

## STEUERUNG DER *N*- ODER *C*-ALKYLIERUNG VON $C=N$ -SYSTEMEN MIT LITHIUM-, MAGNESIUM- UND ALUMINIUMORGANYLEN \*

LUTZ STAMP und HEINDIRK tom DIECK\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Juni 1984)

### Summary

Conjugated azomethines of the diazadiene (DAD) type ( $RN=CR'-CR'=NR$ ) form copper(I) complexes (DAD)CuCl, which give, after reaction with ethyl Grignard reagent and alcoholysis, the *N*-ethylated reduction products VIII and IX in low yield. The same  $\beta$ -amino-imines (VIII) or tautomeric en-diamines (IX) can be obtained directly in excellent yields from DAD I and *n*-butyllithium, ethyl magnesium bromide or triethylaluminium in polar solvents. Secondary and tertiary alkyl magnesium halides give only the *C*-alkylated X. A solvent study with *n*-BuI shows that "normal" *C*-alkylation is favoured only in non-polar solvents and at higher temperatures. Addition of a polar solvent (THF), a complexing agent (TMEDA) or lowering the temperature enhances *N*-alkylation. The intermediates VIIIg, after Grignard addition to I, can also be treated with alkyl halides as electrophiles to yield the en-diamines XIII and XIV. The unusual stereochemistry of the products has been investigated by  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy. The *cis*-configuration with non-planar  $NRR'$  groups seems to be typical for en-diamines VIII and XIV; different steric requirements for [t-Bu(CH<sub>3</sub>)N] and [t-Bu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N] substituents become evident in the *trans*-endiamine XIII. With the solvent-dependent  $C=N$  alkylation by *n*-alkyl Main Group organometallics a new regioselective synthetic pathway has been opened up.

### Zusammenfassung

Konjugierte Azomethine vom Diazadientyp (DAD),  $RN=CR'-CR'=NR$ , bilden Kupfer(I)-Komplexe (DAD)CuCl, die bei Reaktion mit Ethylgrignardreagenz und nachfolgender Hydrolyse die *N*-ethylierten Produkte VIII und IX in mässiger Ausbeute ergeben. Die gleichen  $\beta$ -Amino-imine (VIII) bzw. die tautomeren En-di-

\* L. Stamp und H. tom Dieck, teilweise vorgetragen bei XI. ICOMC, Callaway Gardens, Oct. 1983, Proceedings p. 166.

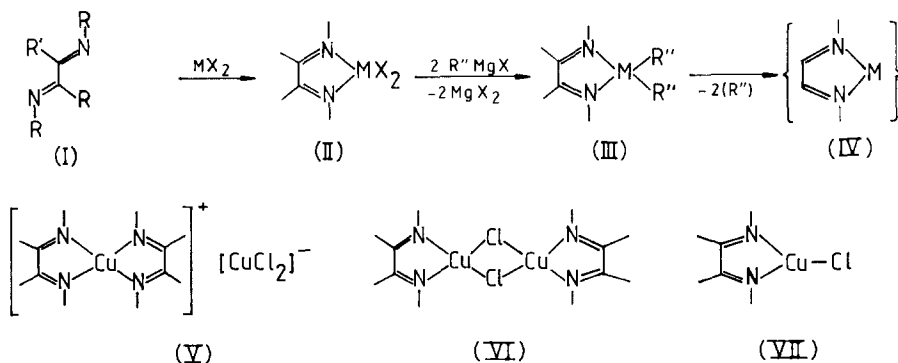
amine (IX) können auch direkt und in sehr guten Ausbeuten aus DAD I und *n*-Butyllithium, Ethylmagnesiumbromid oder Triethylaluminium in polaren Lösungsmitteln erhalten werden. Sekundäre und tertiäre Alkylmagnesiumhalogenide geben nur *C*-alkyliertes X. Eine Lösungsmittelstudie ergibt für *n*-BuLi eine Bevorzugung der *C*-Alkylierung in unpolaren Solventien und bei höherer Temperatur. Zugabe eines polaren Solvens (THF), eines Komplexbildners (TMEDA) oder Temperatureniedrigung fördert die *N*-Alkylierung. Die Zwischenprodukte VIIIg aus der Grignard-Addition an I können auch mit Alkylhalogeniden als Elektrophil umgesetzt werden und führen zu *En*-diaminen XIII und XIV. Die ungewöhnliche Stereochemie der Produkte wird mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Für *En*-diamine VIII und XIV scheint *cis*-Konfiguration mit einer nicht-coplanaren  $\text{NRR}''$ -Gruppe typisch zu sein; der unterschiedliche Raumbedarf einer  $[\text{t-Bu}(\text{CH}_3)\text{N}]$ - und einer  $[\text{t-Bu}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}]$ -Gruppe wird im *trans*-Endiamin XIII deutlich. Mit der lösungsmittelabhängigen  $\text{C}=\text{N}$ -Alkylierung durch Hauptgruppenmetall-*n*-organyle wird ein neuer regioselektiver Reaktionsweg eröffnet.

