

(1-Alkoxyalkyl)malonaldehyd-dianile¹⁾ aus Formylmalonaldehyd-dianil durch Aldimin-Reduktion und 1,3-Anilin-Verschiebung

Rudolf Knorr*, Friedrich Ruf, Johann Högerl, Monika Hilpert
und Petra Hassel

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

Eingegangen am 4. März 1985

Formylmalonaldehyd-dianil (**8**) wird mit Natriumtetrahydridborat an der Aldimino-Gruppe zu **9** reduziert. Das durch Vilsmeier-Formylierung erhaltene Tetramethylderivat **7** von **8** liegt laut ¹H-NMR-Koaleszenzmessungen wie **8** in der *Z*-Konfiguration vor. Durch Deuterium markiertes Monoreduktionsprodukt **9a** ermöglicht den Nachweis der 1,3-Anilinverschiebung bei der Herstellung der (Alkoxyethyl)malonaldehyd-dianile **11–13**. Die bei **11–16** mit alkoholischer Säure sehr leicht eintretenden Umetherungsreaktionen kontrastieren mit den schwierigeren elektrophilen Substitutionen an verwandten Vinamidinen.

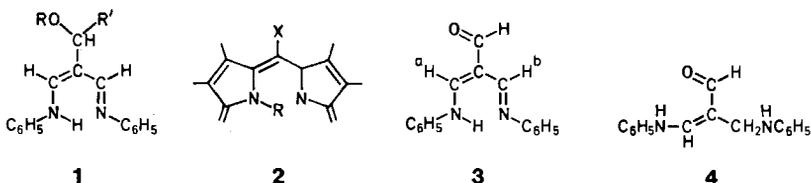
(1-Alkoxyalkyl)malonaldehyde Dianils¹⁾ by Aldimine Reduction of Formylmalonaldehyde Dianil and 1,3-Migration of the Anilino Group

Formylmalonaldehyde dianil (**8**) is reduced at its aldimino function by sodium tetrahydridoborate to give **9**. The tetramethyl derivative **7** of **8**, prepared by Vilsmeier formylation, is shown by ¹H NMR coalescence measurements to possess the *Z*-configuration, which is also assumed for **8**. The deuterium-labeled mono-reduction product **9a** reveals a 1,3-migration of the anilino group during formation of the (alkoxyethyl)malonaldehyde dianils **11–13**. Exchange of ether groups of **11–16** in acidified alcoholic media occurs rapidly, in contrast to the more difficult electrophilic substitutions at related vinamidines.

(1-Hydroxyalkyl)- und (1-Alkoxyalkyl)malonaldehyde sind anscheinend ebensowenig untersucht worden^{1a)} wie die von ihnen abzuleitenden acyclischen Vinamidine des Typs **1**. Ein Syntheseweg zu **1** erschien uns bei den *meso*-substituierten Porphinen oder ihren Metallkomplexen vorgezeichnet, in deren Strukturfragment **2** (R = H bzw. M/2) das mit zwei Pyrrolringen anellierte Vinamidinsystem erkennbar ist. So reagieren Kupfer(II)-^{2,3)} und Nickel(II)-porphinate⁴⁾ mit überschüssigem Vilsmeier-Reagens (POCl₃/Dimethylformamid) zu *meso*-Formylporphinato-Komplexen, die sich ebenso wie der metallfreie Ligand⁵⁾ mit Natriumtetrahydridborat^{2,3)} zum *meso*-Hydroxymethylderivat reduzieren lassen oder Grignard-Reagentien⁴⁾ zum sek. Alkohol addieren. Nach Veresterung zum Acetat (**2** mit X = CH₂O₂CCH₃) kann dieses erst durch Erhitzen zum *meso*-Alkoxyalkylderivat verethert werden^{3,5)}. Der sek. Alkohol (**2** mit X = CH(OH)CH₃) liefert bei Säurebehandlung^{4,6)} den *meso*-Vinylporphinato-nickelkomplex.

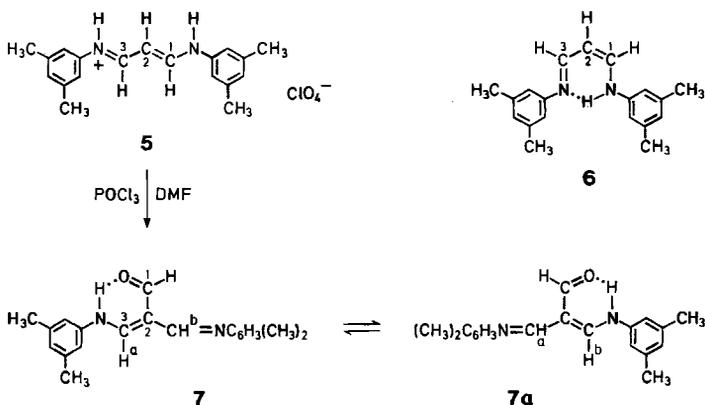
Bei der Reduktion des Formylmalonaldehyd-dianils (**3**) mit komplexen Hydriden erhielten wir in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht die gewünschte Hydroxymethylverbindung **1** (R = R' = H), sondern das an der Iminofunktion reduzierte Produkt **4**. Überraschend erwies sich **4** den-

noch als geeignetes Zwischenprodukt zur Darstellung von (Alkoxyethyl)malonaldehyd-dianilen **1** ($R = \text{Alkyl}$, $R' = \text{H}$).



Z-Konfiguration und Hydrid-Reduktion des Formylmalonaldehyd-dianils

Das 3-(Phenylamino)-2-(phenyliminomethyl)propenal, dem wir früher⁷⁾ die *E*-Konfiguration **3** zugeschrieben hatten, zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bei 25 °C ein auffällig verbreitertes Signal der Aldimin-Protonen H^a und H^b. Zur Ermittlung der tatsächlichen Konfiguration durch Tieftemperaturmessungen setzten wir statt dessen das leichter lösliche Tetramethylderivat **7** ein. Auch zur Übertragung der einleitend zitierten Formylierungsbedingungen auf Malonaldehyd-dianile erschien uns **7** als ein geeignetes Zielprodukt; denn die unerwünschte Formylierung der aromatischen Kerne sollte bei Verwendung des Vinamidins **6** in Form seiner Metallkomplexe oder des Hydrogenperchlorats **5** durch die vier Methylgruppen sterisch erschwert werden.



