

227. Arylierungen von cyclischen Guanidin-Analogen mit α -halogenierten Anthrachinonen: neue Anthrapyrimidine

von Jean-Marie Adam, Tammo Winkler und Grety Rihs

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

(23. IV. 82)

Arylation Reaction of Cyclic Guanidine-Analogs with α -Halo-anthraquinones: New Anthrapyrimidines

Summary

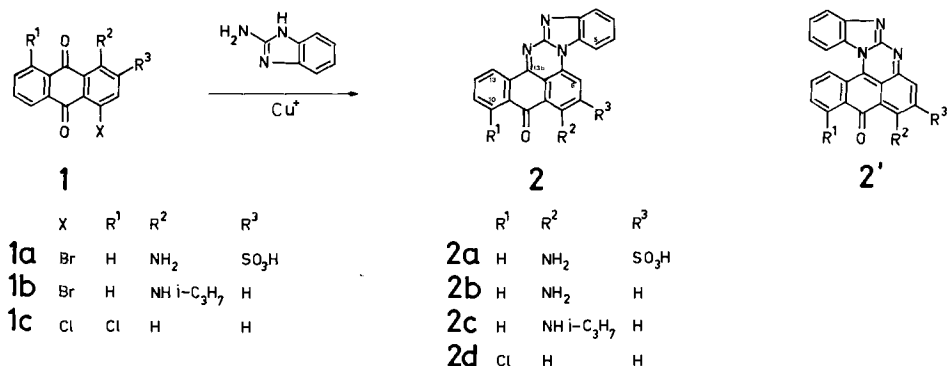
2-Amino-benzimidazole gives on *Ullmann*-reaction with α -halo-anthraquinones such as 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonic acid (**1a**) the new benzimidazo-anthrapyrimidine **2a**, whereas 3-amino-triazole gives under the same conditions two products: the 1,2,4-triazoloanthrapyrimidine **7** and 1-amino-4-(3-amino-1,2,4-triazolyl)anthraquinone-2-sulfonic acid (**8**). The new structures were elucidated by ^1H - and ^{13}C -NMR. and X-ray analysis.

Die Umsetzung von cyclischen Guanidin-Analogen wie 2-Aminoimidazol 2-Aminobenzimidazol und 3-Aminotriazol mit halogenierten Verbindungen wurde schon beschrieben [1]. Die Arylierung oder Alkylierung findet in den meisten Fällen nicht an der Aminogruppe sondern an einem N-Atom des Heterocyclus statt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Einführung von heterocyclischen Systemen in den Anthrachinonkern [2] wurden α -halogenierte Anthrachinonverbindungen mit 2-Aminobenzimidazol und 3-Aminotriazol umgesetzt. Wir berichten hier über die Struktur der Reaktionsprodukte.

Umsetzung mit 2-Aminobenzimidazol. – Die durch Cu katalysierte Reaktion der α -Halogen-anthrachinonderivate **1** mit 2-Aminobenzimidazol (*Ullmann*-Reaktion) führt in quantitativer Ausbeute zu Produkten vom Typ **2** (*Schema 1*), deren Struktur aus ihren ^1H -NMR. Spektren folgt. Der grosse Verschiebungsunterschied von H–C(13) und H–C(10) (z. B. in **2a** 8,93 und 8,42 ppm) weist auf Ringbildung unter Einschluss von C(13b) hin, da 1,4-Diaminoanthrachinone für diese Protonen ein Multiplett bei ca. 8,3 ppm ergeben. Fände die *Ullmann*-Reaktion an der primären Aminogruppe statt, erhielte man die zu **2** isomere Struktur **2'**, die durch die chemische Verschiebung von H–C(6) (z. B. 8,99 ppm in **2b**) ausgeschlossen werden kann. Diese Tieffeldverschiebung wird durch den Benzoring des Benzimidazols verursacht und kann durch die Struktur **2'** nicht erklärt werden. Die räumliche Nähe von H–C(6) und H–C(5) wurde ferner durch ein NOE-Experiment bewiesen. Die Struktur der Verbindung **2a** wird bestätigt durch die Elementaranalyse, die ^1H -NMR. und die Massenspektren seines entsulfonierten Derivats **2b**.

