzen. Viel bequemer läßt sich das Kriterium der reduzierten Verschiebungen anwenden, da die beispielsweise für **9a** in Abb. 1 gezeigte Temperaturinvarianz selbst bei nur teilweise gelösten oder weitgehend zersetzten Proben die Überprüfung des Curie-Verhaltens und der hier (pseudo)tetraedrischen Struktur gestattet. Sogar bei nichtkristallinen Rohprodukten läßt sich das Verfahren noch anwenden, da die NMR-Signale meist außerhalb des normalen Spektralbereichs liegen.

Für die Gleichgewichtskonstanten der planaren und (pseudo)tetraedrischen Isomeren des Komplexstyps **2** ist die Größe der Stickstoffsubstituenten entscheidend⁵⁾. Unser Versuch, den Einfluß der Substituenten am Kohlenstoffgerüst zu studieren, scheiterte an der nicht gelungenen Darstellung der Komplexe höhersubstituierter 3-Oxoenamine **4**. Da die sehr empfindlichen Nickelkomplexe des 3-(Alkylaminomethylen)camphers²⁵⁾ nicht vollständig (pseudo)tetraedrisch sind, ist ein eingehender Vergleich mit **2** oder **9** nicht möglich.

Auch beim Komplexstyp **9** ist die Substituentengröße vermutlich ein mitbestimmender Faktor; denn die am Stickstoff unsubstituierte Verbindung **9a** (NH statt NCH₃) liegt nur als planares Isomeres vor⁸⁾. Schon für **9a** ist keine planare Form mehr nachweisbar; die sich daraus ergebende Frage nach der Energieschwelle der Isomerisierung konnten wir mit dem ebenfalls stets (pseudo)tetraedrischen Komplex **9d** beantworten. Mit unsymmetrisch substituiertem Chelatring ist eine Spiro-Verbindung wie **9d** chiral; in **19** ist das *S*-Enantiomere von *R*-**1** mit Benennung auf Grund zentraler Chiralität²⁶⁾ dargestellt. Wegen der C₂-Symmetrie besitzen die Substituenten R¹ in beiden Chelatringen gleiche chemische Verschiebungen; bei **9d** sind die Methylprotonen innerhalb eines jeden R³-Substituenten diastereotop und zeigen bei genügend langsamer *R/S*-Umwandlung separate NMR-Signale. Ohne feststellbare Solvensabhängigkeit werden diese CH₂-Protonen oberhalb der Koaleszenztemperatur + 85 °C durch wechselseitigen Austausch ihrer Umgebungen effektiv isochron, was wir auf eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Enantiomerisierung durch 180°-Rotation über die planare Form als nicht nachweisbare Zwischenstufe zurückführen. Da aber auch andere Mechanismen der Enantiomerisierung denkbar sind, stellt die gefundene freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^* = 17.3$ kcal/mol strenggenommen bloß einen unteren Grenzwert der Schwelle zum Übergang in die planare Form dar. Die im Exp. Teil angegebene Aktivierungsenthalpie und -entropie ist infolge der problematischen Auswertung der Linienbreiten weniger zuverlässig.

Über die Enthalpieschwellen bei ähnlichen Nickelkomplexen haben wir bereits kurz berichtet^{2c, g)}. Auch bei einem mit **9b** verwandten Kobaltkomplex²⁷⁾ lassen die angegebenen, nicht zugeordneten NMR-Absorptionen auf diastereotope Signalaufspaltung und somit konfigurative Stabilität schließen.

Die reduzierten Verschiebungen ϑ_i werden bei Hochfeldverschiebung relativ zum Liganden positiv gerechnet, wie auch für ΔH_i üblich. Sie wären bei Gültigkeit des Curie-Gesetzes proportional zu den Kopplungskonstanten $-a_i$, wenn ΔH_i allein auf den Fermi-Kontaktmechanismus zurückginge. Dies ist jedoch für **9** noch nicht sichergestellt und trifft auch bei vielen anderen Metallkomplexen nicht zu, wenn mögliche Nullfeldaufspaltungen²⁸⁾ und magnetische Anisotropien²²⁾ ein komplizierteres Zusammenspiel der Verschiebungsmechanismen bewirken. Gleichgewichtseffekte wie bei **2** kommen allerdings als Störfaktor bei **9** nicht in Frage. Zur Orientierung über die mit dem Kontaktmechanismus zu erwartenden Verschiebungen können die für den Chelatring als π -Kationradikal berechneten Elektronenspindichten²⁹⁾ dienen; in **20** sind die Vorzeichen der daraus resultierenden NMR-Verschiebungen notiert, wobei der übliche Vorzeichenwechsel beim Ersatz von Wasserstoff durch Methyl in gleicher Position berücksichtigt wurde. Der Vergleich mit den experimentell gefundenen Verschiebungen in **16** – **18** lehrt, daß die Vorzeichen stets mit **20** übereinstimmen; die von der Vorhersage²⁹⁾ stark abweichenden Verschiebungsbeträge zeigen jedoch, daß dieses theoretische Modell zu stark vereinfacht ist. Daher sind weitere Untersuchungen zur Interpretation der ϑ_i -Werte und insbesondere der bei **9b** temperaturabhängigen reduzierten NCH₂-Verschiebungen erforderlich, zumal diese beim *N*-Benzyl-Analogen^{29b)} von **9b** in ganz anderer Größenordnung gefunden wurden (~ 8.3 ppm).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung dieser Studien, der Stiftung Volkswagenwerk für ein Kernresonanzspektrometer HA-60-IL.