Die freie Base **6** liegt in der *Z,Z*-Konformation (C^1C^2 , C^2C^3) vor und ist genügend gut löslich, um ¹³C-NMR-Spektren in „gated-decoupling“-Technik aufzunehmen. Unter Protonenrauschentkopplung ist die Absorption des C^2 -Atoms etwa 1 ppm breit (¹⁴N-Effekt?); ihre chemische Verschiebung gleicht derjenigen gewöhnlicher Enamine⁸⁾. Die Signale der im Zeitmittel jeweils äquivalenten Aldimin- und *para*-C-Atome erscheinen unter Protonenkopplung als verbreiterte Dubletts, während die *ipso*-Kohlenstoffatome erwartungsgemäß nur mit den Aldimin-Protonen koppeln (³J = 7.5 Hz). Sowohl die *ortho*- als auch die *meta*-C-Atome stehen mit mindestens vier Protonen in Wechselwirkung (³J_{CH} bzw. ²J_{CH} ca. 6 Hz), also vermutlich mit den Methyl-

gruppen und dem aromatisch gebundenen Wasserstoff. Das Methyl-Quartett ist nicht weiter aufgelöst.

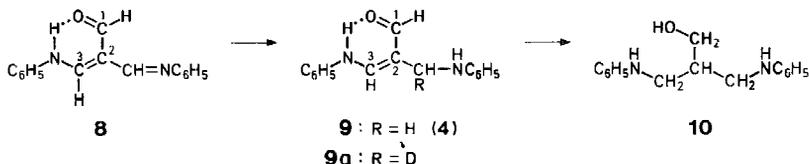
Die Suspension des 5-Hydrogenperchlorats in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ reagiert mit 70 Mol-äquiv.³⁾ Vilsmeier-Haack-Arnold-Reagens unter Rückfluß zu 30% des Formylvinamidins **7**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Aromatenformylierung ausschließt. Die Nickel-, Cobalt- und Kupfer(II)-Komplexe⁹⁾ von **5** entfärben sich bei Zugabe des gleichen Formylierungsmittels sofort und liefern bei Raumtemperatur (12 h) nur 20% **7**, welches als Hydrogenperchlorat von Zersetzungsprodukten abgetrennt wird. Wegen der gegenüber den Literaturvorbildern^{2,3)} erheblich schlechteren Ausbeute empfiehlt sich also die alternative Synthesemöglichkeit nach Arnold^{7,10)}.

Wie das Formylmalonaldehyd-dianil zeigt auch **7** bei 25°C nur ein stark verbreitertes $^1\text{H-NMR}$ -Signal für die Aldimin-Protonen H^a und H^b , das in 0.5 M CH_2Cl_2 -Lösung unterhalb der Koaleszenztemperatur $+11 (\pm 1)^\circ\text{C}$ mit temperaturunabhängiger Frequenzdifferenz 46 Hz (60 MHz) intensitätsgleich aufspaltet. Nur die Hochfeldkomponente (H^a) und die NH-Absorption von **7** erscheinen bei -90°C als AB-Spektrum mit $^3J = 10$ Hz; eine zwischendurch bei -29°C beobachtete Aufspaltung (ca. 4 Hz) des H^b -Signals ist vielleicht auf H^a, H^b -Kopplung zurückzuführen und bei tieferer Temperatur nicht mehr aufgelöst. Die Resonanzlinie des Formylprotons bleibt stets scharf.

Das NH-Dublett schließt eine zu **3** analoge $E(\text{C}^2, \text{C}^3)$ -Konfiguration für **7** aus, für die eine Triplet- oder Doppeldublett-Aufspaltung des NH-Signals erwartet würde. Die beobachteten $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen sind mit der *Z*-Konfiguration **7** in Einklang, die Koaleszenzspektren von H^a/H^b mit der Gleichgewichtseinstellung **7/7a**. Durch Linienformanalyse¹¹⁾ der gespreizten Teilspektren zwischen -0.5 und $+25^\circ\text{C}$ bestimmt man die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 10.6 (\pm 0.7)$ kcal/mol und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -12 (\pm 3)$ cal K^{-1} mol $^{-1}$.

Das 7-Hydrogenperchlorat zeigt bei 25°C keine deutliche Verbreiterung des H^a, H^b -Singulett. Dieses nur in Dimethylsulfoxid (DMSO) genügend lösliche Salz konnte nicht abgekühlt werden, teilt aber offensichtlich mit anderen Vinamidinium-Ionen die Eigenschaft sehr viel rascherer CC-Rotation¹²⁾ als in der freien Base **7**.

Die *Z*-Konfiguration **8** liegt zweifellos auch dem Formylmalonaldehyd-dianil zugrunde und mag für die Mono-Reduktion mit komplexen Hydriden ausschließlich an der freien Aldimino-Funktion verantwortlich sein. In optimaler Versuchsführung setzt man **8** mit 0.5 Moläquiv. Natriumtetrahydridoborat in Methylenchlorid/Ethanol (2:1) um und isoliert nach spätestens 1 h bei 25°C 50% des 3-(Phenylamino)-2-(phenylaminomethyl)propenals **9**.



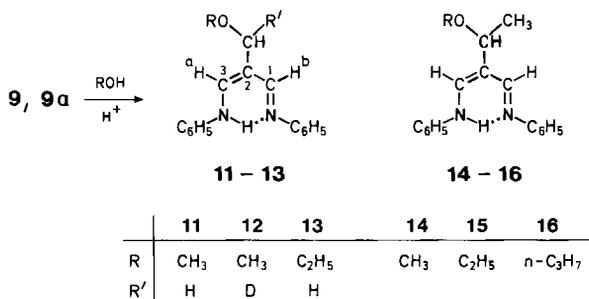
Mit überschüssigem Natriumtetrahydridoborat entsteht durch Totalreduktion¹³⁾ der Diaminoalkohol **10**. In Tetrahydrofuran reagiert **8** bei -70°C mit 0.5 Moläquiv. Lithiumtetrahydridoaluminat unter heftiger Wasserstoffentwicklung nach 12 h bei 25°C zu maximal 15% des schwer

löslichen **9**. Die nach Literaturvorbildern^{3,5} versuchte Reduktion des schwer löslichen Nickelkomplexes¹⁴) von **8** bleibt auch mit überschüssigem Natriumtetrahydridoborat und verlängerter Reaktionsdauer unvollständig.