Schema 1

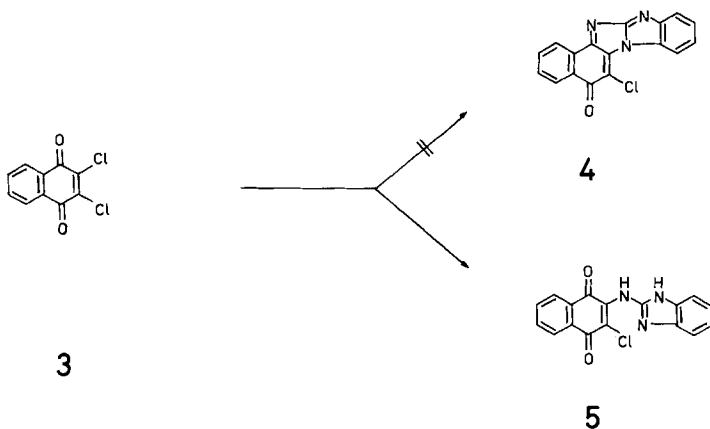


Analog werden **2c** und **2d** erhalten, wobei bemerkenswert ist, dass auch wenn 2 mol Benzimidazol eingesetzt werden nur ein Cl-Atom von **1c** reagiert. Diese Besonderheit kann auf die Schwerlöslichkeit von **2d** zurückgeführt werden, die einen zweiten Angriff durch 2-Aminobenzimidazol erschwert.

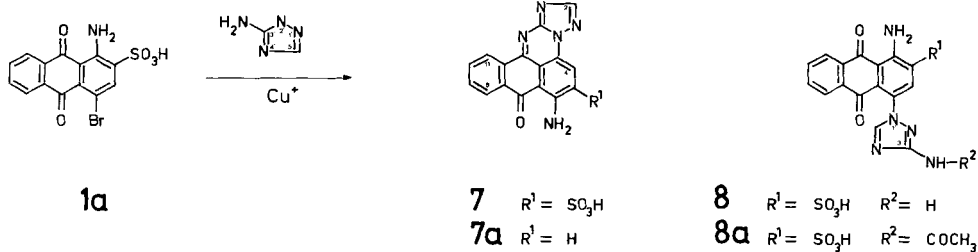
Im Falle von *a*-halogenierten Anthraquinonen erfolgt also die Arylierung von 2-Aminobenzimidazol an einem N-Atom des Heterocyclus. Die Reaktion geht aber gleich weiter und führt unter intramolekularer Dehydratisierung zwischen der freien Aminogruppe und der Carbonylgruppe des Anthraquinons zu den neuen Benzimidazoanthrapyrimidinen **2**. Dieses Reaktionsprinzip lässt sich aber nicht verallgemeinern: Unter den gleichen Bedingungen wird das 2,3-Dichloro-1,4-naphtochinon (**3**) nicht in die erwartete Verbindung **4** übergeführt, sondern in **5** (Schema 2).

Umsetzung mit 3-Aminotriazol. – Bei der *Ullmann*-Reaktion der Verbindung **1a** mit 3-Aminotriazol treten im Gegensatz zu derjenigen mit 2-Aminobenzimidazol zwei Produkte, nämlich **7** (N(2')-Arylierung) und **8** (N(1')-Arylierung) im Ver-