Experimenteller Teil

Magnetisches Dipolmoment: Als Massensuszeptibilität des Lösungsmittels¹¹⁾ 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde -0.000535 eingesetzt³⁰⁾ und die sich daraus ergebende Molsuszeptibilität des Komplexes um den diamagnetischen Anteil korrigiert¹²⁾. Die Auswertung nach Curie-Weiß lieferte das Dipolmoment μ , während μ_{eff} unter Annahme des Curie-Gesetzes berechnet wurde.

Meßgeräte: IR-Gitterspektrograph Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer; IR-Prismengerät IR III der Fa. Leitz; Spektralphotometer RPQ 20 und DMR 10 der Fa. C. Zeiss; NMR-Spektrometer A-60 und HA-60-IL (14100 Gauß) der Fa. Varian; Dampfdruckosmometer Mechrolab 301 A. – Das HA-60-IL-Spektrometer war mit dem Kleinrechner 620i gekoppelt, der die Registrierung über einen Bereich von ca. 150 ppm ohne den sonst zeitraubenden Wechsel des Aufnahmebereichs steuern kann. Zur lösungsinternen Stabilisierung (HA-Technik) wurde entsprechend dem jeweiligen Problem das Protonensignal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan oder Tetramethylsilan verwendet; manchmal waren die Resonanzlinien von Methylenchlorid, Benzol, Aceton oder Mesitylen vorteilhafter. Störende Phasenverschiebungen, die im Frequenzweep-Verfahren bei großen chemischen Verschiebungen auftreten, konnten durch Verwendung eines externen Oszillators mit 6000 Hz anstelle des eingebauten 2500-Hz-Oszillators wesentlich reduziert werden. Die verbleibenden Änderungen des Phasenwinkels ließen sich dann bequem korrigieren. Das Gerät HA-60-IL konnte bei der Messung großer Verschiebungen auch ohne interne Stabilisierung betrieben werden (HR-Technik), weil das Magnetfeld genügend konstant blieb und die Eichung der Spektren mit 2500-Hz- oder 5000-Hz-Seitenbanden hinreichend genau war. Dieses Verfahren gestattete die Registrierung der weit verschobenen α_4 -Signale, deren hohe Linienbreite (ca. 20 ppm) eine starke Erhöhung der Senderleistung erforderlich machte. – Zur Temperaturkontrolle vgl. Lit.²⁴⁾.

Lösungsmittel: [1,2-D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan der Fa. E. Merck wurde ohne Reinigung eingesetzt. Ethanol wurde mit der Phthalestermethode, Essigsäure-ethylester, Benzol, Hexan und etherische Solventien über eine Säule mit bas. Aluminiumoxid (Woelm, Akt. I) entwässert.

Bis(N-methyl-4-oxo-2-penten-2-aminato-N,O)nickel(II) (2): Nach Literaturvorschrift aus **4a**^{31,32)} (¹H-NMR Lit.³³⁾ erhalten mit Schmp. 122–123 °C (Zers., aus Hexan; Lit.^{6b)} 125 °C). – IR (KBr): 2980, 2944, 2906 (CH); 1588, 1509, 1392, 753 cm⁻¹. – UV (CCl₄): λ_{max} (lg ϵ) = 308 (4.41), 352 (sh 3.39), 371 nm (sh 3.32). – Die ¹H-NMR-Verschiebungen (Tab. 1) des analytisch reinen Komplexes stimmen nicht gut mit den für 30 °C publizierten⁷⁾ überein; vgl. Abb. 1.