Die Konstitution des intramolekular wasserstoffverbrückten Produkts **9** geht eindeutig aus den Spektren hervor. Neben den NH-Banden im IR und den stark solvensabhängigen ¹H-NMR-Parametern schließt das ¹³C-NMR-Spektrum mit acht verschiedenen Signalen aromatischer Kohlenstoffatome und den charakteristischen¹⁵) Verschiebungen des β -Aminoacrolein-Teils isomere Formulierungen aus. Das noch bei 25°C beobachtete ¹H-NMR-Dublett der NH-Funktion zeigt eine gegenüber **8** erhöhte Kopplungskonstante von 13 Hz. Mit Natriumtetradeuteridoborat entsteht ausschließlich **9a** mit markierter CHDN-Gruppierung (¹³C-NMR-Triplett 1:1:1); bei primärer Reduktion der Formylgruppe und anschließender Wasserstoffverschiebung hätte man infolge eines kinetischen Isotopieeffekts vorwiegende Markierung der Formyl-Funktion erwartet.

(1-Alkoxyalkyl)malonaldehyd-dianile

Das aus tiefgekühltem Methanol teilweise auskristallisierende 3-(Phenylamino)-2-(phenylaminomethyl)propenal (**9**) löst sich beim Zutropfen von 70proz. Perchlorsäure rasch auf; unter Farbwechsel von Gelb nach Orange fällt nach wenigen min bei -65°C das **11**-Hydrogenperchlorat mit 60proz. Ausbeute aus. In Ethanol verläuft die entsprechende Veretherung zu **13** bei -65°C dagegen viel langsamer. Da die Mutterlaugen in beiden Fällen durch Zersetzung entstandene Harze und Anilin enthalten, ist es zur Erreichung guter Ausbeuten zweckmäßiger, nur ein Moläquiv. Perchlorsäure bei ca. 0°C zur stark verdünnten Lösung des rohen Acroleinderivats **9** im einzubauenden Alkohol zu tropfen. Die wechselseitige Umwandlung der Hydrogenperchlorate von **11** und **13** gelingt durch kurzes Aufkochen im jeweiligen Alkohol als Lösungsmittel; auch in konzentrierteren Lösungen tritt jetzt keine Verharzung mehr ein.



Diese scheinbare Vertauschung der Oxidationsstufen der am Enamin-Fragment in **9** und **11** β -ständigen Kohlenstoffatome kann nicht durch 1,3-Wasserstoffwanderung zustande kommen, weil das Deuterioderivat **9a** unter den gleichen Bedingungen nur **12** mit ¹H-NMR-Singulett für zwei Aldimin-Protonen (H^a und H^b) liefert; wegen des für Wasserstoffverschiebungen erwarteten kinetischen Isotopieeffekts hätte man sonst Deuterium am Aldimin-Kohlenstoff ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisen können.

Das ^{13}C -Signal des in **12** an C-2 gebundenen Kohlenstoffatoms (74.0 ppm) zeigt die Triplettaufspaltung ($^1J_{\text{CD}} = 21.5 \text{ Hz}$), und die ^1H -NMR-Intensität der CHO-Gruppe erscheint halbiert. Somit verblieb das Deuteriumatom an seinem Kohlenstoffatom, und der Anilinoest wanderte zum ehemaligen Formyl-C-Atom.

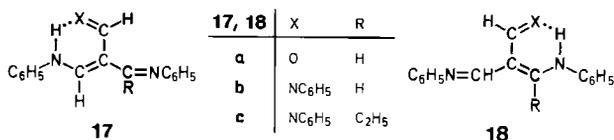
In Abwesenheit der Alkohole ROH reagierte **9** mit Perchlorsäure in wasserhaltigen Lösungsmitteln (DMSO, Eisessig) entweder unter Verharzung oder bloß zum **9**-Hydrogenperchlorat, das nicht gereinigt werden konnte, aber mit Methanol ebenfalls **11** bildete. Die Protonierung hatte laut ^1H -NMR an der Phenylaminomethylgruppe stattgefunden.

Wegen seiner aciden NH-Funktion muß das Formylmalonaldehyd-dianil (**8**) mit zwei Moläquiv. Methyllithium umgesetzt werden. Unter heftiger Methanentwicklung entsteht hierbei ein nicht destillierbares Öl, dessen Konstitution aus den Spektren nicht eindeutig hervorgeht. Es liefert mit Perchlorsäure in den betreffenden Alkoholen die Hydrogenperchlorate der Ether **14**–**16**, deren freie Basen als gelbe bis rote Öle anfallen. Durch Aufkochen dieser Hydrogenperchlorate in Alkoholen als Solventien erzielt man nahezu quantitative Umetherungsreaktionen.

Das gleiche Rohöl, charakterisiert als **14**-Hydrogenperchlorat, erhält man mit ca. 50% Ausbeute aus **8** auch mit Methylmagnesiumiodid durch 6stündiges Rückflußkochen in Ether/THF. Unter gleichen Bedingungen reagiert **8** mit höheren Alkylmagnesiumhalogeniden oder mit *n*-Butyllithium jedoch zu komplexen Gemischen, aus denen sich die Addukte nicht rein isolieren lassen. Die analogen Umsetzungen des Nickelkomplexes¹⁴⁾ von **8** bleiben unvollständig.

