

## Kronenether mit 1,3,5-Triazinen als Ringbaustein – Synthese und Untersuchung der Alkaliselektivität durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie

G. Lutze, H. Graubaum, M. Bartoszek, S. Gründemann und S. Flatau

Berlin-Adlershof, Institut für Angewandte Chemie e.V.

Eingegangen am 18. Dezember 1995 bzw. 9. April 1996

### Crown Ethers with 1,3,5-Triazines as Ring Building Block – Synthesis and Investigation of the Alkali Selectivity by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

**Abstract.** The synthesis and characterization of 5 new crown compounds **3** and some derivatives **4**, containing a 1,3,5-triazine ring as subunit, based on the aminolysis of cyanuric chlo-

ride with diamines, is described. The alkali selectivity of some crown ligands were investigated by the ESI mass spectrometry.

Die Entdeckung der Kronenether und deren weitläufige Modifizierung zur Beeinflussung von Selektivität und Stabilität hat der Chemie und insbesondere der Komplexchemie grundsätzlich neue Impulse gegeben [1, 2]. Neben Ether-Sauerstoffatomen, die gegebenenfalls durch andere Heteroatome (N, S) ersetzt wurden, können zusätzlich ankondensierte Ringe Bestandteile klassischer Kronenether sein. Auch heteroaromatische Bauelemente sind in Kronenether eingefügt worden. Damit werden zusätzliche oder modifizierte Donoratome geschaffen, die eine Komplexierung von anorganischen und organischen Gästen entscheidend beeinflussen können. Kronenether mit Pyridin als Ringbaustein wurden umfassend untersucht [3, 4]. Auch Pyrrol [5], Furan und Thiophen [6], Pyrimidin [7], Acridin [8], Thiapentalen [9, 10] und zahlreiche Azole [11–17] wurden bereits als Bestandteile von Makrocyclen genutzt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von Kronenethern, die ein 1,3,5-Triazin-System als Ringbaustein enthalten. Darüber hinaus werden die Ergebnisse zur Abschätzung der Alkaliselektivität mittels Elektrospray-Ionisations-MS mitgeteilt.

