

Synthese 2-funktionalisierter N,N' -Dialkylimidazoliumsalze aus Glyoxal und Alkylaminen

Michael Zettlitzer, Heindirk tom Dieck*, Erhard T. K. Haupt und Lutz Stamp

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 18. Juli 1985

Die aus Glyoxalhydrat und primären Alkylaminen leicht zugänglichen Diazadiene $R-N=CH-CH=N-R$ (1: $R = \textit{tert}$ -Butyl, 2: $R = \textit{Isopropyl}$) reagieren mit trockenem Chlorwasserstoff in wasserfreien Lösungsmitteln unter Eliminierung von Alkylammoniumchlorid zu N,N' -dialkylierten Azomethinderivaten der 2-Formylimidazoliumchloride. Die \textit{tert} -Butylimin-Verbindung 3, deren Struktur durch eine Einkristallröntgenanalyse belegt ist, läßt sich im Sauren zum Aldehyd 4 hydrolysieren. Das 3-analoge Isopropylimin 5 reagiert unter Transaminierung gleich weiter zum 2-Aminomethylderivat des Imidazoliumsystems und wird als Hydrochlorid 6 erhalten. Am Beispiel von 6 wird ein verbessertes Routine-APT-Verfahren für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie vorgestellt, welches bei konstantem Zeitaufwand die Sicherheit der Zuordnung erhöht, insbesondere falls ungewöhnliche $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten auftreten könnten.

Synthesis of 2-Functionalized N,N' -Dialkylimidazolium Salts from Glyoxal and Alkylamines

Diazadienes $R-N=CH-CH=N-R$ (1: $R = \textit{tert}$ -butyl, 2: $R = \textit{isopropyl}$), which are easily prepared from aqueous glyoxal and primary alkylamines, react with dry hydrogen chloride in non-aqueous solvents to form N,N' -dialkyl-substituted azomethine derivatives of 2-formylimidazolium chlorides, concomitant with the formation of alkylammonium chlorides. The \textit{tert} -butylimine compound 3, the structure of which was established by single-crystal X-ray diffraction, is hydrolyzed to give the aldehyde 4. The intermediate isopropylimine 5, an analogue to 3, is converted directly under transamination into the 2-aminomethyl derivative of the imidazolium system, and is isolated as its hydrochloride 6. With 6 as an example, an improved routine APT method in ^{13}C NMR spectroscopy is presented, which makes assignments more reliable in cases where unusual $^1J_{\text{CH}}$ couplings might occur.

Reaktionen von 1,4-Diaza-1,3-dienen (DAD), $R-N=CH-CH=N-R$, den Kondensationsprodukten von Glyoxal und primären Aminen, mit zahlreichen Elektrophilen wurden bisher von uns intensiv untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt unseres Interesses bei Reaktionen mit Übergangsmetallen, auch in niedrigen Oxidationsstufen, z. B. im Hinblick auf die Steuerung katalytischer Reaktionen¹.

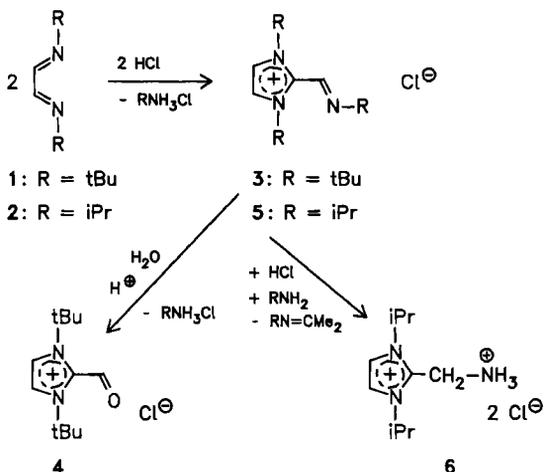
Auch die Reaktion von DAD mit Nucleophilen wie RLi oder RMgX und die lösungsmittelabhängige Steuerung von N- bzw. C-Addition wurde von uns ebenso untersucht wie die Reaktionen der DAD-Radikalanionen als Nucleophile gegenüber Alkyl- und Silylhalogeniden².