Diskussion

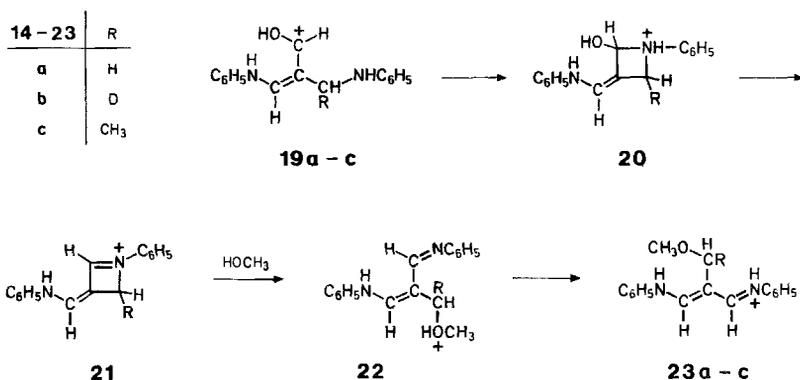
Im 3-(Phenylamino)-2-(phenyliminomethyl)propenal (**8** = **17a**) konkurrieren die Formyl- und die Aldimino-Gruppe um die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zur NH-Funktion. Offensichtlich ist die Verbrückung des elektronegativeren Sauerstoffatoms energetisch günstiger als diejenige zum Aldimin-Stickstoff in der von uns früher⁷⁾ angenommenen *E*-Konfiguration **3**. Es mag daher überraschen, daß die Wasserstoffverschiebung **17a** \rightleftharpoons **18a** mit den obigen Aktivierungsparametern so rasch erfolgt ($\Delta G^\ddagger = 14.2 \text{ kcal/mol}$ bei 25°C); denn im analogen „Trianil“ **17b** mit NHN-Brücke wurde eine entsprechende Linienverbreiterung der beiden Aldimin-Signale (2:1) bei 25°C nicht beobachtet⁷⁾, und beim Ethylderivat blieben die Tautomeren **17c** und **18c** sogar bis $+86^\circ\text{C}$ ^1H -NMR-spektroskopisch getrennt sichtbar⁷⁾. Wir vermuten daher, daß der NH-Austausch die Gleichgewichtseinstellungen kinetisch limitiert und bei **17b** und **c** sterisch behindert ist. Die Aktivierungsparameter für **17a** \rightleftharpoons **18a** ähneln nämlich denen des „indirekten“ NH-Austausches im unsubstituierten *trans*-Malonaldehyd-dianil¹⁶⁾, während die C^2C^3 -Bindungsrotation der *cis*-Form¹⁷⁾ mindestens 16.5 kcal/mol erfordert. Im Vergleich zur Acetyl-Rotation des 4-(Dimethylamino)-3-buten-2-ons (ΔG^\ddagger ca. 12 kcal/mol)¹⁸⁾ sollte die Formyl-Rotation nach Aufhebung der



Wasserstoffbrückenbindung in **17a** erleichtert sein, weil die π -Acceptorrolle der Aldimino-Gruppe dabei erhalten bleibt.

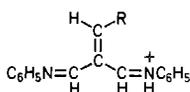
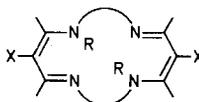
Mit der NHO-Wasserstoffbrückenbindung von **17a** (**8**) wird die bevorzugte Hydrid-Reduktion der eigentlich schwächer elektrophilen Aldimin-Funktion zwar plausibel, aber nicht zwingend voraussehbar. Die reduzierte Form **9** zeigt den normalen Wert $^3J = 13$ Hz der CH,NH-Kopplungskonstanten, der auch für das (*Z*)-3-(Methylamino)-propenal¹⁹ bestimmt wurde. In **17a** erniedrigt die Aldimino-Gruppe als zusätzlicher Acceptorsubstituent diese Kopplung auf 10 Hz; im energetischen Doppelminimum der NHO-Brücke gewinnt die HO-Form vermutlich jetzt etwas an Gewicht. Mit dem symmetrischen Doppelminimum der NHN-Brücke in **17c** wurde die NH-Absorption erwartungsgemäß als $^1\text{H-NMR}$ -Triplet mit halbiertes Kopplungskonstante (6 Hz bei -23°C)⁷ gefunden.

Für die im Markierungsexperiment nachgewiesene 1,3-Verschiebung des Anilino-restes bei der Säure-induzierten Veretherung von **9** nehmen wir ohne Beweis den folgenden Verlauf an. Neben dem oben isolierten exocyclisch protonierten Hydrogenperchlorat von **9** mag in geringer Gleichgewichtskonzentration auch die *O*-protonierte Form **19a** vorkommen, ein *O,N*-donorstabilisiertes Allylkation. Cyclisierungen zu Azetidinium-Ionen wie **20** sind bekannt²⁰, doch tritt die anschließende nucleophile Ringöffnung unter 1,3-Aminverschiebung²¹ offenbar nur langsam ein. Deswegen vermuten wir die weitere Dehydratisierung von **20** zum resonanzstabilisierten Vinamidinium-System **21**; Benzazetinium-²²) und donorsubstituierte Azetinium-Ionen²³) sind isolierbar. Durch solvolytische Vierringspaltung, vielleicht auch durch eine an der alternativen Resonanzformel zu **21** besser erkennbare, rasche^{23b}) electrocyclische Öffnung könnte sich **22** bilden und nach Umprotonierung zum Vinamidinium-Ion durch die bekanntlich¹²) sehr rasche CC-Bindungsrotation in das gestreckte **11**-Hydrogenperchlorat (**23a**) übergehen.



Diese mechanistische Spekulation erklärt nicht nur die Umwandlung von **9a** mit methanolischer Perchlorsäure über **19b** in das **12**-Hydrogenperchlorat (**23b**); sie beschreibt auch die Bildung von **23c** (**14**-Hydrogenperchlorat), falls das nicht identifizierte Rohprodukt aus **8** und Methylithium die Konstitution der zu **19c** konjugaten Base besitzt.

Die rasche Umetherung von **23a** mit Fremdkoholen wäre mit der Umkehrreaktion zu **22** und **21** erklärbar. Als alternative Zwischenstufe käme auch **24** oder das entsprechende Dikation in Frage; in der Literatur^{5,24a)} postulierte, ähnliche Zwischenstufen leiten sich allerdings von 2-(1-Alkoxyalkyl)vinamidinen des Typs **2** ab, die kein Azetinium-Ion wie **21** bilden können. Vielleicht deswegen scheinen Porphinate^{3,5)} und Cobester-Derivate^{24b)} die Veretherungsreaktionen langsamer einzugehen als **11** – **13**. In unseren Versuchen blieben auch die Dimerisierungen aus, die bei der Säurebehandlung eines *meso*-Methoxymethylporphinat²⁵⁾ oder der Nickel(II)-Komplexe^{4,6)} beobachtet wurden. Schließlich gelang uns die nach Literaturvorbild^{4,6)} beabsichtigte Dehydratisierung der Ether **14** – **16** zu (1-Alkenyl)malonaldehyd-dianilen ebenfalls nicht, die deshalb anders hergestellt wurden²⁶⁾.