Schema 2



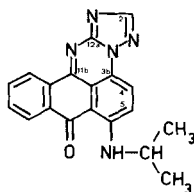
Schema 3



hältnis 1:1 auf, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können (Schema 3). Die ebenfalls mögliche N(4')-Arylierung konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Resultate widersprechen denjenigen von [3], wonach unter den gleichen Reaktionsbedingungen eine einheitliche Arylierung an der primären Aminogruppe erhalten wurde.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** weist mit zwei Signalen (*m*) bei 8,94 ppm und 8,47 ppm (H-C(11) und H-C(8)) auf eine ringeschlossene Struktur hin, wie bei **2a**. Die chemische Verschiebung des H-C(2)-Protons (8,76 ppm) stimmt mit derjenigen von Triazolo[2,3-*a*]pyrimidin [4] überein und bestätigt dadurch die Stelle der Arylierung in N(2') (das N(4')-Arylierung entsprechende 1,2,4-Triazolo[4,3-*a*]pyrimidin zeigt für H-C(5') eine chemische Verschiebung von 9,28 ppm). Die Lage von H-C(4) (8,58 ppm in **7a**) schliesst wie oben die Arylierung an der Aminogruppe aus.

Analog **7a** wurde die Verbindung **9** hergestellt, von der auch ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen wurde (s. *Exper. Teil*).

**9**

Im protonen-gekoppelten Spektrum [4] wird eine vicinale Kopplung zwischen C(12a) und H-C(2) von 6 Hz gemessen, was die N(2')-Arylierung bestätigt da bei N(4')-Arylierung eine Kopplung von 3 Hz im Triazolring zu erwarten wäre [8]. Mit dem gleichen Spektrum lässt sich auch die Arylierung durch die primäre Aminogruppe ausschliessen, da C(3b) mit *ca.* 9 Hz mit H-C(5) koppelt (vgl. z. B. [10]) und C(11b) ein undeutliches Dublett von *ca.* 4 Hz Aufspaltung zeigt (*X*-Teil eines *ABCDX*-Systems). Da nun das C-Atom am pyrrolartigen-N-Atom (z. B. N(3a))¹⁾ bei höherem Feld absorbiert als dasjenige am pyridinartigen-N-Atom

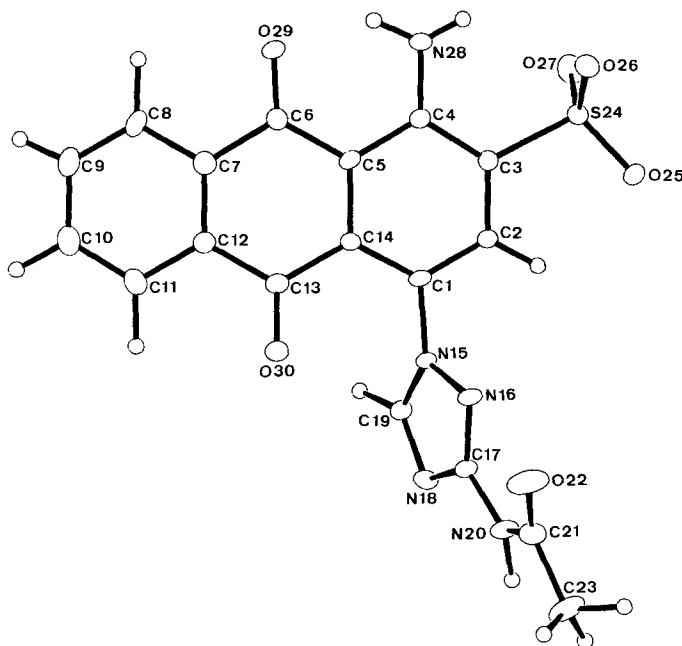
¹⁾ Zur Definition vgl. z. B. [12].