Bis(N-methyl-4-methylimino-2-penten-2-aminato-N,N')nickel(II) (9a): Analytisch rein aus **5a** (X = BF₄)⁸⁾ über **8a** (¹H-NMR Lit.⁸⁾) mit Schmp. 167–170 °C (aus Ethanol/Essigester (2:1); Lit.⁸⁾ 165–166 °C). – IR (KBr): 2980, 2900, 2855, 2818 (CH); 1550, 1472, 1428, 1378, 1371, 1360, 726 cm⁻¹. – Reduzierte ¹H-NMR-Verschiebungen in (Cl₂CD)₂: $\vartheta(d_{\text{H}}^{+55}) = +128.0$ (–0.010, α_3 -H), +56.5 (0.005, 2 β_2 -CH₃), –258.5, (–0.025, 2 NCH₃); vgl. Abb. 1. – Magnetisches Dipolmoment¹¹⁾ in (Cl₂CD)₂ (Temp. °C): $\mu_{\text{eff}} = 3.42$ (–62), 3.37 (–32), 3.33 (–18), 3.33 (+29.5), 3.25 B. M. (+55; Lit.⁸⁾ 3.08 in CH₂Cl₂ mit diamagnetischer Korrektur¹²⁾ der Molsuszeptibilität -0.000191 . Mit der Weiß-Konstante $\Theta = 23$ (± 15) K ergab sich als bester Wert $\mu = 3.17$ B. M.

N-Ethyl-4-ethylimino-2-penten-2-amin (8b): Aus **4b**³⁴⁾ über **7b** (X = BF₄) erhalten, Schmp. 29–30 °C (Lit.⁸⁾ 30–31 °C). – IR (KBr): 3200, 3058 (NH); 2964, 2920, 2866 (CH); 1628, 1570, 1468, 1298 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 314 nm (4.22). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 10.6$

Tab. 1. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen ϑ_i des Nickelkomplexes **2** in $\text{Cl}_2\text{CD} - \text{CDCl}_2$

Signal	Temperatur [°C]										
	-51.0	-43.0	-29.0	-22.0	-3.5	+27.0	+54.0	+95.0	+109.5	+129.0	
$\beta_3\text{-H}$	ν	+197	+170	+134	+127	+82	-23	-122	-289	-390	-457
	ϑ	+1.2	+1.6	+2.2	+2.3	+3.2	+5.3	+7.6	+12.0	+14.6	+16.8
$\beta_2\text{-CH}_3$	ν	+70	+60	+51	+48	+35	0	-28	-80	-108	-126
	ϑ	+0.5	+0.7	+0.8	+0.9	+1.2	+1.9	+2.6	+4.0	+4.7	+5.4
$\beta_2\text{-CH}_3$	ν	+70	+60	+43	+40	+23	-23	-63	-136	-178	-205
	ϑ	+0.5	+0.7	+1.0	+1.0	+1.4	+2.3	+3.2	+5.1	6.2	+7.1
$N\text{-CH}_3$	ν	+359	+423	+502	+521	+619	+862	+1104	+1502	+1754	+1936
	ϑ	-2.3	-3.2	-4.5	-4.9	-6.7	-11.5	-17.0	-27.3	-33.6	-39.6

Tab. 2. Resonanzabsorptionen ν (in Hz gegen TMS) und reduzierte Verschiebungen ϑ_i der diastereotopen β_3 -Methylenprotonen des Nickelkomplexes **9d** in DCCl_3 und Mesitylen

Signal	Temperatur [°C]										
	-50.5	-30.0	-14.0	-11.0	-8.5	+26.0 ^{a)}	+27.0	+39.5	+46.8	+70.7	
$\beta_3\text{-CH}$	ν	+3934	+3685	+3534	+3513	+3480	+3180	+3164	+3084	+3017	+2868
	ϑ	-47.5	-48.4	-49.5	-49.7	-49.7	-51.1	-51.1	51.8	-51.9	-52.9
$\beta_3\text{-CH}$	ν	+4404	+4036	+3820	+3796	+3757	+3305	+3358	+3247	+3179	+2975
	ϑ	-53.3	-53.2	-53.6	-53.9	-53.8	-53.2	-54.4	-54.7	-54.7	-54.8
Signal	Temperatur [°C]										
	+91.2	+102.5 ^{a)}	+103.8 ^{a)}	+109.7 ^{a)}	+125.0 ^{a)}	+135.0 ^{a)}	+145.0 ^{a)}				
$\beta_3\text{-CH}_2$	ν	+2781	+2706	+2694	+2655	+2578	+2536	+2486			
	ϑ	-54.2	-54.4	-54.3	-54.3	-54.8	-55.2	-55.4			

a) In Mesitylen.