**24****25**

Die unergiebigere Vilsmeier-Formylierung des 5-Hydrogenperchlorats kontrastiert mit beschriebenen elektrophilen Substitutionen an anderen Vinamidinium-Ionen^{27,28)}. Das Malonaldehyd-dianil wird am Stickstoff acetyliert²⁹⁾, und sein Lithiumsalz zeigte nur geringe Neigung zur C²H-Substitution⁷⁾. Auch bei den makrocyclischen Bis(vinamidinen) **25** gelangen Bromierung und Formylierung nicht³⁰⁾, wohl aber Acylierungen^{30–32)} der Nickel(II)-Komplexe und Azokupplungen^{30,33)} der freien Liganden. Vor diesem Hintergrund beschränkter C²-Nucleophilie der Vinamidinderivate gegen elektrophile Reagentien erscheint es fraglich, ob man die raschen Umetherungsreaktionen von **11** – **16** mit Säure über **24** erklären kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Meßgeräte: IR-Gitterspektrograph Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer; Spektralphotometer DMR 10 der Fa. C. Zeiss; ¹H-NMR-Spektrometer A-60 und HA-60-IL (14100 Gauß) der Fa. Varian; ¹³C-NMR-Spektrometer XL-100 (23500 Gauß) der Fa. Varian und WP-80 (18800 Gauß) der Fa. Bruker. Alle NMR-Verschiebungen sind in ppm gegen Tetramethylsilan als internen Standard angegeben. ¹³C-NMR-Kopplungskonstanten wurden in „gated-decoupling“-Technik gemessen; Multiplizitätsangaben ohne Kopplungskonstanten beziehen sich auf ¹³C{¹H}-teilentkoppelte Spektren. Koaleszenzmessungen und Auswertung wie angegeben¹¹⁾.

N-[3-(3,5-Dimethylphenylimino)-1-propenyl]-3,5-dimethylanilin³⁴⁾ (**6**) und Hydrogenperchlorat (**5**): 1,1,3,3-Tetraethoxypropan wird in Ethanol mit je zwei Äquivv. 3,5-Dimethylanilin und 70proz. Perchlorsäure 2 h zum Sieden erhitzt. Man saugt 90% orangerotes Hydrogenperchlorat **5** mit Schmp. 242 – 244 °C ab und setzt die Base **6** durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenechlorid frei: Strohgelbe Nadeln vom Schmp. 108 – 110 °C (aus Ethanol)³⁴⁾. – IR (KBr): 3015, 2915, 2860 (CH); 1635, 1597, 1542, 1300, 1279, 1182, 828 und 732 cm⁻¹. – UV

(CHCl₃ oder Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 248 (4.16), 378 nm (4.41). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11.2 (flaches NH), 7.60 (d, ³J = 6.2 Hz, 2 Aldimin-H), 6.66 (s, 6 arom. H), 5.03 (verbreitertes t, ³J = 6.2 Hz, 2-H), 2.30 (s, 4 CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 148.6 (d, ¹J_{CH} = 162 Hz, C-1 und C-3), 146.7 (d, ³J_{CH} = 7.5 Hz, 2 *ipso*-C), 138.9 (m, ²J_{CCH₃} = 6.5 Hz, 4 *meta*-C), 125.3 (d, ¹J_{CH} = 156 Hz, 2 *para*-C), 116.0 (dm, ¹J_{CH} = 157 Hz, ³J_{CH} = 6 Hz, 4 *ortho*-C), 96.3 (breites d, ¹J_{CH} = 164 Hz, C-2), 21.4 (q, ¹J_{CH} = 126 Hz, 4 *meta*-CH₃).

C₁₉H₂₂N₂ (278.4) Ber. C 81.97 H 7.97 N 10.06 Gef. ³⁴) C 81.84 H 7.94 N 10.23

3-(3,5-Dimethylphenylamino)-2-(3,5-dimethylphenyliminomethyl)propenal (7): Zu 450 mmol absol. Dimethylformamid tropft man bei 5°C 450 mmol Phosphoroxychlorid und gibt dann die Suspension von 6.6 mmol 5-Hydrogenperchlorat in 100 ml absol. CH₂Cl₂/Chloroform (1:1) zu. Nach 4 h bei +70°C wird mit Eis hydrolysiert, basisch aufgearbeitet und das als Eindampfrückstand verbleibende rote Rohöl in Ethanol zum gelben 7-Hydrogenperchlorat umgesetzt: Ausb. 31%, Schmp. 216–217°C (Ethanol). – IR (KBr): 2920, 2850, 1640 (C=O), 1593, 1360, 1120 (ClO₄, aufgespalten), 1090, 843 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DMSO): δ = 9.72 (1 Formyl-H), 8.89 (s, H^a und H^b), 7.0 (mc, arom. H).

C₂₀H₂₃N₂O]ClO₄ (406.9) Ber. C 59.04 H 5.70 N 6.89 Gef. C 59.17 H 6.00 N 6.68

Mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid setzt man die Base 7 frei: 92% gelbe, wattige Kristalle mit Schmp. 153–154.5°C (zweimal aus Cyclohexan). – IR (KBr): 3018, 2910, 2855 (CH); 1646 (C=O), 1610, 1470, 1344, 1326, 1225, 840 und 755 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 244 (4.20), 250 (sh 4.18), 288 (4.27) und 370 nm (4.39). – ¹H-NMR (CDCl₃ oder CH₂Cl₂ bei +25°C): δ = 13.1 (flaches NH), 9.30 (s, 1 Formyl-H), 8.30 (sehr breit, H^a und H^b), 6.79 (s, 6 *ortho*- und *para*-H), 2.30 (s, 4 CH₃). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂ bei -90°C): δ = 13.2 (d, ³J = 10 Hz, NH), 9.13 (s, Formyl-H), 8.61 (s, 2-CH^b), 7.84 (d, ³J = 10 Hz, 3-H^a), 6.78 (s, *ortho*- und *para*-H), 2.30 (s, 4 CH₃).

