

Die Borierung von Lactamen und Harnstoffen mit einem Amino-imino-boran

Gilbert Geisberger, Katharina Neukirchinger und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. August 1989

Key Words: *N*-Boryl lactams / Isoourea, triborated / Isothiourea, triborated / *N/O* Borotropism / Calculations, MNDO

Contribution to the Chemistry of Boron, 201¹⁾. – Boration of Lactams and Ureas by an Amino-Imino-Borane

Pyrrolidon reacts with (*tert*-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**1**) to give the *N*-borated lactam **2**. Diketopiperazine behaves similarly. It is borated on both of its N atoms to form **3**. Urea and **1** give access to the *O,N,N*-triborated isoourea derivative **4**, which contains the structural unit of a ketiminoborane. The diborated carbodiimide **10** is ultimately

obtained from **1** and thiourea via the triborated isothiourea derivative **9**. MNDO calculations have been used to estimate the relative thermodynamic stabilities of *O/N* borotropes of carbonic acid amides and lactams. They demonstrate that the *O* isomers gain in stability by increasing the size of *N* substituents.

Amino-imino-borane reagieren bereitwillig mit protonenaktiven Verbindungen HX unter Addition an die BN-Dreifachbindung²⁾. Mit Ammoniak sowie primären und sekundären Aminen entstehen dabei gemischt substituierte Triaminborane, während Carbonsäuren über die Stufe von Carboxydiaminboranen $RC(O)OB(NHR)NR_2$ hinaus unter BN-Spaltung zu Alkylammoniumsalzen des Tetracarboxylatoborat-Anions $B[OC(O)R]_4^-$ führen³⁾. Carbonsäureamide werden *N*-boriert. *O*-Isomere entstehen nur, wenn das Carbonsäureamid einen sperrigen *N*-Alkylsubstituenten trägt⁴⁾. Um weitere Informationen zur *N/O*-Borotropie von

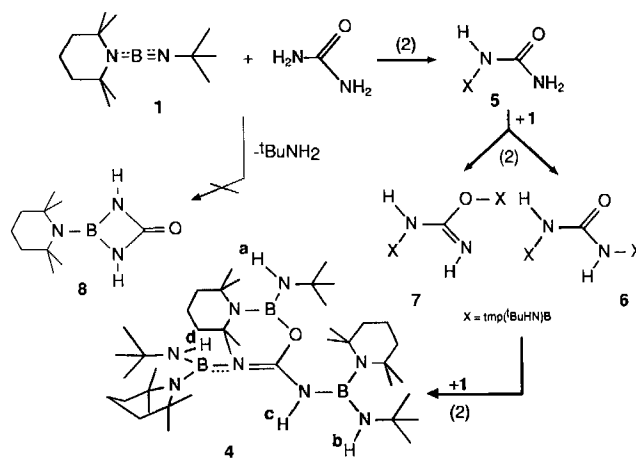
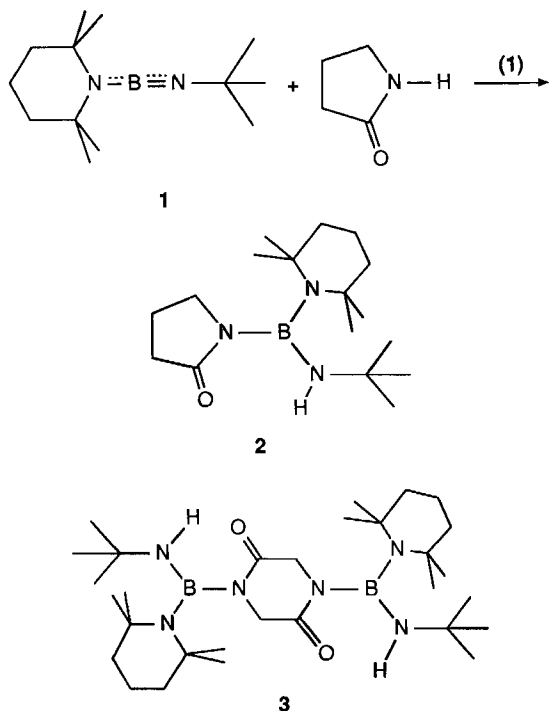
Verbindungen mit Carbonsäureamid-Funktion zu erhalten, haben wir nun Lactame und Harnstoffe in ihrem Verhalten gegenüber einem Amino-imino-boran untersucht.