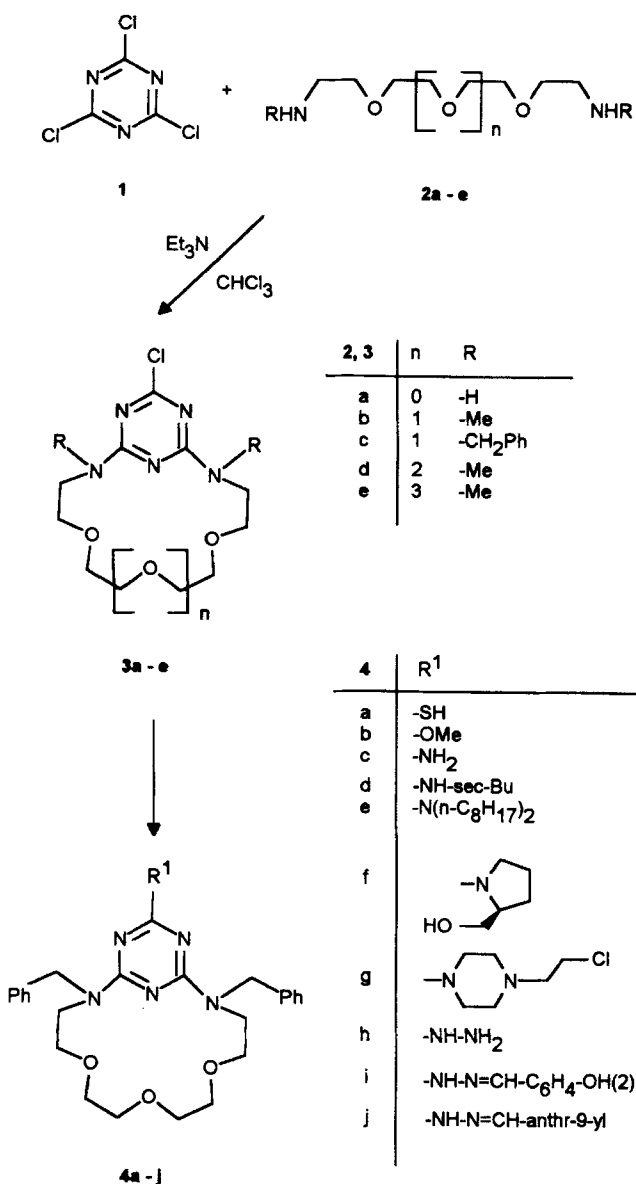
### Synthesen

Reaktionen von substituierten Dichlor-1,3,5-triazinen mit Aminobenzo-Kronen [18–20] oder Aza-Kronen [21] unter Bildung komplexierender Systeme speziell für Alkali- und Erdalkali-Ionen wurden bereits beschrieben. Macrocyklen, die aus 2 Molekülen 1,3,5-Triazin und 2

Molekülen Diamin bestehen, wurden von uns kürzlich hergestellt [22]. Wir konnten nun durch modifizierte Reaktionsführung auch die Kronenverbindungen **3** erhalten, wenn man Cyanurchlorid **1** mit  $\alpha,\omega$ -Diaminopolyethern **2** [23, 24] in Chloroform in Gegenwart von Triethylamin unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips umsetzt. Hiermit sind die 13-, 16-, 19- und 22-gliedrigen Ringe in Ausbeuten von 23–66% leicht zugänglich (Tab. 1). Dabei lassen sich die oben genannten 2:2-Makrocyclen [22] als Nebenprodukte nachweisen bzw. bei Bedarf isolieren.

Die Strukturen von **3** werden durch die analytischen Daten bewiesen. So zeigen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren neben den bekannten Coronand-Signalen ( $\text{OCH}_2$ : ca. 67–72;  $\text{RNCH}_2$ : ca. 47–49;  $\text{HNCH}_2$ : ca. 40 ppm) weitere bei ca. 169 (C-Cl) und 165 ppm (C-N), die für Aminochlortriazine charakteristisch sind (Tab. 2). Bei den größeren Ringen (**3d**, **e**) sind bei Raumtemperatur Signalaufspaltungen, bedingt durch Konformere zu beobachten, die bei höheren Temperaturen zu scharfen Einzelsignalen verschmelzen. Ähnliche Beobachtungen haben wir schon bei anderen Makrocyclen gemacht [9, 25]. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind weniger informativ, da die *N*- und *O*-Methylengruppen als schwer differenzierbare Multipletts zwischen 3 und 4 ppm auftreten; sie stehen aber im Einklang mit den angenommenen Strukturen. Die Massenspektren zeigen in der Regel schon unter Standardbedingungen die berechneten Molpeaks bzw. bei FAB-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+$  als Basispeak.

Der in den Verbindungen **3** verbleibende Chlorsubstituent bietet sich auf Grund seiner Reaktivität zu wei-



teren Umsetzungen mit Nucleophilen an. Damit sind Kronenether mit speziellen Eigenschaften darstellbar, so z.B. Verbindungen mit zusätzlichen Donor- oder Ankergruppen, mit chiralen Informationen oder chromophoren Strukturelementen zur Indikation einer Wirt-Gast-Beziehung. Der Chloraustausch ist mit Schwefelwasserstoff, Methanol, Ammoniak bzw. Aminen oder Hydrazin unter Bildung der entsprechend derivatisierten Triazine 4 möglich, aus denen durch geeignete Folgereaktionen weitere Verbindungen mit gesteuerten Materialeigenschaften erhältlich sind.