C₂₀H₂₂N₂O (306.4) Ber. C 78.40 H 7.24 N 9.14 Gef. C 78.90 H 7.02 N 9.26

3-(Phenylamino)-2-(phenylaminomethyl)propenal (9): Zur Lösung von 40 mmol 3-(Phenylamino)-2-(phenyliminomethyl)propenal (8) in 150 ml absol. Methylenchlorid tropft man bei Raumtemp. langsam die Suspension von 20 mmol Natriumtetrahydridoborat in 75 ml absol. Ethanol (keine Gasentwicklung). Nach 1stdg. Rühren bei 25°C wird mit 80 ml dest. Wasser hydrolysiert, angesäuert und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Aus dem in Ethanol gelösten Rückstand der Extrakte kristallisieren 50% des schwerlöslichen Aldehyds 9 in blaßgelben Nadeln; Schmp. 144–146°C. – IR (KBr): 3370 (scharfes NH), 3235 (NH), 1648 (w), 1618, 1599, 1570, 1495, 1320, 1291, 1263, 1190, 753, 745 und 691 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 226 (4.12), 242 (4.08), 292 (sh 4.26), 316 (4.48) und 373 nm (sh 3.34). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 9.21 (s, 1-H), 9.0 (breites d, ³J ca. 13 Hz, NH), 7.73 (d, ³J = 13.2 Hz, 3-H), 7.20 (s, C₆H₅), 7.08 (m, 2 *meta*-H), 6.63 (d, ³J = 8 Hz, 2 *ortho*-H), 6.55 (t, ³J = 7 Hz, *para*-H), 4.83 (breites s, NH), 4.02 (s, CH₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.12 (s, 1-H), 8.7 (breites d, ³J = 13 Hz, NH), 7.40 (d, ³J = 13 Hz, 3-H), 6.6–7.3 (m, 2 C₆H₅), 4.08 (s, CH₂) und 3.6 (breit, NH). – In beiden Lösungsmitteln verschwinden bei D₂O-Zugabe die beiden breiten NH-Signale, und das 3-H-Dublett kollabiert in seinem Schwerpunkt. In DMSO absorbiert die NHCH₂-Gruppe bei δ = 5.50 (t) und 3.97 (d) mit Kopplungsaufspaltungen ³J = 5.5 Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 189.2 (d, Formyl-C), 150.3 (d, C-3), 149.6 und 141.7 (2 s, 2 *ipso*-C), 130.2 und 129.4 (2 d, 2 + 2 *meta*-C), 123.5 und 117.6 (2 d, 1 + 1 *para*-C), 116.6 und 113.9 (2 d, 2 + 2 *ortho*-C), 115.7 (s, C-2), 37.2 (t, CH₂).

C₁₆H₁₆N₂O (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 75.81 H 6.28 N 11.35

Das orangefarbene 9-Hydrogenperchlorat fällt aus der Lösung von 1.00 g 9 in 40 ml absol. CH₂Cl₂/Eisessig, wenn man bei -20°C langsam 1.0 Moläquiv. HClO₄ (1 M in Eisessig) zutropft.

Es wird nach 10 min abgesaugt, mit absol. CH_2Cl_2 gewaschen und über KOH getrocknet: 67% orangefarbenes Pulver, Zers. ab 100°C . – IR (KBr): Stärkste Banden bei 1589 und 1122 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 9.2$ (s, Formyl-H), 8.03 (s, 3-H), 7.3 (m, arom. H), 4.25 (s, CH_2N^+). Beim Aufnehmen in verd. $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ isoliert man 95% der freien Base **9** zurück. In Methanol gelöstes **9**-Hydrogenperchlorat scheidet in 23 h bei 25°C 91% **11**-Hydrogenperchlorat ab.

3-(Phenylamino)-2-[deuterio(phenylamino)methyl]propenal (9a): Herstellung wie vorstehend, jedoch mit NaBD_4 der Fa. Aldrich (98 Atomproz. D); Ausb. 40%, Schmp. $138\text{--}141^\circ\text{C}$. – IR (KBr): Keine deutlichen Unterschiede zu **9**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Wie **9**, halbe Intensität bei $\delta = 4.08$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 189.2$ (d, Formyl-C), 150.3 (d, C-3), 148.2 und 140.7 (2 s, 2 *ipso*-C), 129.1 und 128.4 (2 d, 2 + 2 *meta*-C), 122.4 und 115.4 (2 d, 1 + 1 *para*-C), 115.8 und 112.1 (2 d, 2 + 2 *ortho*-C), 114.4 (s, C-2), 34.0 (verbr. t, $^2J_{\text{CD}} = 20\text{ Hz}$, NCHD).

3-(Phenylamino)-2-(phenylaminomethyl)-1-propanol (10): Die Lösung von 6 mmol **8** in 20 ml absol. CH_2Cl_2 wird mit 18 mmol Natriumtetrahydridoborat in 80 ml absol. Ethanol vereinigt und 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure stellt man alkalisch und extrahiert mit CH_2Cl_2 78% rotgelbes Rohöl **10**, das bei 0.1 Torr nicht destilliert werden kann. Zur Reinigung erhitzt man es mit 24 mmol Acetylchlorid in Pyridin 10 h auf 60°C und isoliert den nicht acetylierten Diamino-alkohol **10**, der mit Perchlorsäure oder HBF_4 keine kristallinen Salze bildet. – IR (Film): 3385 (breites NH), 3055, 3020, 2920, 2870, 1605, 1500, 1319, 1258, 752 und 694 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 249 (4.45) und 298 nm (3.76). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.10$ (pseudo-t, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 4 *meta*-H), 6.50 (mc, 4 *ortho*- und 2 *para*-H), 3.7 (HO und HN, mit D_2O austauschbar), 3.6 (d, $^3J = 5\text{ Hz}$, CH_2O), 3.1 (d, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 2 NCH_2), 2.0 (mc, tert. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 148.0$ (s, 2 *ipso*-C), 129.1 (d, 4 *meta*-C), 117.6 (d, 2 *para*-C), 113.0 (d, 4 *ortho*-C), 64.0 (t, CH_2O), 44.8 (t, 2 CH_2N), 39.9 (tert. CH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (256.3) Ber. C 74.97 H 7.86 N 10.93 Gef. C 74.62 H 7.98 N 10.46