Reaktionen mit Lactamen

In Hexan reagiert 2-Pyrrolidon rasch mit **1** im Molverhältnis 1:1 nach Gl. (1) zum Amido-bis(amino)-boran **2**. Hinweise auf die Bildung des *O*-Isomeren fanden sich nicht. Gleiches gilt für die sehr langsam ablaufende Umsetzung mit 2,5-Diketopiperazin, die ausschließlich zu **3** führt. Grund hierfür dürften die heterogenen Reaktionsbedingungen sein.

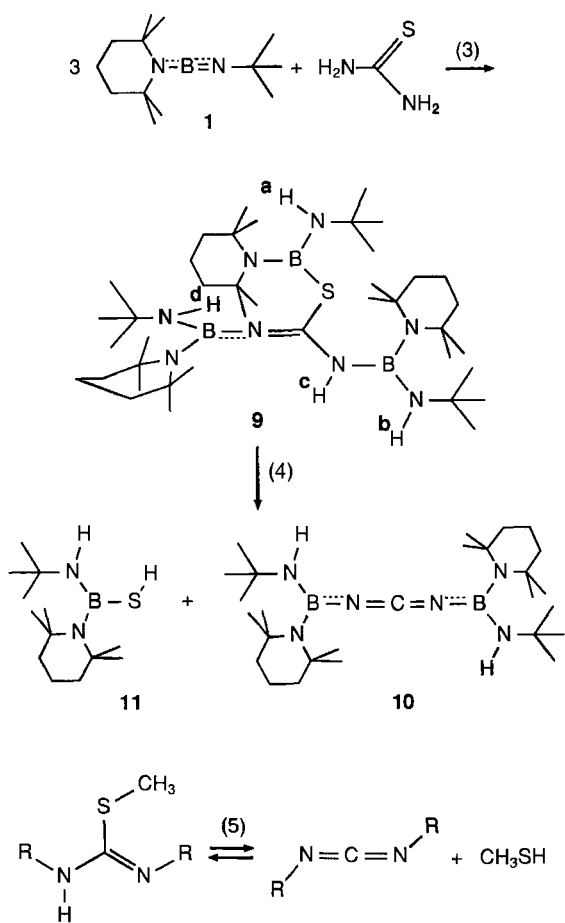
Reaktionen mit Harnstoff und Thioharnstoff

Obwohl Harnstoff in Hexan praktisch unlöslich ist, setzt er sich relativ schnell mit **1** nach Gl. (2) um. Es entsteht das sehr gut lösliche triborierete Isoharnstoff-Derivat **4**, das eine Ketiminoboran-Struktureinheit enthält (s.w.u.). Wahrscheinlich bestimmt die Monoborierung zu **5** als langsamster



Schritt das Reaktionsgeschehen. Über den doppelt borierten Harnstoff **6** erfolgt die Triborierung aus dem Imidat-Isomeren **7** heraus. Eine intramolekulare Cyclisierung des Monoborierungsprodukts **5** zu **8** wird nicht beobachtet.

Auch Thioharnstoff wird von **1** triboriert. Dabei bleibt die Reaktion (3) nicht auf der Stufe **9** stehen, sondern führt weiter zu dem diborierten Carbodiimid **10**. Die Halbwertszeit der Zersetzung von **9** zu **10** beträgt bei Raumtemperatur etwa fünf Stunden. Nach drei Tagen ist kein **9** mehr nachweisbar (IR-Bande bei 1665 cm^{-1}). **10** ist auch aus **1** und Cyanamid darstellbar^{5,6}. Die Zersetzung von **9** entspricht alkylsubstituierten Isothioharnstoffen⁷; das Gleichgewicht (5) verschiebt sich beim Abfangen von Methylmercaptan auf die Carbodiimid-Seite⁸. Eine Rückreaktion wird im Falle der Produkte der Reaktion (4), wohl aus sterischen Gründen, nicht beobachtet.