Mit starken Säuren, d. h. H^{\oplus} als Elektrophil, ist bisher nur ein Addukt vom Typ $DAD \cdot HClO_4$ bekannt. Für mehrere DAD wurden ähnliche Addukte postuliert, aber nicht charakterisiert³⁾. Wir konnten nun zeigen, daß DAD vom Typ der Glyoxal-bis(alkylimine) nach Protonierung durch Chlorwasserstoff weiterreagieren, und wir berichten im folgenden über eine neue, einstufige Imidazoliumsynthese aus DAD und über eine nicht metallkatalysierte Transaminierungsreaktion.

Reaktionen von Glyoxal-bis(alkyliminen) mit Chlorwasserstoff

Die Umsetzung der *N-tert*-Butylverbindung **1** mit trockenem Chlorwasserstoff in Toluol oder Dichlormethan gibt in ausgezeichneten Ausbeuten 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(*tert*-butyliminomethyl)imidazolium-chlorid (**3**) neben *tert*-Butylammoniumchlorid (Schema 1). Dazu gab es Vorversuche mit chlorwasserstoffhaltigem Tetrachlorsilan und DAD, die zu denselben Produkten führten und nicht zum möglichen Addukt $(DAD)SiCl_4$ ⁴⁾. Die Anwesenheit des Silans garantierte wasserfreie Bedingungen.

Schema 1



3 wird mit wäßriger Salzsäure zu 1,3-Di-*tert*-butyl-2-formylimidazolium-chlorid (**4**) hydrolysiert. *N,N'*-Dialkylierte 2-Formylimidazoliumsalze wurden bereits durch Alkylierung von 1-Alkylimidazol-2-carbaldehyden erhalten, welche ihrerseits z. B. aus 1-Alkylimidazolen durch Metallierung und nachfolgende Reaktion mit Dimethylformamid entstehen⁵⁾.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt die zu erwartenden vier Singulets, das ¹³C-Spektrum die erwarteten sieben Signale, wobei die Resonanzen bei $\delta = 120$ und 139 die Imidazoliumstruktur belegen⁶⁾, während man den Iminkohlenstoff bei $\delta = 148$ findet. Das IR-Spektrum stimmt in entsprechenden Banden mit denen unsubstituierter Imidazoliumsalze überein⁷⁾. Der Aldehyd **4** ähnelt spektroskopisch dem Imin **3**, doch ist hier die Carbonylbande bei 1705 cm^{-1} gegenüber der Iminbande in **3** bei 1635 cm^{-1} charakteristisch.

Bei der entsprechenden Reaktion der *N*-Isopropylverbindung **2** mit trockenem Chlorwasserstoff wird, vermutlich über eine nicht isolierte, 3-analoge Zwischenstufe **5**, die 2-Aminomethylverbindung als Hydrochlorid **6** erhalten. Die Ammoniumprotonen unterliegen im NMR-Experiment in D_2O oder CD_3OD einem H/D-Austausch. Daher überlagert sich ein intensiviertes Lösungsmittelsignal den im gleichen Bereich auftretenden Signalen der Methylengruppe und des Isopropyl-Septetts. **6** gibt sich auch besonders durch die IR-Banden zwischen 3000 und 2000 cm^{-1} als primäres Ammoniumsalz zu erkennen.