N-[2-(Methoxymethyl)-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (11): Unter Eiskühlung tropft man 0.73 ml (8.0 mmol) 70proz. Perchlorsäure in 10 ml absol. Methanol zur Lösung von 2.03 g **9** in 60 ml absol. Methanol. Das rotgelbe Gemisch wird nach 30 min mit verd. Natronlauge und CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Zum gelben Eindampfrückstand gibt man 0.73 ml Perchlorsäure in 3 ml Methanol und saugt nach 30 min mehr als 70% **11**-Hydrogenperchlorat ab: Rote Nadeln mit Schmp. $178\text{--}179^\circ\text{C}$ (Methanol). – IR (KBr): 3050, 2925, 1628, 1580, 1490, 1330, 1303, 1125, 1090 und 760 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}[\text{ClO}_4]$ (366.8) Ber. C 55.67 H 5.22 N 7.64 Gef. C 55.91 H 5.17 N 7.64

Durch Schütteln mit verd. Natronlauge/ CH_2Cl_2 extrahiert man die freie Base **11** als zähes, gelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 12.1$ (breites s, NH), 7.63 (s, 1- und 3-H), 7.05 (mc, 2 C_6H_5), 3.93 (s, OCH_2) und 3.20 (s, CH_3).

N-[2-[Deuterio(methoxy)methyl]-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (12): Wie bei **11** mit 94% Ausb. erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.76$ (s, 1- und 3-H), 7.17 (mc, 10 arom. H), 4.07 (breites s, OCHD), 3.33 (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 150.6$ (dt, $^1J_{\text{CH}} = 160$, $^3J = 7\text{ Hz}$, C-1 und C-3), 146.8 (schmales m, 2 *ipso*-C), 129.6 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161$, $^3J_{\text{CH}} = 8\text{ Hz}$, 4 *meta*-C), 124.0 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 162.5$, $^3J_{\text{CH}} = 6.6\text{ Hz}$, 2 *para*-C), 118.5 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 158$, $^3J_{\text{CH}} = 6.2\text{ Hz}$, 4 *ortho*-C), 104.1 (t, $^2J_{\text{CH}} = 5\text{ Hz}$, C-2), 74.0 (dt, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 140, $^1J_{\text{CD}} = 21.5\text{ Hz}$, OCHD), 57.0 (qd, $^1J_{\text{CH}} = 142$, $^3J_{\text{CH}} = 3.5\text{ Hz}$, CH_3).

N-[2-(Ethoxymethyl)-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (13): Im obigen Ansatz für **11** verwendet man absol. Ethanol anstelle von Methanol und erhält über 70% gelbes oder rotes **13**-Hydrogenperchlorat mit Schmp. $179\text{--}180^\circ\text{C}$ (Ethanol). Die gelbe Form wird etwa 10°C un-

terhalb des Schmp. rot. – IR (KBr): 3050, 2973, 2895, 1623, 1577, 1488, 1323, 1120 (ClO₄) und 755 cm⁻¹.

C₁₈H₂₁N₂O]ClO₄ (380.8) Ber. C 56.78 H 5.56 N 7.36 Gef. C 56.67 H 5.82 N 7.46

Durch Schütteln mit verd. Natronlauge/CH₂Cl₂ wird die Base **13** als rotes Öl freigesetzt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.67 (s, 1- und 3-H), 7.04 (mc, 2 C₆H₅), 4.1 (scharfes oder verbreitertes s, CH₂), 3.49 (q, ³J = 7 Hz, OCH₂CH₃) und 1.21 (t, ³J = 7 Hz, CH₃).

(1-Alkoxyethyl)malonaldehyd-dianile (**14**–**16**): Unter Schutzgas tropft man zu Formylmalonaldehyd-dianil (**8**) in absol. THF bei –70 °C unter Rühren 2 Moläquvv. Methylolithium in absol. Ether: Rotfärbung und heftige Gasentwicklung. Nach 30 min wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend zwischen Wasser und Ether verteilt. Das rote, nicht destillierbare Rohöl wird in Methanol, Ethanol oder 1-Propanol unter Eiskühlung mit überschüssiger 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach Farbumschlag von Gelb nach Rot fallen beim Anreiben die Hydrogenperchlorate von **14**–**16** aus. Die Basen **14**–**16** setzt man durch Schütteln mit verd. Natronlauge/CH₂Cl₂ als rotgelbe Öle frei.

a) *N*-[2-(1-Methoxyethyl)-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (**14**): 22% gelbes **14**-Hydrogenperchlorat mit Schmp. 154–156 °C (Methanol). – IR (KBr): 1620, 1575, 1308, 1120 und 754 cm⁻¹.

C₁₈H₂₁N₂O]ClO₄ (380.8) Ber. C 56.77 H 5.56 N 7.36 Gef. C 56.62 H 5.85 N 7.23

Freie Base **14**, ¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.7 (breites NH), 7.62 (s, 1- und 3-H), 7.05 (mc, 2 C₆H₅), 3.78 (q, ³J = 6.4 Hz, CHO), 3.17 (s, OCH₃) und 1.37 (d, ³J = 6.4 Hz, CH₃).

b) *N*-[2-(1-Ethoxyethyl)-3-(phenylimino)-1-propen-1-yl]anilin (**15**): Das zunächst anfallende rote **15**-Hydrogenperchlorat kristallisiert aus absol. Ethanol in zwei Modifikationen. Die gelbe und die violette Form schmelzen einzeln und im Gemisch bei 153–155 °C; Gesamtausb. 54%. – IR (KBr): 1622, 1580, 1308, 1124 und 1089 cm⁻¹.

C₁₉H₂₃N₂O]ClO₄ (394.9) Ber. C 57.80 H 5.87 N 7.09 Gef. C 59.41 H 6.43 N 7.20

Freie Base **15**, ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.60 (s, 1- und 3-H), 7.0 (mc, 2 C₆H₅), 3.87 (q, ³J = 6.4 Hz, CHO), 3.40 (mc, ³J = 7 Hz, Ethyl-CH₂), 1.37 (d, ³J = 6.4 Hz, CH₃), 1.14 (t, ³J = 7 Hz, Ethyl-CH₃). Alle genannten Kopplungsbeziehungen wurden durch Doppelresonanzexperimente gesichert.

c) *N*-[3-(Phenylimino)-2-(1-propoxyethyl)-1-propen-1-yl]anilin (**16**): 60% purpurrotes, feinkristallines **16**-Hydrogenperchlorat mit Schmp. 138–140 °C (1-Propanol). – IR (KBr): 3260 (NH), 3050, 2965, 1623, 1580, 1489, 1310, 1195, 1100 (ClO₄), 760 und 689 cm⁻¹.