N/O-Borotropie

N-Alkylcarbonsäureamide reagieren mit Trialkylboranen um 100°C zu *N*-Alkyl-*N*-(diorganylboryl)carbonsäureamiden⁹. Analoge Verbindungen entstehen bei der Reaktion von *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin¹⁰. *O*-Isomere werden bei diesen Reaktionen nicht gebildet, während bei der Trimethylsilylierung von Carbonsäureamiden *O*-Silylierung erfolgt¹¹. Die Umsetzung von Diorganylhalogenboranen mit (Trimethylsilyl)triorganylharnstoffen liefert ausschließlich Ureidoborane des Typs $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{CO}-\text{NR}_2^{\prime\prime}$ ^{12,13}. Zu bor-

haltigen sechs- oder achtgliedrigen Heterocyclen gelangt man bei der Einwirkung von BR_3 , R_2BX , RBX_2 bzw. $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ auf Diorganyl- oder Triorganylharnstoffe. Dabei wird wahrscheinlich die Zwischenstufe *N/O*-diborierter Isobiuret-Verbindungen durchlaufen. Letztere sind in zwei Fällen isoliert worden¹³. Borierte Amide entstehen ferner besonders leicht bei der Addition von R_2BX -Verbindungen ($\text{X} = \text{OR}^{14}$, $\text{SR}^{14,15}$, NHR^{16}) und $\text{NR}_2^{15,17}$) an Carbodiimide, Phenylisothiocyanat oder Organylisocyanate. Stets wurden *N*-borierte Produkte formuliert.

Die alleinige Bildung von *N*-boriertem Acetamid, Pyrolidon und Diketopiperazin einerseits und von *N/O*-Isomeren-Gemischen bei der Umsetzung von **1** mit *N*-Isopropyl- und *N*-*tert*-Butylacetamid wirft einerseits die Frage nach der thermodynamischen Stabilität der *N/O*-Borotropen auf und andererseits, ob die beobachtete Produktverteilung bereits einem Gleichgewichtszustand entspricht. Da sich im Temperaturbereich von -10 bis 160°C (in Diglyme-Lösung) die Produktverhältnisse der borierten *N*-Isopropyl- und *N*-*tert*-Butylacetamide praktisch nicht ändern^{4,6}, sollten diese den thermodynamischen Stabilitäten entsprechen. Der Energieunterschied zwischen den beiden Borotropen kann somit nicht sehr wesentlich sein.

Die Stabilität beider *N/O*-borierter Carbonsäureamide läßt sich mit Modellrechnungen abschätzen. Das MNDO-Verfahren¹⁸ liefert für das Modellsystem $\text{H}_2\text{NB}=\text{NH}/\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2$ die in Abb. 1a dargestellten Ergebnisse. Danach ist das *N*-Isomere um 41.8 kJ/mol stabiler als das *O*-Isomere. Dieser relativ kleine Energieunterschied sollte eine Überführung des einen Isomers in das andere über die aufgeführte Vierring-Zwischenstufe ermöglichen, die um 86.4 kJ/mol energiereicher als das *O*-borotrope Produkt ist. Wir haben nicht geprüft, ob die Überführung der beiden Isomeren ineinander auf dem Wege einer intermolekularen Reaktion, die über ein achtgliedriges Ringsystem führen müßte, energetisch günstiger ist als die hier angenommene intramolekulare Isomerisierung.