(breites s, NH), 4.15 (s, CH), 3.13 (q, $^3J = 7$ Hz, 2 NCH₂), 1.72 (s, 2 CH₃), 1.15 (t, $^3J = 7$ Hz, 2 CH₃).

Bis(N-ethyl-4-ethylimino-2-penten-2-aminato-N,N')nickel(II) (**9b**): Ausb. 90%, Schmp. 64–65°C (Lit.⁸) 65–66°C) aus Ethanol/Essigester (1:1). – IR (KBr): 2960, 2921, 2862 (CH); 1545, 1408, 1328 cm⁻¹. UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 314 (3.91), 343 (3.80), 422 (2.99), 447 nm (sh 2.96). – Reduzierte ¹H-NMR-Verschiebungen in DCCl₃: $\vartheta(d_{63}^{+68}) = +126.3$ (–0.025, α_3 -H), +55.2 (–0.012, β_2 -CH₃), –9.3 (+0.010, Ethyl-CH₃), –281.0 (+0.075, Ethyl-CH₂).

4-Methylamino-3-phenyl-3-penten-2-on (**4c**): Bei der Umsetzung von 3-Phenylacetylaceton³⁵ (**3c**) mit wäßriger Methylaminlösung bildeten sich durch Umacetylierung *N*-Methylacetamid und Phenylaceton. Man gab daher zur gerührten Lösung von 50.0 g **3c** und 60.0 g Methylammoniumchlorid in 250 ml Ethanol während 2 h portionsweise 180 g Kaliumcarbonat, rührte weitere 15 h und engte im Rotationsverdampfer ein. Aus dem Rückstand ließ sich **4c** mit Ether extrahieren. Ausb. 78%, Sdp. 88°C/0.4 Torr oder 155–166°C/12 Torr; aus Hexan kamen farblose Nadeln mit Schmp. 98–99°C. – IR (KBr): 3125 (breites NH); 3066, 3053, 3018, 2952 (CH); 1597, 1558, 1270, 1067, 699 cm⁻¹. – UV: In CCl₄ λ_{\max} (lg ϵ) = 324 (4.13), in Dioxan 320 nm (4.15). – ¹H-NMR (DCCl₃): $\delta = 11.8$ (breites d, 3J ca. 5 Hz, NH), 7.2 (m, C₆H₅), 2.95 (d, $^3J = 5$ Hz, NCH₃), 1.80 und 1.68 (2 s, 2 CH₃, in CCl₄ zusammenfallend).

C₁₂H₁₅NO (189.3) Ber. C 76.15 H 7.99 N 7.40 Gef. C 76.37 H 7.82 N 7.20

N-Methyl-4-methylimino-3-phenyl-2-penten-2-amin (**8c**): Nach Lit.⁸) tropfte man zu 11.6 g **4c** in 18 ml absol. Methylenchlorid unter Stickstoff die Lösung von 12.2 g Triethylxonium-tetrafluorborat³⁶) in 45 ml des gleichen Lösungsmittels und rührte noch 90 min. Beim anschließenden Eintropfen von 18.8 ml (81 mmol) ethanolischer Methylaminlösung fiel anfangs ein farbloser Niederschlag aus, der sich wieder auflöste. Nach 30 min wurde i. Vak. eingengt und durch Digerieren mit CCl₄ das kristalline **7c** (X = BF₄) erhalten; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.2$ (mc, C₆H₅), 6.6 (breit, 2 NH), 3.00 (s, 2 NCH₃), 2.23 (s, 2 CCH₃).

Der in 50 ml Methylenchlorid gelöste und filtrierte Eindampfrückstand wurde mit verd. Natronlauge extrahiert, neutral gewaschen und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat aus Ethanol bei –20°C umkristallisiert. Ausb. an **8c** 78% (bez. auf **4c**); gelbliche Kristalle mit Schmp. 51–52°C. – IR (KBr): 2900 (breit), 2848 (CH); 1608, 1543, 1269, 702 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 326 nm (4.11). – ¹H-NMR (CCl₄ oder DCCl₃): $\delta = 11.4$ (breites s, NH), 7.0 (mc, C₆H₅), 2.95 (s, 2 NCH₃), 1.53 (s, 2 CCH₃).