(z. B. N(12))¹⁾ (vgl. [9]), ist mit dem Datensatz: 157,8 ppm (br. *d*, *J* = 4 Hz, C(11b)) und 130,2 ppm (*d*, *J* = 9 Hz, C(3b)) das NH₂-Arylierungsprodukt widerlegt.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum des entsulfonierten Derivats **7a** (s. *Exper. Teil*) sind ebenfalls im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Obwohl die ¹H-NMR.-Spektren der zweiten Verbindung **8** und seines acetylierten Derivats **8a** auf eine nicht cyclisierte Struktur hinweisen, konnte die Stelle der Arylierung in N(1'), wegen Signalverbreiterung infolge gehinderter Drehung um die *N*-Arylbindung nicht bewiesen werden. Daher wurde eine Röntgenstrukturanalyse des aus DMF/Toluol umkristallisierten Dimethylamin-Salzes der Verbindung **8a** durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse-Kristalldaten. – Formel C₁₈H₁₂N₅O₆S⁻ · C₂H₈N⁺², Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c* (Nr. 14) zentrosymmetrisch. Zellkonstanten: *a* = 8,072, *b* = 16,608, *c* = 15,389 Å, β = 96,59°. Volumen der Elementarzelle: 2049 Å³. Im Bereich von 2θ 6°–48° wurden auf einem Philips-Einkristalldiffraktometer PW 1100 3482 Reflexe vermessen (MoKα-Strahlung, Graphit-Monokromator, (θ–2θ)-Scan-Verfahren), von denen 2462 als beobachtet angenommen wurden (*I* > 2σ(*I*)). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm MULTAN 77). Blockdiagonale Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate (BDLS) mit anisotropen Temperaturfaktoren der 33 Nicht-H-Atome konvergierten bei *R* = 0,072. Alle 20 H-Atome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Berücksichtigung der H-Atome in den BDLS-Rechnung verbesserte den *R*-Faktor auf 0,051.



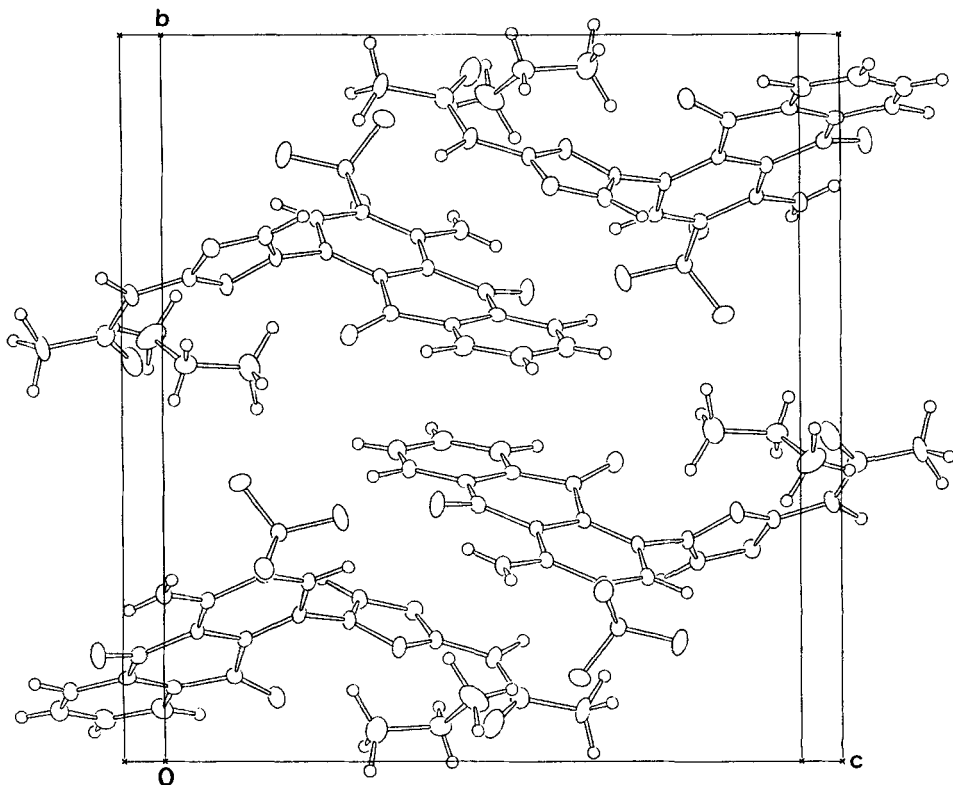
Figur 1. Räumliche Darstellung des Anions **8a**

²⁾ Name der Verbindung: 1-Amino-4-(3-acetylamino-1,2,4-triazol-1-yl)anthrachinon-2-sulfonsäure (Dimethylammonium-Salz).