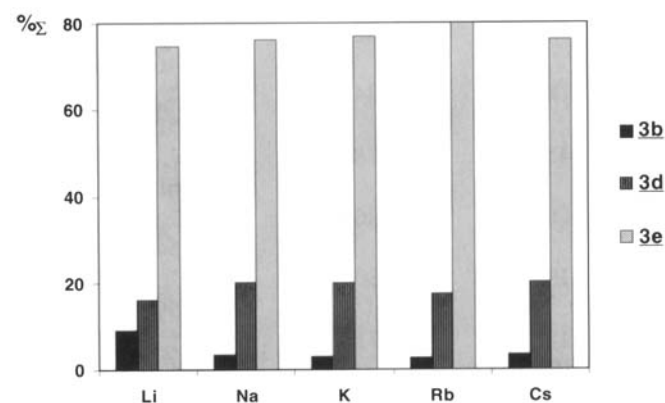
### Massenspektrometrische Untersuchungen

Mit der Einführung matrixunterstützter Ionisierungsverfahren (MALDI, FAB, ESI) stehen in der Massenspektrometrie Möglichkeiten zur Untersuchung von in der

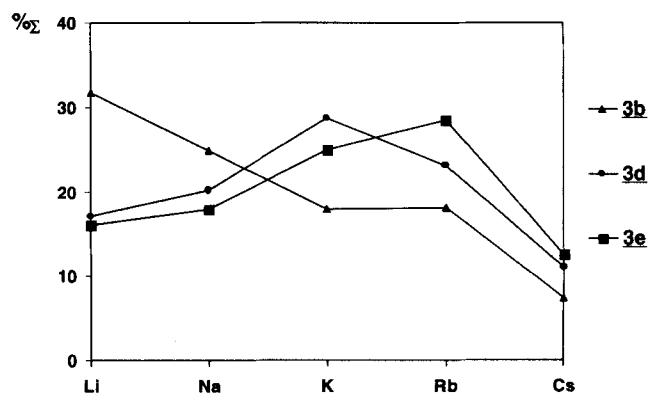
Flüssigphase gebildeten Ionen-Molekül-Addukten zur Verfügung. Neben der bisher vor allem genutzten FAB-Massenspektrometrie [26] wurden in letzter Zeit verschiedene Wirt-Gast-Systeme auch mittels Elektrospray-Ionisations-MS erfolgreich untersucht [27–30].

Um die Fähigkeit zur Bildung von Alkaliionen-Kronenether-Komplexen charakterisieren zu können, wurden die Verbindungen 3b, 3d und 3e herangezogen, die sich nur in der Ringgröße unterscheiden. Im Gemisch mit Alkaliiodiden liefern die Kronenether im ESI-Spektrum ausschließlich [M+Alkali]<sup>+</sup>-Ionen. Die Peakintensitäten der Komplexe wurden in zwei Versuchsreihen ermittelt.

Bei äquimolaren Gemischen aller drei Verbindungen zusammen mit jeweils einem Alkaliiodid stieg die Intensität des ESI-Signales signifikant mit wachsender



**Abb. 1** Komplexierung eines Alkaliions in Abhängigkeit von der Ringgröße; Isotopen-korrigierte ESI-Peakintensitäten der [M+Alkali]<sup>+</sup>-Komplexe (in % bezogen auf die Summe der [M+Alkali]-Peaks im Spektrum des Gemisches; je 1 mmol/l Kronenethergemisch 3b, 3d, 3e + Alkaliiodid in MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 1:1, Fluß: 5 ml/min)



**Abb. 2** Selektivität eines Kronenethers gegenüber Alkali-Ionen; Isotopenkorrigierte ESI-Peakintensitäten der [M+Alkali]<sup>+</sup>-Komplexe (in % bezogen auf die Summe der [M+Alkali]-Peaks im Spektrum des Gemisches; je 1 mmol/l Kronenether 3 + Alkaliiodid-Gemisch in MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 1:1, Fluß: 5 ml/min)