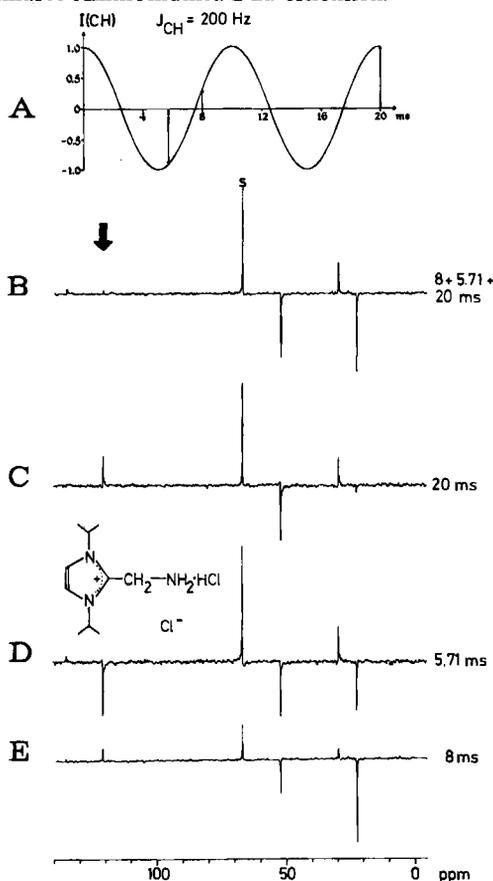


Abb. 1. In A ist die Intensität I eines CH-Signals mit $^1J_{CH} = 200\text{ Hz}$ als Funktion der Wartezeit τ (in ms) des APT-Experiments dargestellt. Die drei gewählten Wartezeiten (s. Text) sind durch Pfeile für die zugehörigen Intensitäten gekennzeichnet. In B–E sind APT-Spektren von **6** [in D_2O mit Dioxan als Standard (S)] wiedergegeben, und zwar in B die Summe von drei Teilspektren der angegebenen Wartezeiten (je 1000 Pulse), in C und D zwei Teilspektren zu je 1000 Pulsen und in E schließlich ein 3000-Pulse-Spektrum mit der häufig genutzten Wartezeit von 8 ms. Die Intensität des Signals bei $\delta = 120.7$ im 20-ms-APT-Spektrum C entspricht nicht ganz der Erwartung gemäß A, da bei dieser relativ langen Wartezeit bereits Relaxationseffekte eintreten.

Das Summenspektrum B ergibt für Signale mit üblichen Kopplungskonstanten gegenüber dem 8-ms-Spektrum E leicht veränderte Intensitäten. Über die Teilspektren werden ohne zusätzlichen Meßzeitbedarf Signale mit ungewöhnlichen Kopplungskonstanten erschlossen.

Bei der ^{13}C -NMR-Analyse der Verbindung **6** hat sich eine von uns routinemäßig verwendete Abwandlung des APT-Experiments^{8,9)} bewährt (s. experimenteller Teil), bei der anstelle von $3n$ Spektren der meist üblichen Wartezeit von $\tau = 8$ ms je n Teilspektren bei drei verschiedenen Wartezeiten (5,71, 8 und 20 ms) gespeichert werden. Dadurch kann ohne zusätzlichen Zeitaufwand eine ungewöhnliche CH-Kopplung erkannt und eine Mißinterpretation vermieden werden, wie dies in Abb. 1 für das Signal bei $\delta = 120.7$ deutlich wird. Ohne Anwendung bereits strukturbezogener, selektiver Wartezeiten¹⁰⁾ wird so die Imidazoliumstruktur für **6** gleichfalls gestützt¹¹⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **3**

Da die von **3** erhaltenen NMR-Spektren nicht mit dem zunächst erwarteten Produkt³⁾ DAD·HCl in Einklang zu bringen waren, zudem die Elementaranalysen etwa für eine Zusammensetzung $(\text{DAD})_3(\text{HCl})_2$ sprachen, führten wir eine Einkristall-Strukturuntersu-

Tab. 1. Atomkoordinaten von **3** (mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