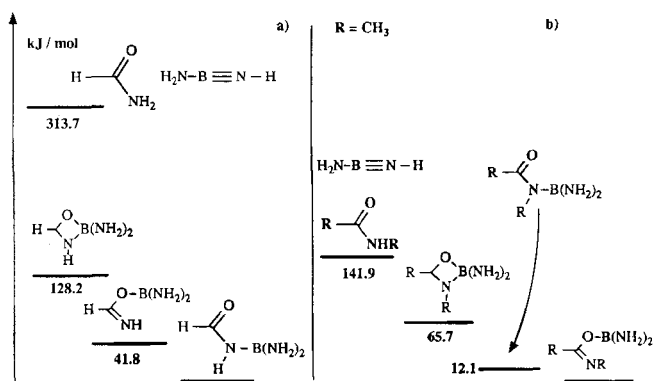


Abb. 1. Stabilitätsdifferenzen (in kJ/mol) für *N/O*-borotrope Formamide und *N*-Methylacetamide

Dieses Ergebnis der Modellrechnung ist überraschend, denn die Stärke der BO -Bindung übertrifft die der BN -Bindung um etwa 125 kJ/mol ¹⁹. Das *O*-Borotrope sollte somit begünstigt sein. Da dies nicht der Fall ist, muß die Summe der $\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{N}$ -Bindungsstärken jene des $\text{C}-\text{O}/\text{C}=\text{N}$ -

Paares übertreffen und den Energieunterschied zwischen BO- und BN-Bindung überkompensieren.

Um das Modell der Realität besser anzugleichen, haben wir auch das System $H_2NB=NH/CH_3C(O)NHCH_3$ untersucht. Wie Abb. 1b zeigt, erweist sich nun das *O*-Isomer als die thermodynamisch stabilere Verbindung, wobei der Energieunterschied zwischen den N/O-Isomeren etwa um die Hälfte geringer ist als im Fall des Formamid-Beispiels. Das Ergebnis der Modellrechnung stimmt allerdings mit dem realen Fall der Umsetzung von *N*-Methylacetamid mit **1** nicht überein, sondern erst mit dem *N*-Isopropyl- und *N*-*tert*-Butyl-Derivat. Daß sich mit zunehmender Größe des *N*-Organylsubstituenten die Stabilität in Richtung des *O*-Borotropen verschiebt, ist auf die abnehmende Stärke der BN-Bindung zurückzuführen, da sich die Diaminoboran-Gruppe aus der Ebene der Säureamid-Funktion herausdreht, die BN- π -Bindung damit erheblich geschwächt wird. Im Gegensatz dazu ist aber das *N*-borotrope **2** ($\Delta H = 420$ kJ/mol) um 8 kJ/mol stabiler als das *O*-Isomere ($\Delta H = 412$ kJ/mol). Dies unterstreicht den oben erwähnten sterischen Effekt des *N*-Substituenten auf die Stabilität der borierten Amide.

Konstitution und Spektren

$\delta^{11}B$ von **2** und **3** (26.4 bzw. 27.6 ppm, Tab. 1) entspricht einem BN_3 -Strukturelement mehr als einer BN_2O -Einheit²⁰. Daß die Borierung an der NH-Gruppe des Pyrrolidons bzw. des Diketopiperazins erfolgt, belegen die ^{13}C -NMR-Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 179.8$ bzw. 169.3 ²¹. Im Vergleich mit den Daten für das freie Pyrrolidon erfährt nicht nur das Carbonyl-C-Atom einen geringen Abschirmungsverlust ($\Delta\delta = 2.3$ ppm) durch die Borierung, sondern auch alle übrigen Ring-C-Atome. Insbesondere ist davon das dem Ringstickstoffatom benachbarte C-Atom mit $\Delta\delta = 8.2$ ppm betroffen. Dies legt nahe, daß der Pyrrolidon-Ring weitgehend coplanar zur BN_3 -Molekülebene angeordnet ist und sein N-Atom in π -Wechselwirkung mit dem Boratom steht. Die MNDO-Geometrie entspricht dieser Vorstellung.