## Einleitung

In Metallhalogenidkomplexen  $\text{L}_n\text{MX}_2$  werden durch Hauptgruppenmetallalkyle ( $\text{RLi}$ ,  $\text{RMgX}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$ ) die Halogenid-Liganden meist bereits bei niedrigen Temperaturen rasch substituiert. Auch in einfachen Diazadienkomplexen II (Diazadien (DAD) =  $\text{RN}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$ ) wie  $\text{DADFeCl}_2$  oder  $\text{DADNiCl}_2$  wurde nie ein nukleophiler Angriff am DAD I beobachtet [1]. Die gebildeten Metallalkyle  $\text{DADMR}_2$  III zerfallen oft schon bei niedriger Temperatur unter reduktiver Eliminierung und Bildung katalytisch aktiver Fragmente "DADM" IV [2–4].

Uns interessierte die Frage, inwieweit DAD-Liganden an Kupfer(I) zur Stabilisierung von Kupfer(I)-alkylen beitragen können. Die aus DAD und Kupfer(I)-halogenid erhältlichen Komplexe der Zusammensetzung  $(\text{DAD})\text{CuX}$  [5–7] liegen je nach DAD-Ligand, Konzentration und Lösungsmittel überwiegend oder ausschliesslich in einer der Formen V–VII vor.

SCHEMA 1



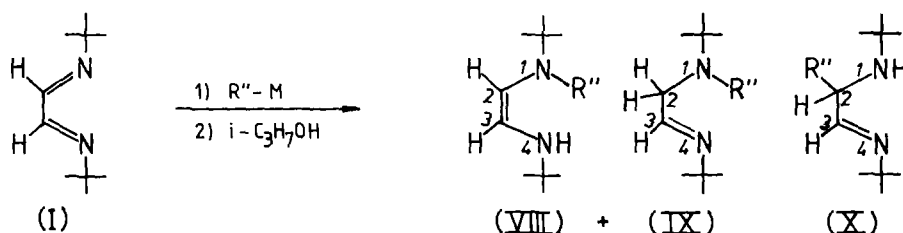
Reaktion von Chloro-glyoxalbis(*t*-butylimin)-kupfer (Va, VIa:  $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) mit Ethyl-magnesiumbromid ergab kein starkfarbiges Produkt, wie für  $(\text{DAD})\text{Cu}-\text{C}_2\text{H}_5$  erwartet. Vielmehr führte Alkoholyse hauptsächlich zu den

tautomeren *N*-Ethylierungsprodukten VIIIa und IXa. Da diese Produkte bereits durch Reaktion des freien DAD I ( $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $R' = \text{H}$ ) mit Diethylzink und nachfolgende Hydrolyse erhalten worden waren [8,9], musste geprüft werden, ob Übergangsmetalle für die ungewöhnliche *N*-Alkylierung notwendig sind.

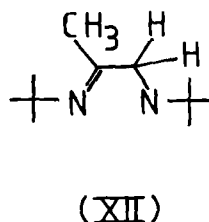
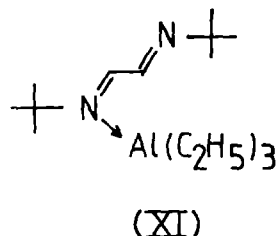
### Reaktion mit Lithium-, Magnesium- und Aluminiumalkylen

Die Umsetzung des Diazadiens I mit Ethylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen  $+40$  und  $-70^\circ\text{C}$  ergibt in rascher Reaktion in deutlich besserer Ausbeute als bei der eingangs erwähnten Reaktion über das  $\text{DADCuCl}$  als Hauptprodukte die Tautomeren VIIIa/IXa neben Spuren des *C*-alkylierten Xa. Die Reaktion verläuft in allen untersuchten Ethern gleichartig. Mit Methylgrignard werden in unübersichtlicher Reaktion schwerflüchtige Verbindungen gebildet, sperrigere Grignard-Verbindungen führen praktisch ausschliesslich zum *C*-alkylierten X (Schema 2).