	X/A		Y/B		Z/C	
C11	0.07822(4)		0.06842(12)		0.37349(4)	
C12	0.50000(0)		0.24980(40)		0.75000(0)	
N1	0.22622(13)		0.04932(25)		0.74062(11)	
N3	0.14421(13)		0.07156(26)		0.64185(10)	
N7	0.32824(14)		-0.03905(27)		0.63861(12)	
C4	0.15094(18)		0.05754(34)		0.74375(16)	
C5	0.11253(19)		0.05774(36)		0.68273(14)	
C6	0.30604(17)		0.07356(41)		0.65268(14)	
C10	0.28785(17)		0.06944(38)		0.79941(13)	
C11	0.25402(20)		0.11697(59)		0.85687(21)	
C12	0.31575(39)		-0.07036(54)		0.80857(24)	
C13	0.34961(20)		0.16423(61)		0.79021(22)	
C30	0.14122(16)		0.07226(34)		0.56876(12)	
C31	0.06496(21)		0.13960(46)		0.55197(18)	
C32	0.13693(26)		-0.07035(43)		0.54676(18)	
C33	0.19759(20)		0.15163(43)		0.53846(16)	
C70	0.39881(18)		-0.05499(39)		0.61199(16)	
C71	0.44953(26)		-0.13588(61)		0.66099(25)	
C72	0.43702(29)		0.07310(60)		0.60109(33)	
C73	0.37810(29)		-0.13407(68)		0.55123(25)	
C2	0.23371(16)		0.07528(32)		0.67797(13)	
H4	0.12718(153)		0.05488(278)		0.78447(137)	
H5	0.05595(193)		0.05329(312)		0.67019(148)	
H6	0.32606(168)		0.17172(330)		0.64450(139)	
H111	0.30289(269)		0.11404(467)		0.90518(231)	
H112	0.25098(301)		0.00540(560)		0.85919(257)	
H113	0.23201(269)		0.21700(544)		0.84354(205)	
H121	0.35276(282)		-0.07448(473)		0.85060(254)	
H122	0.33891(261)		-0.10412(467)		0.76179(234)	
H123	0.27087(273)		-0.15583(526)		0.80559(216)	
H131	0.37077(268)		0.18206(540)		0.74895(222)	
H132	0.38297(257)		0.17209(483)		0.83410(221)	
H133	0.32266(286)		0.26243(547)		0.78326(222)	
H311	0.02008(273)		0.08968(456)		0.56708(222)	
H312	0.05069(240)		0.15444(447)		0.49302(210)	
H313	0.08030(272)		0.23638(492)		0.57330(210)	
H321	0.11175(258)		-0.06822(464)		0.49677(235)	
H322	0.09830(272)		-0.13037(480)		0.57055(222)	
H323	0.18834(279)		-0.12970(500)		0.56314(210)	
H331	0.24901(30)		0.10152(43)		0.54338(16)	
H332	0.20635(20)		0.24623(43)		0.55864(16)	
H333	0.17422(20)		0.15985(43)		0.48948(16)	
H711	0.41893(26)		-0.22221(61)		0.66570(25)	
H712	0.45368(26)		-0.07956(61)		0.70321(25)	
H713	0.50350(26)		-0.16105(61)		0.65329(25)	
H721	0.38994(277)		0.08677(519)		0.55793(235)	
H722	0.48372(294)		0.05241(468)		0.58738(233)	
H723	0.45537(283)		0.03803(582)		0.65658(287)	
H731	0.42365(276)		-0.15456(514)		0.53635(227)	
H732	0.34012(291)		-0.07757(524)		0.51948(242)	
H733	0.34170(287)		-0.23214(470)		0.56579(204)	

chung durch. Diese ergab die den Elementaranalysen besser entsprechende Zusammensetzung der farblosen, monoklinen Kristalle gemäß der Formel $C_{16}H_{30}ClN_3$. Die Gitterdimensionen sind $a = 18.111(6) \text{ \AA}$, $b = 10.137(3) \text{ \AA}$, $c = 21.112(8) \text{ \AA}$, $\beta = 100.09(3)^\circ$, $V = 3816(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_{\text{ber}} = 1.044 \text{ g/cm}^3$, gemessen mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$). Die Auswertung von 2396 Reflexen im Beugungsbereich $2\Theta \leq 50^\circ$ ergab nach Durchführung einer Patterson-Synthese¹²⁾, und Verfeinerung der so erhaltenen Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate im Vollmatrixverfahren einen R -Wert von 0.0695 ($R_w = 0.0507$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet. Die Wasserstoffatome 4-H, 5-H und 6-H wurden mit isotropen Temperaturfaktoren, alle übrigen H-Atome mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor gerechnet. Die Lage der H-Atome an C-33 und C-71 konnte nicht eindeutig bestimmt werden, deshalb wurde ideal-tetraedrische Koordination des zugehörigen C-Atoms angenommen und hier nur die C-C-Rotation freigegeben.

Die Atomkoordinaten enthält Tab. 1. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur des Kations. Der Imidazoliumring ist nahezu eben und bildet mit der Ebene des Iminsystems einen Winkel von 85.1° ¹³⁾.

Das Ringsystem weist normale Strukturparameter auf¹⁴⁾. Die Verdrillung der Azomethingruppe aus der Ringebene ist zunächst sicher sterischen Ursprungs, doch legt die nahezu perfekte Orthogonalität der beiden π -Systeme nahe, daß eine Konjugation zweier benachbarter, partiell positiver C-Atome vermieden wer-