In beiden Verbindungen rotieren die tmp- und *t*BuHN-Gruppen ungehindert. Beobachtet werden jeweils vier Signale für die tmp-Gruppe und zwei für die *t*BuHN-Gruppe. Im IR-Spektrum der beiden Verbindungen erkennt man jeweils drei Banden im Bereich der NH-Valenzschwingungen ($3410, 3358, 3270$ cm^{-1} in **2**, $3402, 3258$ und 3190 cm^{-1} in **3**), ferner zwei Säureamid-Banden (1688 und 1660 cm^{-1} in **2**, 1675 und 1650 cm^{-1} in **3**). Erstere legen nahe, daß sich verschiedene Konformationen einstellen, die gemäß Kalottenmodell durch schwache $N-H\cdots O=C$ -Wasserstoffbrücken verursacht werden.

Die Formulierung des triborierten Harnstoffs **4** als Ketiminoboran-Derivat fußt auf der beträchtlichen Entschirmung des NH-Wasserstoffatoms H^d ($\delta^1H = 6.60$), während die NH-Protonen der beiden anderen *t*BuHN-Gruppen, H^a und H^b , bei $\delta = 2.88$ und 3.13 absorbieren. Das Signal des NH-Protons der Säureamid-Funktion liegt bei $\delta = 4.44$. Die starke Entschirmung des Protons H^d dürfte auf den durch die Ketimino-Gruppierung hervorgerufenen Anisotropie-Effekt zurückzuführen sein. Analoges gilt für das Iso-

Tab. 1. NMR-Daten der borierten Säureamide. Lösungsmittel C_6D_6 , falls nicht anders angegeben. Bezifferung des Tetramethylpiperidino-Ringes:



	$\delta^{11}B$ $h_{1/2}$	δ^1H 2-4-H	6,7-H	CMC ₃	NH	COCH ₂	
2	26.4 306	1.57-1.22	1.13	1.17	3.60	- ^{b)}	
3	27.6 550	1.6 m 1.7-1.0 m	1.21	1.21	3.52	3.89 s	
4	25.2 500		1.47 1.43 1.39	1.34 1.32 1.31	2.88 ^{a)} 3.13 ^{b)} 4.44 ^{c)} 6.60 ^{d)}		
9	32.8 26	^{c)}			2.83 ^{a)} 4.18 ^{b)} 5.20 ^{c)} 6.65 ^{d)}		
$\delta^{13}C$							
	C-1,5	C-2,4	C-6,7	C-3	CMe ₃	CMe ₃	Sonstige
2	52.0	39.4	31.9	17.0	50.2	31.2	179.8 (C=O) 33.1 (C-3'), 20.5 (C-4') 48.9 (C-5') ^{d)}
3	52.0	38.9	32.2	16.7	50.4	31.4	169.3 (C=O) 52.5 Ring-C
4	51.7 51.0 49.6	40.1 39.7 (1:2)	33.5 33.4 33.3	19.2 18.6 17.6	51.8 50.1 48.7	32.7 32.2 31.4	139.7 (C=N)
9	52.5 51.3 50.4	40.4 39.5	18.8 18.5	18.3	49.6 48.8	^{e)}	142.4 (C=N)

^{a)} In $CDCl_3$ -Lösung gemessen. — ^{b)} $\delta = 3.42$ t, $^3J(3'-H,4'-H) = 6.72$ Hz, 4'-H; 2.21 m, 2'-H; 1.87 m, 3'-H, jeweils 2H. — ^{c)} Zahlreiche Signale im Bereich 0.5-1.5 ppm. Zuordnung unsicher. — ^{d)} C-Atome des Pyrrolidon-Ringes. — ^{e)} 6 Signale im Bereich 34.0-27.3.