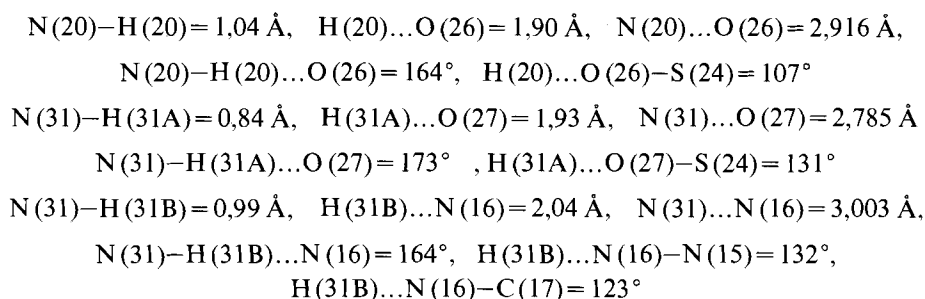
Tabelle. Bindungslängen (Å) des Anions **8a**

C(1)–C(2)	1,377 (6)	C(7)–C(8)	1,388 (6)	C(17)–N(18)	1,350 (5)
C(1)–C(14)	1,386 (5)	C(7)–C(12)	1,389 (6)	C(17)–N(20)	1,388 (5)
C(1)–N(15)	1,441 (5)	C(8)–C(9)	1,370 (7)	N(18)–C(19)	1,317 (5)
C(2)–C(3)	1,376 (6)	C(9)–C(10)	1,378 (7)	N(20)–C(21)	1,352 (5)
C(3)–C(4)	1,417 (6)	C(10)–C(11)	1,383 (7)	C(21)–O(22)	1,220 (6)
C(3)–S(24)	1,778 (4)	C(11)–C(12)	1,397 (6)	C(21)–C(23)	1,501 (7)
C(4)–C(5)	1,431 (6)	C(12)–C(13)	1,481 (6)	S(24)–O(25)	1,441 (3)
C(4)–N(28)	1,344 (5)	C(13)–C(14)	1,497 (6)	S(24)–O(26)	1,444 (3)
C(5)–C(6)	1,467 (6)	C(13)–O(30)	1,226 (5)	S(24)–O(27)	1,447 (3)
C(5)–C(14)	1,433 (5)	N(15)–N(16)	1,377 (5)	Dimethylammonium-Ion	
C(6)–C(7)	1,496 (6)	N(15)–C(19)	1,344 (5)	N(31)–C(32)	1,471 (7)
C(6)–O(29)	1,227 (5)	N(16)–C(17)	1,328 (5)	N(31)–C(33)	1,489 (7)

Beschreibung der Struktur. – *Figur 1* gibt eine räumliche Darstellung der Molekel mit einer willkürlich gewählten Numerierung der Atome. In der *Tabelle* sind die Bindungslängen der Nicht-H-Atome zusammengestellt. Abstände und Winkel entsprechen innerhalb der Messgenauigkeit den erwarteten Werten. So sind z. B. (wie in Anthrachinon [5] selber) die Bindungen C(5)–C(6), C(6)–C(7), C(12)–C(13) und C(13)–C(14) bedeutend länger als die übrigen aromatischen

Figur 2. Packung von **8a** (Dimethylammonium-Salz)