**Tab. 1** Makrocyclische Triazine **3** und **4**

Nr.	Fp. [°C]	Ausb. [%]	Molmasse (ber./MS gef.)	Analyse (ber./gef.)		
				C	H	N
<b>3a</b>	>250 Subl. (DMF)	23	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl (259.7/259)	41.62	5.43	26.92
				41.47	5.67	26.90
<b>3b</b>	90–91 (n-Heptan)	45	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Cl (331.8/331)	47.05	6.69	21.10
				47.05	6.70	21.12
<b>3c</b>	164–165 (MeCN)	66	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Cl (484.0/483)	62.05	6.24	14.46
				62.03	6.33	14.49
<b>3d</b>	Öl	37	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl (375.9/375)	47.94	6.97	18.62
				48.17	6.97	18.13
<b>3e</b>	Öl	28	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Cl (419.9/419)	48.63	7.19	16.67
				48.77	7.39	16.41
<b>4a</b>	Öl	58	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S·0,18 CHCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> (481.6/481)	60.08	6.24	13.91
				59.92	6.24	13.89
<b>4b</b>	112–113	79	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ·0,06 CHCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> (479.6/479)	4.35	6.85	14.40
				64.33	7.09	14.35
<b>4c</b>	Öl	52	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ·0,11 CHCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> (464.5/464)	63.08	6.77	17.58
				62.94	7.06	17.53
<b>4d</b>	Öl	84	C <sub>29</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ·0,5 CHCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> (520.6/520)	61.39	7.08	14.58
				61.22	7.11	14.56
<b>4e</b>	45–48	78	C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (688.9)	71.48	9.36	12.19
				71.38	9.65	12.04
<b>4f</b>	Öl	86	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (548.6/548)	65.68	7.35	15.31
				65.51	7.42	15.45
<b>4g</b>	104–105	60	C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Cl (596.2/595)	62.45	7.10	16.45
				62.19	7.21	16.44
<b>4h</b>	130–132 (EtOH)	71	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> (479.5/479)	62.61	6.94	20.44
				62.31	6.97	20.70
<b>4i</b>	209–211 (EtOH)	92	C <sub>32</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> (583.7)	65.84	6.39	16.81
				65.51	6.50	16.73
<b>4j</b>	95–98	62	C <sub>40</sub> H <sub>41</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> (667.8)	71.94	6.03	14.69
				71.83	6.30	14.66

a) Restlösungsmittel nach Vakuumtrocknung durch <sup>1</sup>H-NMR bestätigt

**Tab. 2** <sup>13</sup>C-NMR-Signale makrocyclischer Chlortriazine **3a–e** (δ-Werte in ppm)

Nr.	Triazin-C <sub>Cl/N</sub>	O-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	N-R
<b>3a<sup>a)</sup></b>	168.2 165.7	69.7 68.6	40.3	
<b>3b<sup>b)</sup></b>	169.1 164.8	70.7 70.0 67.1	49.4	35.5
<b>3c<sup>b)</sup></b>	169.4 165.4	70.5 69.6 67.2	46.7	137.7 128.4 127.9 127.4 50.6
<b>3d<sup>b,c)</sup></b>	169.0–168.2 165.2–164.6	71.7–67.8	49.2–47.9	36.2–35.2
<b>3e<sup>b,c)</sup></b>	169.1–168.8 164.9–164.6	70.9–67.7	48.7–48.4	36.5–35.4
<b>3e<sup>d)</sup></b>	168.0 164.0	70.0 69.9 67.8 67.7 67.7	48.1	35.4

a) DMSO-D<sub>6</sub>, 80 °C, b) CDCl<sub>3</sub>, c) Signalaufspaltung durch Konformere, d) CDBr<sub>3</sub>, 100 °C

Ringgröße des Kronenethers an (Abb. 1). Die Alkali-Kronenether-Wechselwirkung wird unter den Versuchsbedingungen wesentlich durch die Anzahl der im Ring enthaltenen Sauerstoffatome beeinflusst. Das Gleichgewicht ist signifikant zur jeweils größten Krone verschoben wie an der Balkenhöhe der einzelnen Diagramme sichtbar wird. Unterschiede in den Ionenselektivitäten werden durch die erheblich steigende Komplexbildungs-

tendenz mit zunehmender Ringgröße der Kronenethern überdeckt.

Erst im Gemisch jeweils einzelner Kronenether mit äquimolaren Mengen aller Alkaliionen wird die Selektivität der Komplexbildung deutlich (Abb.2). In den ESI-Spektren treten signifikante Maxima in den Intensitätskurven für die verschiedenen [M+Alkali]<sup>+</sup>-Komplexe der drei Kronenether auf. Dabei korrelieren Ring-

größe und Durchmesser der Alkaliionen. Die Maxima verschieben sich für die untersuchten Verbindungen mit zunehmender Ringgröße der eingesetzten Krone zu größeren Alkaliionen. Ein unerwartet intensiver Peak wurde allerdings für den Li-Komplex von **3b** gemessen. Hier wurde ein für Natrium stärker ausgeprägtes Maximum erwartet.