thioharnstoff-Derivat **9**. Die δ -Werte betragen 2.83, 4.18, 5.20 und 6.65. Für beide Verbindungen beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signalsätze für die tmp(*t*BuHN)B-Gruppen, wobei $\delta^{13}C = 139.7$ für **4** (in Harnstoff 161.2 ppm) und $\delta^{13}C = 142.2$ für **9** (in Thioharnstoff 182 ppm) die Iso-Form bestätigen. Die Verschiebungsdifferenz $\Delta^{13}C$ fällt erwartungsgemäß für das Harnstoff-Derivat geringer aus als für den Thioharnstoff²². Charakteristisch für beide Derivate sind nicht nur jeweils drei NH-Valenzschwingungen, sondern vor allem die sehr intensive CNB-Ketiminoboran-Bande bei 1725 cm^{-1} in **4** bzw. 1665 cm^{-1} in **9**. Diese Bindung ist somit nicht nur deutlich schwächer als in Allenen [$\nu(C=C=C) = 1920-2000$ cm^{-1}], sondern auch in monomeren (Alkylidenamino)boranen $R_2C=N=BR_2$ (1765 bis 1820 cm^{-1})²³. Grund dafür ist, daß eine Diaminoboran-Einheit am N-Atom der Ketiminino-Gruppierung gebunden ist, die wegen ihres elektronenreichen Charakters nurmehr ein schwacher π -Akzeptor ist.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den Fonds der Chemischen Industrie danken wir. Unser Dank gilt Frau D. Ewald für

die Aufnahme von Massenspektren, Frau U. Stara für das Registrieren zahlreicher NMR-Spektren sowie Herrn K. Schönauer und Frau L. Moser für die elementaranalytischen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Reinstickstoff oder i.Vak. durchgeführt. Lösungsmittel standen wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt zur Verfügung. Die eingesetzten Carbonsäureamide und Harnstoffe waren Handelsprodukte, die nach Umlösen zur Reaktion kamen. (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) erhielten wir nach der Literaturvorschrift²⁴. — Meßgeräte: Bruker AC 200 (¹¹B, ¹³C), Jeol FX 90 (¹H), Varian CH7 (70 eV), Perkin-Elmer 325 (Nujol-Verreibung). Standards: iTMS, eEt₂O—BF₃, negatives Vorzeichen bei Signalen niedrigerer Frequenz als der Standard. — Molmassen wurden massenspektrometrisch bestimmt. Die Werte sind für das Isotop ¹¹B angegeben. Die Intensitätsmuster entsprechen den berechneten.

(*tert*-Butylamino)(2-oxopyrrolidino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2**): 12.7 ml einer 0.6 M Lösung von **1** in Hexan tropft man unter Rühren zu einer Lösung von 700 mg 2-Pyrrolidon (8.2 mmol). Die Mischung erwärmt sich. Nach 7 h wird destillativ aufgearbeitet. Ausb. 1.71 g **2** (68%), hellgelbe, zähe Flüssigkeit, Sdp. 109 °C/1.5 10⁻³ Torr.

C₁₇H₃₄BN₃O (307.3) Ber. C 66.45 H 11.15 N 13.67
Gef. C 65.66 H 11.09 N 14.15

1,4-Bis[(*tert*-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]-2,5-piperazindion (**3**): Eine Suspension von 170 mg 2,5-Diketopiperazin (1.5 mmol) in 50 ml Hexan wird unter Rühren mit einer Lösung von 660 mg **1** (3.0 mmol) in 10 ml Hexan umgesetzt. Nach 20 h liegt eine klare Lösung vor. Nach Entfernen von Hexan kristallisiert man den öligen Rückstand aus Hexan/Toluol (1:1) bei -20 °C. Ausb. 530 mg **3** (64%), gelbliche Kristalle vom Schmp. 85–88 °C.

C₃₀H₆₀B₂N₆O₂ (558.5) Ber. C 64.52 H 10.83 N 15.05
Gef. C 65.13 H 11.20 N 14.46
Molmasse Gef. 558 (MS)

N,N',O-Tris[(*tert*-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]isoharnstoff (**4**): Zu einer Suspension von 150 mg Harnstoff (2.5 mmol) in 15 ml Hexan tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.5 mmol **1** in 50 ml Hexan. Nach 2 h wird vom Unlöslichen (100 mg Harnstoff, 1.7 mmol) abgetrennt und vom Filtrat das Hexan entfernt. Der Rückstand, in 5 ml Toluol aufgenommen, liefert bei -20 °C kristallines **4**. Ausb. 520 mg (86%), Schmp. 124 °C.