SCHEMA 2



$R''\text{-M}$	Solvens	Anteil (%)			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$	THF, $\text{Et}_2\text{O}$ oder Dioxan	VIIIa + IXa	98	Xa	2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$	Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$ (7/1)	VIIIa + IXa	80	Xa	20
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-MgBr}$	THF	VIIIb + IXb	-	Xb	100
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-MgBr}$	THF	VIIIc + IXc	-	Xc	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Li}$	THF oder $\text{Et}_2\text{O}$	VIIIa + IXa	98	Xa	2
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Li}$	THF/Hexan (4/1)	VIIIId + IXd	98	Xd	2
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Li}$	$\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan (5/1)	VIIIId + IXd	98	Xd	2
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Li}$	Hexan ( $50^\circ\text{C}$ )	VIIIId + IXd	10	Xd	90
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Li}$	Hexan ( $-60^\circ\text{C}$ )	VIIIId + IXd	25	Xd	75
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Li}$	Hexan + 1 M TMEDA	VIIIId + IXd	65	Xd	35
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Al}$	THF	VIIIa + IXa	98	Xa	2



X kann unabhängig von der Grösse des Restes  $R''$  auch durch Reduktion von I mit Alkalimetall zum Radikalanion  $I^{\cdot-}$  [10] und anschliessende Alkylierung mit  $R''\text{-X}$  erhalten werden [11]. Führt man die Reaktion von I mit  $\text{EtMgBr}$  so durch,

dass man die Grignard-Lösung in Ether langsam zu einer Lösung von I in Hexan tropft, wird eine deutliche Umlenkung zu Xa (20%) gefunden. Um den Lösungsmiteleinfluss besser studieren zu können, wurden entsprechende Reaktionen mit *n*-Butyllithium (Lösung in *n*-Hexan) durchgeführt. Auch hier ergibt die Reaktion in polareren Solventien (trotz des Hexananteils aus der LiBu-Lösung) sehr hohe *N*-Alkylierungsanteile (> 98%), wogegen man bei Reaktion (50 °C) in Hexan bis zu 90% *C*-Alkylierung zu Xd findet. Temperaturerniedrigung auf –60 °C ergibt einen merklich höheren *N*-Anteil. Auch durch Zusatz von Komplexbildnern wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA/Li = 1/1) lässt sich in Hexan der *N*-Alkylierungsanteil wieder auf 65% steigern. Mit Methyllithium wird erneut ein höhermolekulares, nicht destillierbares Produkt erhalten.

Um festzustellen, inwieweit die ungewöhnliche *N*-Alkylierung mit nukleophilen Alkylierungsmittel auf weniger polare Metallorganyle übertragbar ist, wurde auch die Reaktion von I mit Triethylaluminium untersucht. Giezyński [12] hatte bereits früher diese Reaktion in Benzol und Toluol beschrieben und dabei nach Hydrolyse des Zwischenprodukts XI das *C*-ethylierte Xa erhalten. Van Koten und Vrieze beschreiben in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel [9c] zwar auch die Reaktion von I mit Et<sub>3</sub>Al in Toluol, die zur Bildung von *C*- und *N*-alkylierten Zwischenprodukten führt, wobei auch ein Radikal beobachtet wird, jedoch ist in der angegebenen Originalliteratur kein Hinweis auf Arbeiten mit Et<sub>3</sub>Al enthalten. Mit Trimethylaluminium in Hexan finden diese Autoren nach Hydrolyse ausschliesslich ein umgelagertes *C*-methyliertes Produkt XII [9].