C, C-Bindungen. Die Bindungslängen des Triazolteils sind mit 1,2,4-Triazol [6] in guter Übereinstimmung. Zwischen N(28) und O(29) besteht eine intramolekulare H-Brücke: N(28)–H(28)=0,91 Å, H(28)...O(29)=1,84 Å, N(28)...O(29)=2,599 Å, N(28)–H(28)...O(29)=140°, H(28)...O(29)–C(6)=102°. Das Anthrachinonringsystem ist nicht planar. Die beiden Benzoringe bilden einen Winkel von 15° zueinander. Der Winkel des Triazolringes zur Aromatebene C(1)...C(5), C(14) beträgt 63°, derjenige zur Amidebene N(20), C(21), O(22), C(23) 17°. Die Abweichung von 15° von der Planarität ist bedeutend grösser als diejenige der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (4,3°) [7] und ist offensichtlich auf die Packung zurückzuführen. Die Packung ist gegeben durch drei intermolekulare H-Brücken. In *Figur 2* wurden die 4 Anionen und die 4 Kationen einer Elementarzelle auf die (b, c)-Ebene projiziert. Die Abstände und die Winkel der H-Brücken betragen:



Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [11].

Herstellung von 8-Amino-9-oxo-benzimidazo[1,2-a]-9H-anthra[1,9-de]pyrimidin-7-sulfonsäure (2a). Die Aufschlammung von 12 g 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (Na-Salz) (**1a**) in 90 ml Äthylcellosolve/Wasser 1:1 wurde mit 6 g 2-Aminobenzimidazol, 6 g NaHCO₃ und 0,3 g eines Gemisches Cu/Cu₂Cl₂ 1:1 versetzt und 15 Std. bei 95° gerührt. Der Niederschlag wurde bei RT. abgesaugt, mit 100 ml Äthylcellosolve/Wasser 1:1 gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 10,2 g **2a** (Na-Salz). Zur Reinigung wurde das rohe Produkt aus Pyridin/Wasser 1:1 umkristallisiert. – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 8,93 (*m*, 1 H, H–C(13)); 8,42 (*m*, 1 H, H–C(10)); 8,00 (*m*, 2 H, H–C(11) und H–C(12)); 9,28 (*s*, 1 H, H–C(6)); 8,32, 7,90 und 7,63 (4 H, Benzimidazol); 7,85 und 10,13 (2 H, H₂N–C(8)).

Herstellung von 8-Amino-9-oxo-benzimidazo[1,2-a]-9H-anthra[1,9-de]pyrimidin (2b). Bei 90° wurden 4,5 g **2a** in 200 ml Pyridin/Wasser 1:1 gelöst. Nach Zusatz von 4,5 g Glucose wurde die Lösung mit 6 ml einer 30proz. NaOH-Lösung tropfenweise versetzt und der Niederschlag bei 90° abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3 g, Smp. über 250° (DMF). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO, 77°): 8,99 und 7,81 (*AB*-System, *J*=9,5, 2 H, H–C(6) und H–C(7)); 8,98 und 8,45 (*d*, je 1 H, H–C(13) und H–C(10)); 7,98 und 7,89 (*t*, je 1 H, H–C(11) und H–C(12)); 8,67 und 7,99 (*d*, je 1 H, H–C(5) und H–C(2)); 7,61 und 7,53 (*t*, je 1 H, H–C(4,3)); 8,63 (*br*, 2 H, NH₂). – MS.: 336 (*M*⁺).

Herstellung von 8-Isopropylamino-9-oxo-benzimidazo[1,2-a]-9H-anthra[1,9-de]pyrimidin (2c). In 400 ml Äthylcellosolve wurden 34,4 g 4-Brom-1-isopropylaminoanthrachinon (**1b**), 26 g 2-Aminobenzimidazol, 10 g Kaliumacetat und 1 g eines Gemisches Cu/Cu₂Cl₂ 1:1 15 Std. bei 100° gerührt. Der Niederschlag wurde bei 90° abgesaugt mit Äthylcellosolve gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 15 g. Durch Eindampfen des Filtrats wurden noch 7 g erhalten. Smp. über 250° (Äthylcellosolve). – ¹H-NMR. (CF₃CO₂H): 9,15 und 8,25 (*AB*-System, *J*=10, 2 H, H–C(6) und H–C(7)); 9,10 (*m*, 1 H, H–C(13));

8,65 (*m*, 1 H, H–C(10)); 8,53 und 8,00 (4 H, Benzimidazol); 4,3 und 1,65 (7 H, Isopropyl). – MS: 378 (M^+).