Durch die vorliegenden Daten wird deutlich, daß Elektrospray-Messungen zur orientierenden Selektivitätsabschätzung der Alkalikomplexierungseigenschaften der untersuchten oder ähnlicher Verbindungen genutzt werden können.

## Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Boëtius Mikroheiztisch. – Elementaranalyse: Carlo Erba Elementanalyser 1106. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR (HMDS als interner Standard; δ, ppm): Bruker WP 200 SY und Varian Gemini 300. – MS (EI, 70 eV, Direkteinlaß): Quadrupol HP 5985 B (Hewlett Packard); (LSIMS mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix): Sektorfeldgerät Autospec (Fisons); (ESI-MS): SSQ 7000 (Finnigan)

### Macrocyclische Chlortriazine (**3a–e**) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 1 mmol des entsprechenden Diamins **2a–e** und 0.278 ml (2 mmol) Triethylamin in 50 ml Chloroform wird eine Lösung von 184 mg (1 mmol) Cyanurchlorid in 50 ml Chloroform innerhalb 1 Std. unter Eiskühlung zugetropft. Es wird noch 1 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt, das Triethylammoniumchlorid abfiltriert, die Chloroformphase zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert (**3a, c**) oder an Kieselgel mit Toluol/Essigester 1:1 (**3b, d, e**) chromatographiert. (s. Tab. 1)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

**3b**: 3.16 (s, 6H, Me), 3.54–3.66 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>/NCH<sub>2</sub>), 3.74 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>).

**3c**: 3.51 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.53–3.66 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>/NCH<sub>2</sub>), 4.80 (s, 4H, Bz), 7.15–7.29 (m, 10H, Ph).

**3d**: 3.14–3.18 (m, 6H, Me), 3.5–3.8 (m, 20 H).

### 17-Substituierte 2,14-Dibenzyl-5,8,11-trioxa-2,14,16,18,19-pentaazabicyclo[13.3.1]-nonadec-15(19),16,18-triene (**4**)

#### 17-Mercapto-Verbindung (**4a**)

In eine siedende Lösung von 121 mg (0,25 mmol) **3c** in 20 ml Ethanol und 0.07 ml (0.5 mmol) Triethylamin wird 8 Stdn. lang ein schwacher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es wird filtriert, eingeeengt und an Kieselgel mit Chloroform/Aceton 30:1 chromatographiert.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 177.2 (Triazin C-SH), 164.3 (Triazin C-N), 70.2, 69.6, 67.1 (OCH<sub>2</sub>), 46.1 (NCH<sub>2</sub>), 138.2, 128.2, 128.1, 127.0, 50.4 (Bz.).

#### 17-Methoxy-Verbindung (**4b**)

121 mg (0,25 mmol) **3c** werden in 25 ml Methanol in Gegenwart von 5 g Wofatit SBW 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wird anschließend heiß filtriert und eingeeengt, wobei das zu-

erst als Öl abgeschiedene Produkt allmählich kristallisiert.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 171.4 (Triazin C-O), 167.1 (Triazin C-N), 70.5, 69.8, 67.5 (OCH<sub>2</sub>), 46.8 (NCH<sub>2</sub>), 138.8, 128.6, 128.0, 127.3, 50.7 (Bz.), 53.9 (MeO)

#### 17-Amino-Verbindung (**4c**)

In eine Lösung von 484 mg (1 mmol) **3c** in 40 ml Methanol werden 1,5 Std. lang Ammoniak eingeleitet. Das Gemisch wird 8 Stdn. im Autoklaven bei 100 °C gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Chloroform/Aceton 9:1 chromatographiert.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 167.2, 166.2 (Triazin), 70.2, 69.7, 67.5 (OCH<sub>2</sub>), 46.4 (NCH<sub>2</sub>), 138.9, 128.4, 127.6, 127.0, 50.2 (Bz.).