Unter unseren Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, THF) bildet Et<sub>3</sub>Al wie EtMgBr oder *n*-BuLi praktisch nur das *N*-alkylierte Produkt VIII/IXa, das von Giezyński [12] beschriebene Xa entsteht nur in Spuren, ein XII-analoges Ethylprodukt konnte nicht nachgewiesen werden, obschon der zugehörige Al-Komplex nach Van Koten und Vrieze in Toluol im Gleichgewicht überwiegend vorliegt [9c]. Demnach muss auch bei Aluminium das Lösungsmittel für den Reaktionsverlauf eine entscheidene Rolle spielen.

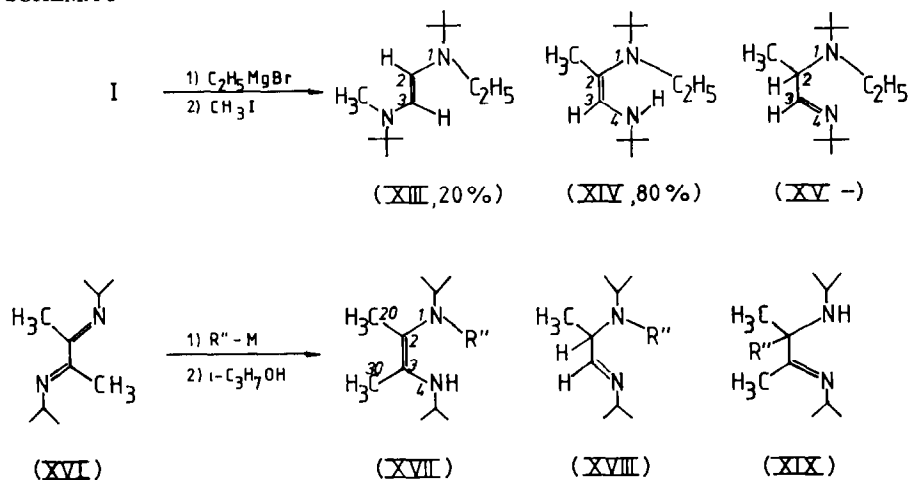
Das aus I und EtMgBr in Ethern entstehende VIIIg, ein noch nicht voll charakterisiertes Zwischenprodukt, kann ausser mit Protonen auch mit anderen Elektrophilen wie Methyljodid reagieren und ergibt dann die entsprechenden dialkylierten Verbindungen XIII/XIV (Schema 3).

Das zu XIV tautomere XV ist im NMR-Spektrum des Gemisches nicht sicher nachweisbar.

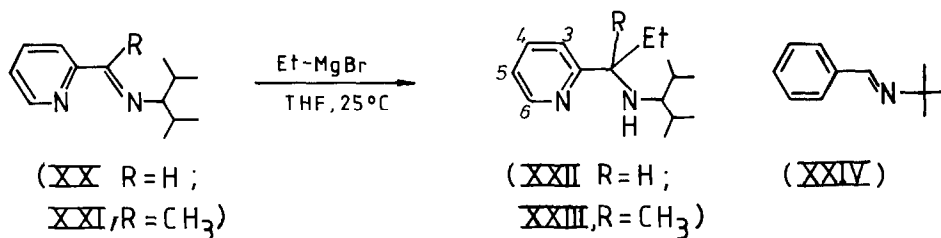
Im Gegensatz zur Reaktion von Diazadienen wie I, die sich vom Glyoxal ableiten, ist die Alkylierung von Diiminen des Diacetyls XVI weniger selektiv. Bei Verwendung von Grignard-Reagenz in Ether bilden sich noch überwiegend *N*-alkylierte Tautomere XVII/XVIIIa. Mit *n*-Butyllithium finden wir unter gleichen Bedingungen wie bei der Reaktion mit I hier bereits überwiegend *C*-Alkylierung zu XIXb, wofür der relativ hohe Hexananteil (aus der BuLi-Lösung) im Lösungsmittelgemisch mit THF verantwortlich sein könnte.

2-Pyridylimine wie XX, XXI reagieren mit EtMgBr in Ethern bereits rasch bei Raumtemperatur, es werden allerdings nach Hydrolyse nur die *C*-alkylierten Produkte XXII und XXIII gefunden. Ein XX-analoges Benzaldehydimin XXIV reagiert andererseits – wie für entsprechende Schiffsche Basen aus der Literatur bekannt [13] – auch unter drastischen Bedingungen nur in schlechter Ausbeute.