C₂₀H₂₅N₂O]ClO₄ (408.9) Ber. C 58.75 H 6.16 N 6.85 Gef. C 58.52 H 6.54 N 6.95

Freie Base **16**, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.8 (breites NH), 7.72 (s, 1- und 3-H), 7.05 (mc, 2 C₆H₅), 3.97 (q, ³J = 6.5 Hz, CHO), 3.35 (mc, diastereotope OCH₂), 1.44 (d, ³J = 6.5 Hz, CH₃), ca. 1.5 (verdecktes m, CH₂), 0.90 (t, ³J = 6.5 Hz, Propyl-CH₃).

1) Teil XII der Serie: Paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebungen; Teil XI: R. Knorr und F. Ruf, Chem. Ber. **118**, 4486 (1985).

1a) Anmerkung bei der Korrektur (30. 8. 1985): Inzwischen wurde uns ein Bericht von Z. Arnold, V. Král und D. Dvořák zugänglich (Collect. Czech. Chem. Commun. **49**, 2602 (1984), und zwar S. 2611), die das ¹H-NMR-Spektrum der alkalischen Lösung des nicht in Substanz isolierten (4-Chlor-α-hydroxybenzyl)malonaldehyds angeben.

2) H. H. Inhoffen, J. H. Fuhrhop, H. Voigt und H. Brockmann jr., Liebigs Ann. Chem. **695**, 133 (1966).

3) K. M. Smith und G. M. F. Bisset, J. Org. Chem. **44**, 2077 (1979).

4) D. P. Arnold, A. W. Johnson und M. Mahendran, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 366.

- 5) *K. M. Smith* und *G. M. F. Bisset*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **1** **1981**, 2625, und dort zit. Lit.
- 6) *D. P. Arnold*, *A. W. Johnson* und *M. Winter*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1976**, 797.
- 7) *R. Knorr* und *A. Weiß*, *Chem. Ber.* **115**, 139 (1982).
- 8) Übersicht: *P. W. Hickmott*, *Tetrahedron* **38**, 1975, und zwar S. 1986 (1982).
- 9) *F. Ruf*, Dissertation, Univ. München 1983.
- 10) *Z. Arnold*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 2125 (1965).
- 11) Verfahren, Rechenprogramme und Zitate bei *R. Knorr* und *A. Schnegg*, *Chem. Ber.* **112**, 3515 (1979).
- 12) *M. L. Filleux-Blanchard*, *D. le Botlan*, *A. Reliquet* und *F. Reliquet-Clesse*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 471 (1974).
- 13) *C. Jutz*, *A. F. Kirschner* und *R. M. Wagner*, *Chem. Ber.* **110**, 1259 (1977).
- 14) *A. Weiß*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 15) *J. Dabrowski*, *K. Kamińska-Trela* und *L. Kozerski*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 499 (1974).
- 16) *H. H. Limbach* und *W. Seiffert*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 641 (1974), vgl. 532.
- 17) *K. Feldmann*, *E. Daltrozzi* und *G. Scheibe*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **22**, 722 (1967).
- 18) *M. L. Filleux-Blanchard*, *H. Durand* und *G. J. Martin*, *Org. Magn. Reson.* **2**, 539 (1970). – Vgl. *J. Dabrowski* und *L. Kozerski*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 345.
- 19) *G. O. Dudek* und *G. P. Volpp*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2697 (1963).
- 20) *N. H. Cromwell* und *B. Phillips*, *Chem. Rev.* **79**, 331 (1979).
- 21) *M. P. Kane* und *J. Szmuszkowicz*, *J. Org. Chem.* **46**, 3728 (1981).
- 22) *D. J. Pointer* und *J. B. Wilford*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **2** **1983**, 403.
- 23) ^{23a)} *J. Marchand-Brynaert*, *M. Moya-Portuguez*, *D. Lesuisse* und *L. Ghosez*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1980**, 173. – ^{23b)} *J. Marchand-Brynaert*, *M. Moya-Portuguez*, *J. Huber* und *L. Ghosez*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1983**, 818.
- 24) ^{24a)} *N. J. Lewis*, *R. Nussberger*, *B. Krätzler* und *A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* **95**, 744 (1983); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **22**, 736 (1983). – ^{24b)} *C. Nussbaumer* und *D. Arigoni*, *Angew. Chem.* **95**, 746 (1983); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **22**, 737 (1983).
- 25) *B. von Maltzan*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 238.
- 26) *F. Ruf*, *J. Högerl*, *R. Knorr* und *H. Bronberger*, *Chem. Ber.* **118**, 4754 (1985), nachstehend.
- 27) Übersicht: *D. Lloyd* und *H. McNab*, *Angew. Chem.* **88**, 496 (1976); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **15**, 459 (1976).
- 28) *V. Král* und *Z. Arnold*, *Synthesis* **1982**, 823; *Z. Arnold*, *V. Král* und *D. Dvořák*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1725 (1982).
- 29) *T. Shinzo*, *A. Yoko* und *T. Shiro*, *Yakugaku Zasshi* **96**, 388 (1976) [*Chem. Abstr.* **84**, 179835k (1976)].
- 30) *T. Tokumitsu* und *T. Hayashi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 2348 (1981).
- 31) ^{31a)} *J. A. Streeky*, *D. G. Pillsbury* und *D. H. Busch*, *Inorg. Chem.* **19**, 3148 (1980). – ^{31b)} Formylierung: *B. Korybut-Daszkiewicz*, *M. Kojima*, *J. H. Cameron*, *N. Herron*, *M. Y. Chavan*, *A. J. Jircitano*, *B. K. Coltrain*, *G. L. Neer*, *N. W. Alcock* und *D. H. Busch*, *Inorg. Chem.* **23**, 903 (1984).
- 32) *W. H. Gündel* und *S. Bohnert*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1648 (1982).
- 33) *D. P. Fischer*, *F. C. McElroy*, *D. J. Macero* und *J. C. Dabrowiak*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 435 (1976).
- 34) *H. Polzer*, Dissertation, Univ. München 1975.