*Herstellung von 10-Chlor-9-oxo-benzimidazo[1,2-*a*]-9H-anthra[1,9-*de*]pyrimidin (2d).* Analog dem Verfahren für die Herstellung von **2c** wurden 28 g 1,5-Dichloranthrachinon (**1c**) mit 13 g 2-Aminobenzimidazol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 15 Std. heiss filtriert, beim Abkühlen kristallisierte **2d** aus. Ausbeute: 20 g. Smp. über 250° (Äthylcellsolve). – MS: 355 (M^+).

Herstellung von 2-(2-Benzimidazolylamino)-3-chlor-1,4-naphthochinon (5). In 250 ml abs. Äthanol wurden 22,7 g 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**3**), 15 g 2-Aminobenzimidazol und 7 g Natriumacetat 15 Std. bei 80° gerührt. Der Niederschlag wurde bei RT. abgenutscht, mit Alkohol und anschliessend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11 g. Smp. 259–260° (DMF). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 8,00 und 7,92 (2 *d*, je 1 H, H–C(5) und H–C(8)); 7,80 und 7,73 (*t* × *d*, je 1 H, H–C(6) und H–C(7)); 7,16 und 7,10 (*AA'**BB'*-System, 4 H, Benzimidazol); 11,85 (*s*, 2 H, NH-Imidazol). – MS: 323 (M^+).

*Herstellung von 6-Amino-7-oxo-1,2,4-triazolo[2,3-*a*]-7H-anthra[1,9-*de*]pyrimidin-5-sulfonsäure (7).* Eine Lösung von 48 g 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (Na-Salz) (**1a**) in 1000 ml Wasser wurde mit 40 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 90 g Na₂CO₃ und 3 g Cu₂Cl₂ versetzt und 15 Std. bei 90° gerührt. Das Gemisch wurde heiss filtriert, beim Abkühlen kristallisierte 32 g aus. Dieses Rohprodukt wurde in 600 ml Äthylcellsolve/Wasser 1:1 umkristallisiert. (Das Filtrat wurde zur Isolierung von **8** aufbewahrt); Ausbeute 11 g **7** (Na-Salz). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 8,94 (*m*, 1 H, H–C(11)); 8,47 (*m*, 1 H, H–C(8)); 7,97 (*m*, 2 H, H–C(9) und H–C(10)); 8,92 (*s*, 1 H, H–C(4)); 8,76 (*s*, 1 H, H–C(2)); 10,41 und 8,10 (2 H, ²*J* = 5, H₂N–C(6)).

*Herstellung von 6-Amino-7-oxo-1,2,4-triazolo[2,3-*a*]-7H-anthra[1,9-*de*]pyrimidin (7a).* Bei 90° wurden 2 g **7** in 50 ml Pyridin/Wasser 1:1 gelöst. Nach Zusatz von 2 g Glucose wurde die Lösung mit 3 ml einer 30proz. NaOH-Lösung tropfenweise versetzt. Das Gemisch wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, der Niederschlag wurde bei RT. abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,3 g **7**. Smp. über 250° (DMF). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 8,95 (*m*, 1 H, H–C(11)); 8,45 (*m*, 1 H, H–C(8)); 7,93 (*m*, 2 H, H–C(9) und H–C(10)); 8,58 und 7,80 (*AB*-System, *J* = 10, 2 H, H–C(4) und H–C(5)); 8,68 (*s*, 1 H, H–C(2)). – MS: 287 (M^+).