C₁₃H₁₈N₂ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85 Gef. C 77.36 H 9.10 N 13.90

Bis(N-methyl-4-methylimino-3-phenyl-2-penten-2-aminato-N,N')nickel(II) (**9c**): Der sehr hydrolyse-labile Komplex wurde mit der empfohlenen Methode⁶) unter Stickstoff hergestellt (90 min Rühren bei 70°C). Mit 56% Ausb. erhielt man die dunkelroten Kristalle **9c**, die aus Ethanol/Essigester (2:1) mit Schmp. 173–175°C (Zers.) anfielen. – IR (KBr): 2954, 2890, 2854, 2794 (CH); 1532, 1346, 704, 698 cm⁻¹. – Reduzierte ¹H-NMR-Verschiebungen in DCCl₃: $\vartheta(d_{61}^{+72}) = +55.7$ (–0.013, 2 β_2 -CH₃), +11.0 (–0.009, 2 *o*-H), +4.0 (–0.004, *t* mit 3J ca. 6 Hz, *p*-H), –0.9 (–0.001, 2 *m*-H), –260.6 (+0.005, 2 NCH₃).

C₂₆H₃₄N₄Ni (461.3) Ber. C 67.70 H 7.43 N 12.15 Gef. C 67.07 H 7.34 N 12.18

3-Chlor-2-ethyl-2-butenal (**6**): Aus 2-Pentanon wurden mit dem Vilsmeier-Reagens^{10,37}) 32% **6** hergestellt; NMR-Zuordnung der *E*- und *Z*-Isomeren (30:70) nach Literaturanalogie¹⁰). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 10.03$ und 9.87 (2 s, *Z*- und *E*-Formyl), 2.58 und 2.38 (2 s, *E*- und *Z*-CH₃), 2.43 und 2.28 (2 halbverdeckte q, CH₂), 0.95 (t, $^3J = 7$ Hz, Ethyl-CH₃).

3-Ethyl-N-methyl-4-methylimino-2-buten-2-amin (**8d**): Nach Lit.¹⁰) gewann man aus **6** das **7d**-Hydrochlorid (X = Cl) mit 64% Ausb.; aus Chloroform durch Fällen mit Aceton farblose Platt-

chen mit Schmp. 173–175°C. Das Salz wurde nicht völlig rein erhalten; die mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid freigesetzte Base **8d** destillierte bei 110–120°C/12 Torr als rotbraunes Öl, Ausb. 82%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 10.1 (flaches NH), 7.38 (nicht aufgelöstes q, 4H), 3.16 (verbreitertes s, 2-NCH₃), 2.90 (s, 4-NCH₃), 2.10 (q, ³J = 7 Hz, CH₂), 1.90 (s, CH₃), 0.95 (t, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃).

*Bis(3-ethyl-N-methyl-4-methylimino-2-buten-2-aminato-N,N')*nickel(II) (**9d**): Der sehr zersetzliche Komplex wurde aus dem vorstehenden **7d** (X = Cl) mit 2.5 Äquivv. Natriumethylat in absol. Ethanol hergestellt (48 h Raumtemp.). Man engte unter Stickstoff im Rotationsverdampfer ein, extrahierte dreimal mit absol. Benzol i. Vak. ab. Nach Lösen in siedendem absol. Ethanol (0.2 min unter Stickstoff) kristallisierten 17% rubinrote Nadeln **9d** mit Reinschmp. 100–103°C. – IR (KBr): 2953, 2880 (CH); 1580, 1468, 1340 cm⁻¹. – UV (CCl₄): λ_{max} (lg ε) = 590 (sh 1.84), 477 (2.56), 348 (sh 3.45), 322 nm (3.56), leichte Zersetzung. – Reduzierte ¹H-NMR-Verschiebungen in DCCl₃ oder Mesitylen: $\delta(\nu_{50}^{+145}) = +61.3$ (–0.009, β₂-CH₃), +4.5 (–0.003, γ₃-CH₃), –256.4 (+0.018, NCH₃), –265.6 (+0.012, NCH₃), –370.0 (–0.060, α₄-H); β₃-CH₂ s. Tab. 2.

C₁₆H₃₀N₄Ni (337.1) Ber. C 57.00 H 8.97 N 16.62 Gef. C 57.04 H 9.05 N 16.41

Topomerisierungsgeschwindigkeit von 9d: Die breiten NMR-Singulets der beiden diastereotopen CH₂-Protonen koaleszierten bei +85°C. Der zur Berechnung²⁴⁾ der Geschwindigkeitskonstanten benötigte Frequenzabstand (Δν = 110 Hz) wurde durch Extrapolation der Resonanzfrequenzen aus Messung bei tieferen Temperaturen ermittelt (vgl. Tab. 2). Über $k = 244 \text{ s}^{-1}$ ergab sich ΔG[‡] = 17.3 kcal/mol bei der Koaleszenztemperatur.