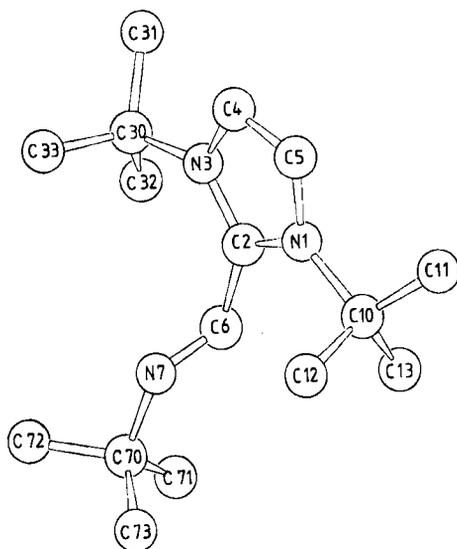


Abb. 2. Struktur des Kations 3. Das auf zwei Lagen fehlgeordnete Chlorid-Ion (s. Tab. 1) ist nicht gezeigt, ebenso sind aus Gründen der Übersicht die H-Atome ausgelassen. Wichtige Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$); Standardabweichungen (in Klammern) in Einheiten der letzten Dezimalstelle: N1–C2 1.355(3), C2–N3 1.353(3), N3–C4 1.387(3), C4–C5 1.356(4), C5–N1 1.382(4), C2–C6 1.499(4), C6–N7 1.263(4); N1–C2–N3 107.9(3), C2–N3–C4 108.3(2), N3–C4–C5 107.7(3), N3–C2–C6 125.7(3), N1–C2–C6 1.262(3), C2–C6–N7 115.4(3); N1–C2/C6–N7 85.1

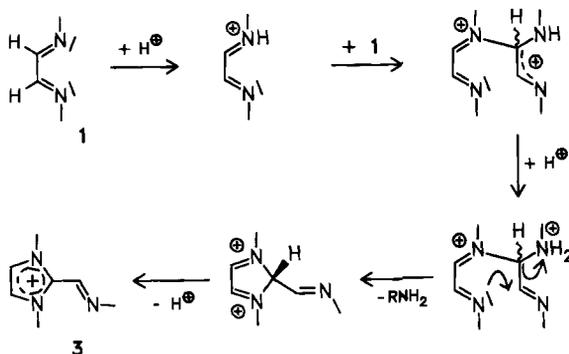
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FIZ Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51663, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

den soll. In der vorliegenden Konformation könnte es zu einer stabilisierenden Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Iminstickstoffs und dem Imidazolium- π -System kommen. Eine solche Wechselwirkung könnte auch die eigenartige *gauche*-Konformation von **1** in der Gasphase erklären, wie sie aus Elektronenbeugungsuntersuchungen erschlossen wurde¹⁵⁾.

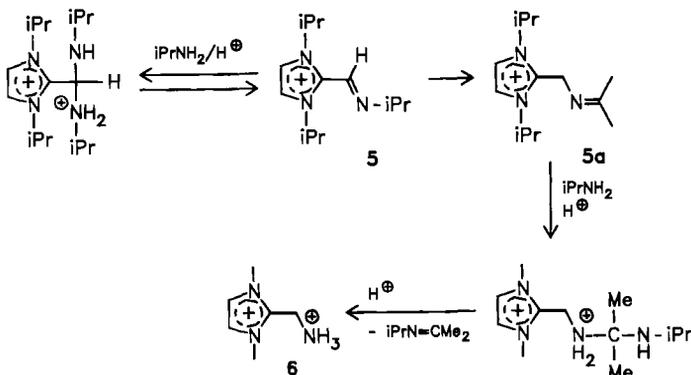
Diskussion

Die Imidazoliumbildung ließe sich folgendermaßen erklären (Schema 2): Protoniertes **1** wird an einem Iminkohlenstoff von weiterem **1** nucleophil angegriffen. Das Zwischenprodukt wird erneut protoniert und spaltet *tert*-Butylamin ab unter gleichzeitiger Ausbildung einer zweiten C–N-Bindung. Das formal entstehende Dikation stabilisiert sich durch Abgabe von H^+ zum Produkt **3**; *tert*-Butylaminhydrochlorid wird nach NMR-Integration in äquimolarer Menge gebildet.

Schema 2



Schema 3



Die Weiterreaktion von **5** beruht auf der Anwesenheit eines H-Atoms am α -Kohlenstoff des Iminsubstituenten. **5** ist damit im Gegensatz zu **3** tautomeriefähig (**5a**). Die tautomeren Imine sind protonierbar, doch nur das zu **5a** gehörende protonierte Ketimin ergibt nach nucleophiler Addition von Isopropylamin ein

protoniertes Aminal, dem zwei verschiedene Zerfallswege offenstehen, nämlich zurück zu **5a** bzw. unter Abspaltung von Isopropylidenisopropylamin zum Produkt **6**. Das ausgehend von **5** statt **5a** erhältliche Aminal kann dagegen nur zu **5** zurückspalten (Schema 3).