SCHEMA 3



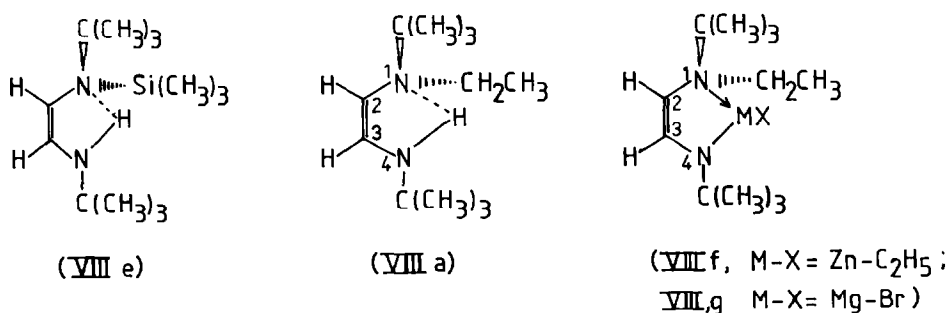
R''-M	Solvens	Anteil (%)		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -MgBr	THF/Et <sub>2</sub> O (3/1)	XVIIa 24	XVIIIa 67	XIXa 9
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Li	THF/Hexan (3/1)	XVIIb + XVIIIb	20	XIXb 80
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Li	Hexan	XVIIb + XVIIIb	5	XIXb 95



### NMR-spektroskopische Ergebnisse und ihre Diskussion

In unpolaren Lösungsmitteln zeigt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Tautomeren VIII/IX kein rascher Protonenaustausch. Struktur und Konformation beider

SCHEMA 4



Verbindungen lassen sich daher nebeneinander bestimmen. In der VIII-analogen *N*-Trimethylsilylverbindung VIIIe war aufgrund von NMR- und Photoelektronenspektroskopiedaten auf eine *cis*-Struktur mit intramolekularer N–H ··· N Brückenbindung geschlossen worden [14]. Auch für VIIIa, das bereits früher beschrieben wurde [8], und VIIIId nehmen wir eine solche Struktur mit folgenden Argumenten an:

(i) Bei *cis*-Konfiguration an der C=C-Doppelbindung kann die N(1)-Gruppierung z.B. von VIIIa [–N(t-butyl)(ethyl)] nicht coplanar zum NCCN-Grüst angeordnet sein. Bei hinreichender Konformationsstabilität, unterstützt durch die Wasserstoffbrückenbindung, muss im NMR die Asymmetrie des Zentrums N(1) zur Diastereotopie der CH<sub>2</sub>-Protonen der Ethylgruppe führen. Das lässt sich bereits im 80 MHz-Spektrum zeigen, tritt allerdings bei 400 MHz deutlicher zutage. Die chemische Verschiebungsdifferenz ist aber deutlich kleiner als für die Verbindung VIIIIf [8], in der anstelle von H<sup>+</sup> eine Zn–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in der Brücke steht, oder für VIIIg.

(ii) Die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen H(2) und H(3) ist infolge der unterschiedlichen Wechselwirkung der NRR''-Gruppierung mit der Doppelbindung deutlich verschieden (VIIIa: H(2) 4.30, H(3) 5.77 ppm; VIIIe: H(2) 4.7, H(3) 5.7 ppm; VIIIIf: H(2) 4.05, H(3) 6.85 ppm), ebenso auch die Lage der entsprechenden <sup>13</sup>C-Signale (VIIIa: C(2) 109.93, C(3) 131.19 ppm; VIIIe: C(2) 106.3, C(3) 130.0 ppm [14]; VIIIIf: C(2) 97.66, C(3) 143.98 ppm [8]). Auch hier zeigt der Zinkkomplex VIIIIf jeweils die extremsten Werte. Die Zuordnung der Protonen H(2)/H(3) ist wegen der deutlichen <sup>3</sup>J(NH–CH)-Kopplung eindeutig, ein Problem stellt zunächst die Zuordnung von C(2)/C(3) dar, das aber durch die analoge Verbindung XIV gelöst werden kann. Durch *J*-modulierte <sup>13</sup>C-Spektren [15] kann man hier nämlich leicht C-Atome ohne H-Nachbarn von CH-Gruppierungen unterscheiden (XIV: C(2) 113.84, C(3) 130.33 ppm; H(3) 5.75 ppm). C(2) (Hochfeld-Signal) ist demnach der nicht coplanaren NRR''-Gruppe benachbart.