Bei der Linienformanalyse durch Computersimulation²⁴⁾ zwischen +65 und +92°C wurden die nicht aufgelösten Kopplungsaufspaltungen der CH₂-Protonen untereinander und mit dem Methylnachbarn berücksichtigt, indem man als Halbwertsbreite der Signale 30 Hz annahm. Trotz der guten Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Linienformen blieb die Auswertung der Temperaturabhängigkeit wenig genau, weil Konkurrenzmechanismen der Linienverbreiterung nicht sicher zu beurteilen waren. An Lösungen in Deuteriochloroform oder Mesitylen bestimmte man ΔH[‡] = 6 (±2) kcal/mol und ΔS[‡] = –30 (±10) cal K⁻¹ mol⁻¹.

N-Benzyl-4-benzylimino-3-ethyl-2-buten-2-amin (8e): Die Umsetzung von **6** mit Benzylamin ergab¹⁰⁾ 21% grobe, schwach gelbe Kristalle **7e** (X = Cl) mit Schmp. 214–217°C (Ethanol). – IR (KBr): 3155 (breites NH); 2950, 2908 (CH); 1630, 1560 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 328 nm (4.74).

[C₂₀H₂₅N₂]Cl (328.9) Ber. C 73.04 H 7.66 N 8.52 Gef. C 72.82 H 7.67 N 8.25

Die mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid freigesetzte Base **8e** lieferte keinen kristallinen Nickelkomplex. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 10.5 (flaches NH), 7.55 (nicht aufgelöstes m, 4H), 7.10 (s, 2 C₆H₅), 4.47 (verbreitertes s, 2-NCH₂), 4.38 (s, 4-NCH₂), 2.17 (q, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃), 2.88 (s, CH₃), 0.99 (t, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃).

3-Methyl-4-phenylamino-3-penten-2-on (10f): Die aus **3f**³⁸⁾ (35% Enolform) nach Lit.³⁹⁾ hergestellte, zitronengelbe Flüssigkeit zeigte in CCl₄, CHCl₃ oder Reinsubstanz übereinstimmende IR-Spektren, die sich während 24 h nicht änderten: 1592, 1555, 1262, 970 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 342 nm (4.21). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 13.34 (breites NH), 7.08 (mc, C₆H₅), 2.08, 1.93 und 1.85 (3 s, 3 CH₃).

2,3,4-Trimethylcholinol (12f): Nach 24stdg. Rühren von **10f** mit Dimethylsulfat in Benzol¹⁴⁾ bei 45°C war ein braunes Öl ausgefallen. Mit verd. Kalilauge und Methylenchlorid gewann man daraus 24% farbloses **12f** mit Schmp. 94.5–95.5°C (Hexan; Lit.³⁹⁾ 92°C, Lit.¹⁶⁾ 65°C). – UV (CCl₄ oder Dioxan): Längstwellige Absorption bei 319 nm (lg ε = 3.60) mit Feinstruktur ca. 1350

cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.83$ und 7.40 (2 mc, je 2 arom. H), 2.60 , 2.48 und 2.30 (3 s, 3 CH_3).

Das Monoanil **10f** reagierte mit Anilin und Aniliniumchlorid in siedendem Ethanol oder Benzol zu **12f** neben Acetanilid.

2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (3g): Die besten Ausbeuten (73%) erzielten wir bei 3stdg. Erhitzen von Pivalinsäure-phenylester mit 1.5 Äquivv. Pinacolon und 2.2 Äquivv. Natriumamid in siedendem Benzol mit anschließender Reinigung über den Kupferkomplex⁴⁰. **3g** siedete bei $84^\circ\text{C}/14$ Torr (Lit.⁴⁰) $96-97^\circ\text{C}/20$ Torr, Lit.⁴¹) $100-102^\circ\text{C}/36$ Torr).