#### 17-sec.-Butylamino-Verbindung (**4d**)

121 mg (0,25 mmol) **3c**, 73 mg (1 mmol) sec.-Butylamin und 0,07 ml (0,5 mmol) Triethylamin werden in 10 ml Toluol 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, und das Produkt wird durch Säulenchromatographie mit Chloroform/Aceton 25:1 gereinigt.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 166.2 (Triazin), 70.3, 69.9, 67.8 (OCH<sub>2</sub>), 46.5 (NCH<sub>2</sub>), 139.6, 128.5, 128.0, 127.1, 50.5 (Bz.), 47.5, 29.9, 20.5, 10.5 (sec.-Bu).

#### 17-Dioctylamino-Verbindung (**4e**)

484 mg (1 mmol) **3c**, 482 mg (2 mmol) Dioctylamin und 0,5 ml Triethylamin werden in 20 ml Toluol 17 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Toluol/Essigester 5:1 chromatographiert.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 165.8, 164.9 (Triazin), 70.1, 69.7, 67.7 (OCH<sub>2</sub>), 46.6 (NCH<sub>2</sub>), 139.7, 128.2, 127.6, 126.7, 50.7 (Bz), 47.2, 31.8, 29.5, 29.3, 28.3, 27.1, 22.6, 14.1 (Octyl).

#### 17-(S)-Prolinolyl-Verbindung (**4f**)

242 mg (0,5 mmol) **3c** und 202 mg (1 mmol) S-Prolinol werden in 15 ml Toluol 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und mit Chloroform/Aceton 20:1 chromatographiert.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 165.0, 165.1 (Triazin), 70.1, 69.6, 67.5 (OCH<sub>2</sub>), 46.6 (NCH<sub>2</sub>), 139.2, 128.3, 127.8, 126.9, 50.6 (Bz), 68.5, 59.1, 47.4, 28.7, 23.6 (R<sup>1</sup>).

#### 17-[4-(2-Chlorethyl)-piperazyl]-Verbindung (**4g**)

242 mg (0,5 mmol) **3c** und 68 mg (0,6 mmol) DABCO werden in 15 ml Toluol 1 Std. unter Rückfluß erhitzt, eingeeengt und mit Chloroform/Aceton 20:1 durch Säulenchromatographie gereinigt.

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 166.1, 165.4 (Triazin), 70.4, 69.9, 67.8 (OCH<sub>2</sub>), 46.8 (NCH<sub>2</sub>), 139.7, 128.5, 127.9, 127.1, 50.8 (Bz), 60.1, 53.2, 43.2, 41.1 (R<sup>1</sup>).

#### 17-Hydrazino-Verbindung (**4h**)

484 mg (1 mmol) **3c** werden mit 1g 80% Hydrazinhydrat in 20 ml Ethanol 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wird mit Eiswasser ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert.

– <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.54 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.55–3.67 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>/NCH<sub>2</sub>), 3.76 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.78 (s, 4H, Bz), 5.76 (s, 1H, NH), 7.13–7.28 (m, 10H, Ph)

– <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 168.8, 165.7 (Triazin), 70.3, 69.7, 67.6 (OCH<sub>2</sub>), 46.6 (NCH<sub>2</sub>), 139.0, 128.4, 127.6, 127.0, 50.4 (Bz).

#### Hydrazone (**4i, j**)

480 mg (1 mmol) **4h** werden mit 1 mmol des entsprechenden

Aldehyds 10 Min. in Ethanol gekocht. Das Produkt wird durch Umkristallisation (**4i**) bzw. durch Säulenchromatographie mit Toluol/Essigester 5: 1 (**4j**) gereinigt.