Bei der Reaktion von **5** zu **6** handelt es sich um eine Transaminierungsreaktion, die zweifellos durch den Imidazoliumsubstituenten induziert wird. Ähnliche, jedoch metallkatalysierte Reaktionen wurden von *Gebert* und *Kerékjártó*⁵⁾ untersucht. Ohne Metallkatalyse arbeitende Modellsysteme für Transaminierungsreaktionen vom Typ der 4-Formylpyridine, die nach dem Vitamin B₆-Prinzip arbeiten, sind zahlreich untersucht worden¹⁶⁾.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, sowie der *Hoechst AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 SY-FT und AM 360 der Firma Bruker aufgenommen. Bei dem oben erwähnten Routine-APT-Verfahren (RAPT) werden Teilspektren bei $\tau = 8, 20$ und 5.71 ms Wartezeit aufgenommen und separat gespeichert (jeweils n Durchgänge). Die Wartezeiten τ sind optimiert auf Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CH}} = 125, 150$ ($n \times 50$) und 175 Hz. In der Regel ergibt sich das Übersichtsspektrum dann aus der Addition der drei Teilspektren und liefert für den üblichen Bereich der $^1J_{\text{CH}}$ -Werte von 120 – 180 Hz ein Spektrum, bei dem die Intensitäten der Linien mit $^1J_{\text{CH}} \approx 130$ Hz etwas reduziert, die der Linien mit $^1J_{\text{CH}} > 150$ Hz verstärkt sind gegenüber einem Standardspektrum mit $\tau = 8$ ms und $3n$ Durchgängen. Für die große Mehrzahl der Spektren ergibt sich demnach eine gewisse Intensitätsnivellierung für den normalen Kopplungskonstantenbereich. Darüber hinaus erlaubt die separate Speicherung der Teilspektren die nachträgliche Inspektion, z. B. bei Unklarheiten in der Spektreninterpretation, ohne daß eine erneute Messung notwendig ist. Das Intensitätsverhalten in den Teilspektren liefert zusätzliche Hinweise auf $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten (z. B. alle $^1J_{\text{CH}} = n \times 50$ Hz intensiv im $\tau = 20$ -ms-Spektrum) und kann zur Interpretation herangezogen werden (s. Abb. 1).

IR-Spektren wurden mit Geräten Perkin-Elmer 577 und Pye Unicam SP 1100 aufgenommen. Die Einkristallröntgenbeugungsuntersuchung wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2, durchgeführt.

Die Diazadiene **1** und **2** wurden nach Literaturmethoden dargestellt¹⁷⁾.

1,3-Di-tert-butyl-2-(tert-butyliminomethyl)imidazolium-chlorid (3): In eine Lösung von 3.4 g (20 mmol) **1** in 100 ml Toluol wird bei Raumtemp. während 2 h langsam über konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Das sich abscheidende bräunliche Öl verfestigt sich bald. Nach Filtration wird die Kristallmasse in 50 ml trockenes Dichlormethan gegeben, wobei sich das Imidazoliumchlorid löst und das *tert*-Butylammoniumchlorid zurückbleibt. Nach erneuter Filtration und Waschen des Rückstands mit 2×5 ml Dichlormethan läßt man die vereinigten Filtrate in 100 ml Diethylether einfließen. Das ausfallende, farblose Produkt wird abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.8 g (93%). Die für die Strukturbestimmung benötigten Kristalle wurden aus Aceton/Toluol erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.41$ (s, 9H), 1.73 (s, 18H), 7.98 (s, 4-H, 5-H), 8.91 (s, CH=N). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 28.1$ (CH₃, Imin), 30.7 (CH₃, Imidazol), 61.2 (C_{quart.}, Imin), 62.9 (C_{quart.}), 120.4 (C-4, C-5), 139.3 (C-2), 147.8 (C=N).