Herstellung von 1-Amino-4-(3-amino-1,2,4-triazol-1-yl)anthrachinon-2-sulfonsäure (8). Das Filtrat von **7** wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 150 ml Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 10 g (Na-Salz). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 8,18 (*br*, 1 H, H–C(5')); 8,16 und 7,96 (2 *d*, je 1 H, H–C(5) und H–C(8)); 7,84 (*m*, 2 H, H–C(6) und H–C(7)); 7,80 (*s*, 1 H, H–C(3)); 9,62 und 7,58 (2 H, H₂N–C(1)); 5,46 (*s*, 2 H, H₂N–C(3')).

Herstellung von 1-Amino-4-(3-acetylamino-1,2,4-triazol-1-yl)anthrachinon-2-sulfonsäure (8a). Eine Lösung von 0,4 g **8** in 20 ml DMF wurde mit 1 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde mit Toluol verdünnt und der so entstandene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 0,350 g **8a** (Na-Salz). Aus dem Filtrat kristallisierte nach ca. 3 Wochen 20 mg **8a** (Dimethylammonium-Salz) als lange plättchenförmige Nadeln.

*Herstellung von 6-(Isopropylamino)-7-oxo-1,2,4-triazolo[2,3-*a*]-7H-anthra[1,9-*de*]pyrimidin (9).* Ein Gemisch von 34 g **1b**, 17 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 10 g Kaliumacetat und 1 g eines Gemisches Cu/Cu₂Cl₂ 1:1 wurde 15 Std. in 300 ml Äthylcellsolve bei 100° gerührt. Der Niederschlag wurde heiss abgenutscht und in 300 ml Äthylcellsolve umkristallisiert. Ausbeute: 23 g **9**, Smp. 225–229° (Pyridin). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂SO): 8,94 und 8,45 (2 *d*, je 1 H, H–C(8) und H–C(11)); 7,99 und 7,93 (2 *t*, je 1 H, H–C(9) und H–C(10)); 8,74 (*s*, 1 H, H–C(2)), 8,64 und 8,01 (*AB*-System, *J* = 10, 2 H, H–C(4) und H–C(5)); 4,23 und 1,41 (Isopropyl). – ¹³C-NMR. (CF₃COOH): 185,4 (C(7)); 157,8 (C(11b)); 155,4 (C(6)); 146,1 (C(2)); 145,0 (*J*(C(12a),H–C(2)) = 6, C(12a)); 137,3 und 136,4 (C(10) und C(9)); 135,8 und 133,6 (C(7a) und C(11a)); 130,2 (C(3b)); 130,1 (C(4)); 129,4 und 129,2 (C(11) und C(8)); 126,3 (C(5)); 119,7 (C(11c)); 105,8 (C(6a)); 48,6 und 23,3 (Isopropyl). – MS.: 329 (M^+).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds' 6 (1), 309; *ibid.* 37, 143, 150, 154, 299; *ibid.* 40 (1), 88.
- [2] *J. M. Adam & T. Winkler*, in Vorbereitung.
- [3] GB-Patent 1104053 vom 13.2.1967.
- [4] *W. W. Paudler & L. S. Helmick*, *J. Heterocycl. Chem.* 3, 269 (1966).
- [5] *A. Prakash*, *Acta Crystallogr.* 22, 439 (1967).
- [6] *P. Goldstein, J. Ladell, & G. Abowitz*, *Acta Crystallogr. B* 25, 135 (1969).
- [7] *T. Skarzynski, A. Stepien, M. Cygler & M. J. Grabowski*, *Acta Crystallogr. B* 34, 2875 (1978).
- [8] *M. Begtrup*, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1976, 736.
- [9] *J. S. Bajwa & P. J. Sykes*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1980, 481.
- [10] *L. Ernst, V. Wray, V. A. Chertkov & N. M. Sergeev*, *J. Magn. Reson.* 25, 123 (1977).
- [11] *J. M. Adam, P. Hindermann & T. Winkler*, *Helv. Chim. Acta* 59, 2999 (1976).
- [12] *M. Witanowski, L. Stefaniak & H. Januszewski* in 'Nitrogen NMR.', hrsg. von *M. Witanowski & G. A. Webb*, Plenum Press, London 1973, S. 204.