2,2,6,6-Tetramethyl-5-phenylimino-3-heptanon (13) bzw. **2,2,6,6-Tetramethyl-5-phenylamino-4-hepten-3-on (10g)**: Die Lösung von **3g** in drei bis vier Moläquivv. Anilin wurde mit 30 mg Zinkchlorid-Anilinkomplex unter Stickstoff 26 h auf $230-240^\circ\text{C}$ erhitzt. Die fraktionierende Destillation lieferte 71–76% reines **10g** in farblosen, verfilzten Nadelchen mit Schmp. 64°C . – IR (KBr): 3075, 2970, 2867 (CH); 1701 (CO); 1659, 1640 (CN); 1591, 1474, 1362, 1310, 1058, 770, 692 cm^{-1} . – IR (CCl_4 oder CHCl_3): 1711 (CO), 1653 (CN), keine Änderung nach 24 h. – UV (CCl_4): λ_{max} (lg ϵ) = 310 nm (3.66). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 13.4$ (bei -40°C , 20% NH), 7.07 und 6.43 (2 mc, 3 bzw. 2 arom. H), 5.47 (s, 20% olefin. H), 3.37 (s, ca. 80% CH_2), 1.17 und 0.87 (2 s, 2 *tert*- C_4H_9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$ (259.4) Ber. C 78.72 H 9.71 N 5.40 Gef. C 78.46 H 9.59 N 5.64

2,4-Di-*tert*-butylchinolin (12g): Nach 16stdg. Erhitzen von **13** mit einem Tropfen konz. Salzsäure in Anilin auf $210-220^\circ\text{C}$ isolierte man über die Säurephase 64% rohes **12g**, das durch Chromatographie an bas. Aluminiumoxid (Akt. I) mit Cyclohexan gereinigt wurde und dann als viskose, schwach gelbe Flüssigkeit bei $125-130^\circ\text{C}/0.001$ Torr siedete. – IR (Film): 3103, 3063, 2962, 2875 (CH); 1597, 1588, 1364, 763 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 315 (3.46), 302 (3.51), 273 nm (3.73). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 8.15$ (mc, 2 arom. H), 7.48 (mc, 2 arom. H), 7.42 (s, 3-H), 1.62 und 1.47 (konzentrationsabhängig, 2 s, 2 *tert*- C_4H_9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$ (241.4) Ber. C 84.59 H 9.61 N 5.80

Gef. C 84.13 H 9.52 N 5.85 Molmasse 244 (osmometr. in Aceton)

Mit größeren Mengen des Zinkchlorid-Anilinkomplexes statt Salzsäure oder in siedendem Benzol (4 h) mit Titanetrachlorid trat die gleiche Cyclisierung zu **12g** ein. In Benzol gelöstes **13** reagierte mit Dimethylsulfat¹⁴ bei 70°C (2 h) nicht. Die mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat³⁶ hergestellte Lösung von **11g** ($\text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$) lieferte mit überschüssigem Anilin bei schwachem Erwärmen das Edukt **10g** neben *N*-Ethylanilin, bei $160-190^\circ\text{C}$ aber wieder **12g**.

Das unten beschriebene **14** reagierte mit drei Äquivv. Anilin bei 140°C nicht, mit zusätzlichen zwei Äquivv. Aniliniumchlorid in siedendem Benzol (5 h) zum Chinolin **12g**.

***N*-(1-*tert*-Butyl-3-dimethylamino-4,4-dimethyl-2-penten-1-yliden)anilin (14)**: Beim 20stdg. Rückflußkochen von **13** mit 1.1 Äquivv. Tetrakis(dimethylamino)titan (Sdp. $61-62^\circ\text{C}/0.07$ Torr, Lit.⁴²) $50^\circ\text{C}/0.05$ Torr) in Benzol entwich Dimethylamin. Man goß in wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung, filtrierte und destillierte die über Natriumsulfat getrockneten Etherauszüge bei $85-90^\circ\text{C}/0.001$ Torr: 71% Ausb. an zähem, gelbem Öl **14**. – IR (Film): 2960, 2862 (CH); 1611, 1590, 1474, 1358, 1080, 752, 692 cm^{-1} . – UV (CCl_4): λ_{max} (lg ϵ) = 312 nm (3.60, sehr breit). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.9$ (breites m, C_6H_5), 5.03 (s, 2-H), 2.12 (s, 2 NCH_3), 1.22 und 1.05 (2 s, 2 *tert*- C_4H_9).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (286.5) Ber. C 79.66 H 10.56 N 9.78 Gef. C 79.79 H 10.55 N 9.74