C₁₆H₃₀ClN₃ (299.9) Ber. C 64.08 H 10.08 Cl 11.82 N 14.01

Gef. C 64.72 H 10.48 Cl 11.76 N 13.98

1,3-Di-tert-butyl-2-formylimidazolium-chlorid (4): Zu 1.5 g (5 mmol) **3** gibt man 10 ml wäbr. 1 M HCl und rührt 1 h. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile nimmt man den Rückstand mit 3 × 20 ml Dichlormethan auf, filtriert, trocknet mit Na₂SO₄, engt auf etwa 20 ml ein und fällt durch Kühlen das Produkt. Ausb. 0.7 g (57%). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.67 (s, 18H), 4.67 (HOD, innerer Standard), 7.80 (s, 4-H, 5-H), 10.53 (s, CHO). — ¹³C-NMR (D₂O): 30.0 (CH₃), 64.7 (C_{quart.}), 122.3 (C-4, C-5), 138.2 (C-2), 181.4 (CHO). — IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O).

2-(Aminomethyl)-1,3-diisopropylimidazolium-chlorid-hydrochlorid (6): In die Lösung von 14.0 g (100 mmol) **2** in 250 ml trockenem Dichlormethan wird 4 h lang über konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff langsam eingeleitet. Unter starker Dunkelfärbung entsteht ein Zweiphasengemisch. Nach Zugabe von 400 ml trockenem Diethylether bilden sich binnen 4 Tagen schmutzigweiße Kristalle aus, die abfiltriert, mit 2 × 10 ml Ethanol gewaschen und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert werden. Ausb. 10.5 g (83%). — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.61 (d, 12H, *J* = 6.6 Hz), 4.76 (s, 2H), 4.95 (sept, 2H), 8.01 (s, 4-H, 5-H). — ¹³C-NMR (D₂O): δ = 22.1 (CH₃), 29.2 (CH₂), 51.9 [CH(CH₃)₂], 66.5 (Dioxan, innerer Standard), 120.7 (C-4, C-5), 134.9 (C-2).

C₁₀H₂₁Cl₂N₃ (254.2) Ber. C 47.24 H 8.23 Cl 27.89 N 16.53
Gef. C 46.91 H 8.69 Cl 28.88 N 16.33

CAS-Registry-Nummern

1: 30834-74-3 / 2: 24764-90-7 / 3: 100814-02-6 / 4: 100814-03-7 / 6: 100814-04-8

- ¹⁾ ^{1a)} H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem.* **95**, 801 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 778 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1138. — ^{1b)} R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **117**, 1913 (1984). — ¹⁾ H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.* **117**, 694 (1984).
- ²⁾ ^{2a)} L. Stamp und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **277**, 297 (1984). — ^{2b)} H. tom Dieck, B. Bruder und K.-D. Franz, *Chem. Ber.* **116**, 136 (1983). — ^{2c)} H. tom Dieck und E. Haupt, *Chem. Ber.* **116**, 1540 (1983).
- ³⁾ J. M. Kliegman und R. K. Barnes, *Tetrahedron* **26**, 2555 (1970).
- ⁴⁾ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg, *Monatsh. Chem.* **98**, 1415 (1967).
- ⁵⁾ U. Gebert und B. von Kerékjártó, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 644.
- ⁶⁾ R. J. Pugmire und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4232 (1968).
- ⁷⁾ ^{7a)} A. M. Bellocq und Ch. Garrigou-Lagrange, *Spectrochim. Acta*, Part A **27**, 1091 (1971). — ^{7b)} D. H. Bonsor, B. Borah, R. L. Dean und J. L. Wood, *Can. J. Chem.* **54**, 2459 (1976).
- ⁸⁾ E. Haupt, 5. Diskussionstagung Fachgruppe Magnetische Resonanzspektroskopie der GdCh. Kloster Walberberg, Oktober 1983.
- ⁹⁾ S. L. Patt und J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **46**, 535 (1982).
- ¹⁰⁾ K. F. Elgert und R. Kosfeld, *J. Magn. Reson.* **56**, 1 (1984).
- ¹¹⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, New York 1984.
- ¹²⁾ G. Sheldrick, *Programs for crystal structure determination*, Cambridge 1976.
- ¹³⁾ PARST 7, M. Nardelli, *Programs for Crystallographic Determinations*.
- ¹⁴⁾ V. Langer, K. Huml und G. Reck, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **38**, 298 (1982).
- ¹⁵⁾ I. Hargittai und R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, Ser. A **30**, 540 (1976).
- ¹⁶⁾ C. Zimmermann und R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1490 (1984).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} H. tom Dieck, K.-D. Franz und W. Majunke, *Z. Naturforsch.*, Teil B **30**, 922 (1975). — ^{17b)} H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 92 (1971).

[168/85]