C₄₀H₈₅B₃N₈O (726.6) Ber. C 66.12 H 11.79 N 15.42
Gef. C 64.53 H 11.97 N 14.80

N,N',S-Tris[(*tert*-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]isothioharnstoff (**9**) und Bis[(*tert*-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]carbodiimid (**10**): Eine Lösung von 1.11 g **1** (5.0 mmol) in 50 ml Hexan tropft man unter Rühren zu einer Suspension von 380 mg Thioharnstoff (5.0 mmol). Nach 3 h liegt immer noch eine Suspension vor; die überstehende Lösung zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum mit Signalen bei δ = 40.5, 32.8 und 25.6 (Inten-

sitäten 1:1:5) an, daß **1** abreagiert hat. Nach Abfiltrieren von 250 mg Thioharnstoff (3.3 mmol) belegt das ¹H-NMR-Spektrum eine Produktverteilung von 30% **9**, 35% **10** und 35% **11**. (Nach weiterem dreitägigem Rühren oder nach 5stdg. Erhitzen der Lösung auf 80 °C ist kein **9** mehr nachweisbar.) Einengen der Lösung und Zugabe von 5 ml Toluol führt bei -78 °C zum Auskristallisieren des Carbodiimids **10**. Ausb. 410 mg (45%), Schmp. 52 °C, identisch mit authentischer Probe⁶. Weder **9** noch das Mercaptoboran **11** konnten analytisch erhalten werden, da **10** nie vollständig ausfiel. Bei sehr rascher Aufarbeitung (1 h) erhält man allerdings hauptsächlich **9**, dessen NMR-Daten damit sicher zugeordnet werden können.

CAS-Registry-Nummern

1: 89201-97-8 / 2: 123052-66-4 / 3: 123052-67-5 / 4: 123052-68-6 / 9: 123052-69-7 / 10: 123052-70-0 / 11: 123052-71-1 / HC(O)NH-B(NH₂)₂: 123052-72-2 / CH₃C[OB(NH₂)₂]=NCH₃: 123052-73-3 / 2-Pyrrolidon: 616-45-5 / 2,5-Diketopiperazin: 106-57-0 / Harnstoff: 57-13-6 / Thioharnstoff: 62-56-6

200. Mitteilung: Th. Gasparis-Ebeling, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 261.
- H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1603.
- A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.
- A. Brandl, G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 63.
- Über boriierte Carbodiimide berichten u.a. folgende Arbeiten: W. Einholz, W. Haubold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1367; W. Schroen, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1969.
- G. Geisberger, *Dissertation*, Universität München, 1989.
- P. Schlack, G. Keil, *Liebigs Ann. Chem.* **661** (1963) 164.
- E. Vowinkel, G. Clausen, *Chem. Ber.* **107** (1974) 898.
- V. A. Dorochoy, L. I. Lavrinovich, I. P. Yakovlev, B. M. Mikhailov, *J. Obshei. Khim.* **41** (1971) 2501; K. Lang, F. Schubert, US-Patent 3065267 [*Chem. Abstr.* **58** (1963) 10236].
- A. Meller, W. Maringgele, *Chem. Ber.* **111** (1978) 538.
- W. Maringgele, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436** (1977) 173.
- W. Maringgele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467** (1980) 140.
- W. Maringgele, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3271.
- R. Jefferson, M. F. Lappert, B. Prokai, B. P. Tilley, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1584.
- T. Mukaiyama, S. Yamamoto, K. Inomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 2807.
- R. H. Cragg, M. F. Lappert, B. P. Tilley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2108.
- H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, K. Niedenzu, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2115.
- M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899. Benutzt wurde das von W. Thiel modifizierte MNDO-Programm in der PC-Version.
- H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **1953** 4025; A. French, P. Gardner, *Progr. Boron Chem.* **3** (1977) 177.
- H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds in NMR Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Bd. 14, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1978.
- H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.
- H. O. Kalinowski, H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **6** (1974) 305; **7** (1975) 128.
- C. Summerford, K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2010.
- H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.

[266/89]