- 1) Paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebungen, VIII; als Teile I – VII gelten Lit.^{2a–g)}
- 2) ^{2a)} R. Knorr, H. Polzer und E. Bischler, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 643 (1975). – ^{2b)} R. Knorr, A. Weiß, H. Polzer und E. Bischler, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 644 (1975). – ^{2c)} R. Knorr, A. Weiß, H. Polzer und E. Ráppele, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 650 (1977). – ^{2d)} R. Knorr, A. Weiß und H. Polzer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 459. – ^{2e)} R. Knorr und A. Weiß, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 173, 392. – ^{2f)} W. S. Sheldrick, R. Knorr und H. Polzer, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 739 (1979). – ^{2g)} R. Knorr und F. Ruf, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5424 (1979).
- 3) P. C. Healy, M. R. Bendall, D. M. Doddrell, B. W. Skelton und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **32**, 727 (1979).
- 4) G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks jr. und R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York und London 1973.
- 5) R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.* **2**, 307 (1969), dort S. 311, 312; R. H. Holm in L. M. Jackman und F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 317, Academic Press, New York 1975; R. H. Holm und M. J. O'Connor, *Progr. Inorg. Chem.* **14**, 241 (1971); R. H. Holm, G. W. Everett und A. Chakravorty, ebenda **7**, 83 (1966).
- 6) ^{6a)} G. W. Everett und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2442 (1966). – ^{6b)} **87**, 2117 (1965).
- 7) D. H. Gerlach und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3457 (1969).
- 8) S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **46**, 1903 (1968).
- 9) J. M. F. Gagan und D. Lloyd, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2488.
- 10) J. M. F. Gagan, A. G. Lane und D. Lloyd, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2484, und dort zitierte Lit.
- 11) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- 12) B. N. Figgis und J. Lewis, in J. Lewis und R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*, S. 400, 403, Interscience, New York 1960.
- 13) G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 137 (1923).
- 14) H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang und K. A. Hirsch, *Chem. Ber.* **101**, 4036 (1968).
- 15) C. Beyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 1767 (1887).
- 16) A. Combes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [2] **49**, 89 (1888); *C. R. Acad. Sci.* **106**, 142 (1888).
- 17) P. Haas, *J. Chem. Soc.* **89**, 187 (1906).
- 18) H. Weingarten und M. G. Miles, *J. Org. Chem.* **33**, 1506 (1968).
- 19) ^{19a)} J. Dabrowski und U. Dabrowska, *Chem. Ber.* **101**, 2365, 3392 (1968). – ^{19b)} J. Dabrowski und K. Kamińska-Trela, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2826 (1976).
- 20) T. J. Swift, *The Paramagnetic Linewidth*, S. 53 in Lit.⁴⁾
- 21) R. S. Milner und L. Pratt, *Discuss. Faraday Soc.* **34**, 88 (1962); T. H. Brown, D. H. Anderson und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **33**, 720 (1960).
- 22) J. P. Jesson, *The Paramagnetic Shift*, S. 1 in Lit.⁴⁾
- 23) F. W. King, *Chem. Rev.* **76**, 157 (1976).
- 24) Methodik und Literaturzitate bei R. Knorr und A. Schnegg, *Chem. Ber.* **112**, 3515 (1979).
- 25) C. R. Powers und G. W. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3468 (1969).
- 26) R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385, 511 (1966); IUPAC Tentative Rules, Sect. E, *J. Org. Chem.* **35**, 2849 (1970).
- 27) R. Bonnett, D. C. Bradley, K. J. Fischer und J. F. Randall, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1622.
- 28) G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks jr. und R. H. Holm, S. 627 in Lit.⁴⁾
- 29) ^{29a)} C. L. Honeybourne, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 493 (1971), und dort zitierte Literatur. – ^{29b)} J. E. Parks und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **7**, 1408 (1968).
- 30) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution NMR Spectroscopy*, S. 619, Pergamon Press, Oxford 1965.
- 31) E. Knoevenagel und W. Ruschhaupt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1025 (1898), dort S. 1030.
- 32) H. F. Holtzclaw, J. P. Collman und R. M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1100 (1958).
- 33) G. O. Dudek und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2691 (1962).
- 34) A. Combes und C. Combes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [3] **7**, 778 (1892).
- 35) C. R. Hauser und R. M. Manyik, *J. Org. Chem.* **18**, 588 (1953); J. T. Adams und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 284 (1945).
- 36) H. Meerwein, *Org. Synth.* **46**, 113 (1966); H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, *J. Prakt. Chem.* [2] **154**, 83 (1940), dort S. 111.
- 37) K. Bodendorf und R. Meyer, *Chem. Ber.* **98**, 3554 (1965).
- 38) A. W. Johnson, E. Markham und R. Price, *Org. Synth.* **42**, 75 (1962).
- 39) J. von Braun, W. Gmelin und A. Petzold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 382 (1924), dort S. 387.
- 40) J. T. Adams und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1220 (1944).
- 41) K. B. Kopecky, D. Nonhebel, G. Morris und G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **27**, 1036 (1962).
- 42) D. C. Bradley und I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857.