<sup>13</sup>C-NMR:

**4i** (DMSO-D<sub>6</sub>): 165.4, 163.7 (Triazin), 69.4, 68.9, 66.7 (OCH<sub>2</sub>), 45.7 (NCH<sub>2</sub>), 138.6, 128.0, 127.5, 126.7, 49.2 (Bz), 143.5 (CH=N), 157.3, 129.7, 129.3, 118.7, 118.7, 116.1 (Ar)  
**4j** (CDCl<sub>3</sub>): 165.8, 164.4 (Triazin), 69.8, 69.4, 67.2 (OCH<sub>2</sub>), 46.3 (NCH<sub>2</sub>), 138.7, 128.2, 127.7, 126.8, 50.3 (Bz), 139.6 (CH=N), 138.7, 131.0, 129.7, 128.8, 128.5, 126.2, 125.0, 124.7 (Anthracen).

## Literatur

- [1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart, 1992
- [2] R. M. Izatt, K. Pawlack, J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.* **91** (1991) 1721
- [3] R. M. Izatt, T. Wang, J. K. Hataway, X. Zhang, J. C. Curtis, J. S. Bradshaw, C. Y. Zhu, *J. Incl. Phenom.* **17** (1994) 157
- [4] J. S. Bradshaw, G. E. Maas, J. D. Lamb, R. M. Izatt, J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 467
- [5] A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4690
- [6] T. Wang, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* **31** (1994) 1097
- [7] J. T. Redd, J. S. Bradshaw, P. Huszthy, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* **31** (1994) 1047
- [8] A. Vichet, A.-M. Patellis, J.-P. Galy, A.-M. Galy, J. Barbe, J. Elguero, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 5156
- [9] H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, *Chem. Ber.* **127** (1994) 2209
- [10] N. Matsumura, R. Hirase, O. Mori, H. Inoue, *Chem. Lett.* **1993**, 865
- [11] G. Tarrago, C. Marzin, O. Najimi, V. Pellegrin, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 420
- [12] J. S. Bradshaw, C. W. McDaniel, B. D. Skidmore, R. B. Nielsen, B. E. Wilson, N. K. Dalley, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* **24** (1987) 1085
- [13] M. Kumar, V. J. Aran, P. Navarro, A. Ramos-Gallardo, A. Vegas, *Tetrahedron Lett.* **35** (1994) 5723
- [14] P. Navarro, M. I. Rodriguez-Franco, C. Foces-Foces, F. Cano, A. Samat, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1391
- [15] R. N. Butler, K. F. Quinn, B. Welke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1481
- [16] P. Molina, A. Tarraga, C. Gaspar, A. Espinosa, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 3665
- [17] M. A. Perez, J. M. Bermejo, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 2628
- [18] G. Lu, C. Zhu, D. Wang, H. Hu, *Huaxue Shiji* **269** (1990) 263; *Chem. Abstr.* **114** (1991) 185461
- [19] C. Zhu, D. Wang, H. Hu, *Wuji Huaxue* **2** (1986) 66; *Chem. Abstr.* **107** (1987) 16823
- [20] C. Zhu, D. Wang, H. Hu, *Kexue Tongbao* **29** (1984) 707; *Chem. Abstr.* **101** (1984) 191870
- [21] E. Weber, *Angew. Chem.* **95** (1983) 632; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 616
- [22] H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 534
- [23] W. Kern, S. Iwabuchi, H. Sato, V. Böhmer, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 2539
- [24] V. J. Gatto, S. R. Miller, G. W. Gokel, *Org. Synthesis* **68** (1990) 227
- [25] H. Graubaum, G. Lutze, F. Tittelbach, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 401
- [26] M. Vicenti, *J. Mass Spectrom.* **30** (1995) 925
- [27] J. B. Cunniff, P. Vouros, *Proceedings of the 42nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Applied Topics* **1994**, 918
- [28] T. Lippmann, H. Wilde, M. Pink, A. Schäfer, M. Hesse, G. Mann, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1258; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 1195
- [29] A. Selva, E. Redenti, M. Zanol, P. Ventura, B. Casetta, *Org. Mass Spectrom.* **28** (1993) 983
- [30] N. J. Haskins, M. R. Saunders, P. Camilleri, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **8** (1994) 423

Korrespondenzanschrift:

Dr. G. Lutze

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.

Rudower Chaussee 5

D-12484 Berlin, Germany