(iii) Schliesslich werden für Verbindungen vom Typ VIII auch typische *cis*-Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(H(2)–H(3)) von etwa 6 Hz gefunden.

Das zu VIII tautomere IX wird im Falle der Silylverbindung [14] nicht gefunden und ist für den Zinkkomplex [8] nicht zu erwarten. IXa zeigt die zu erwartenden <sup>1</sup>H-NMR Signale, wobei sowohl im 80 MHz- als auch im 400 MHz-Spektrum ein sehr schwacher Hinweis auf Diastereotopie der N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> Protonen gegeben ist. Aus sterischen Gründen könnte die Inversion an N(1) aus chiraler Konformation behindert sein. Im Übergangszustand der Inversion müsste IXa sterisch einem planaren XIII entsprechen, für das eine verdrillte N(1)(RR'')-Gruppe NMR-spektroskopisch leicht nachweisbar ist.

Für die C-alkylierte Verbindung X, die auch auf anderem Wege [11] als über die lösungsmittelgesteuerte nukleophile Addition an I zugänglich ist, sind konformative Aussagen allein über Chiralitätsargumente nicht möglich, da sie ein konfigurationsstabiles asymmetrisches C-Atom C(2) enthalten.

Auch die sterisch noch anspruchsvolleren Diacetylidiimine wie XVI lassen sich C- oder *N*-alkylieren, wobei für das *N*-Ethylderivat erneut die beiden Tautomeren XVIIa und XVIIIa zu finden sind. XVIII und XIX sind konstitutionell chiral. Für XVIIa weist der deutliche Unterschied der chemischen Verschiebungen für die Methylgruppen an C(2) und C(3) auf einen ähnlichen Strukturtyp wie für VIII mit einer nicht coplanaren NRR''-Gruppe. Eine Entscheidung für *cis*- oder *trans*-

Konfiguration kann aus den Spektraldaten der Gemische XVII–XIX zur Zeit nicht gegeben werden. In einer völlig entgasten Probe lässt sich bei XVIIa noch die long-range-Kopplung der beiden Methylgruppen (C(20)/C(30)) miteinander ( $^5J$  0.8 Hz) nachweisen.

Die Struktur der dialkylierten Verbindung XIV lässt sich in wichtigen Details gleichfalls über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren absichern. Die  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ -Protonen erscheinen wie in VIII diastereotop als methylgekoppeltes AB-System (mit  $\Delta\delta \sim 0.13$  ppm), H(3) koppelt mit NH(H(4)) sowie mit der Methylgruppe an C(2), was im COSY-Experiment [16] deutlicher zum Ausdruck kommt als im 1D-Spektrum. Vorläufige NOESY-Experimente [18] deuten räumliche Nähe zur *N*-Ethylgruppe an, was für eine *trans*-Konfiguration spräche, doch beeinflusst auch die Methylgruppe an C(2) die H(3)-Relaxation. Vergleich mit VIII (*cis*) lässt eine *cis*-Konfiguration als wahrscheinlich ansehen (Fig. 1).

Bei XIII kann dagegen ziemlich sicher *trans*-Konfiguration angenommen werden, da hier anders als bei VIII mit 11.8 Hz eine für diese Stereochemie typische H(2)–H(3)-Kopplung auftritt. XIII zeigt trotz *trans*-Konfiguration aber wie die Verbindungen vom Typ VIII deutlich verschiedene Resonanzen für H(2) (4.96 ppm) und H(3) (5.87 ppm). Der mit unterschiedlichen Konformationen der Gruppen  $\text{NRR}'$  gedeutete Unterschied tritt auch bei C(2) (116.69) und C(3) (128.01) im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum noch deutlich zutage, wenngleich der Effekt schwächer als bei VIII ist, andererseits sehr ähnlich wie bei XIV zu sein scheint. Korrigiert man den C(2)-Wert (113.8 ppm) von XIV für die üblicherweise durch Methylsubstitution in  $\pi$ -Systemen beobachtete Tieffeldverschiebung [18] von 5–12 ppm, ist die Differenz der  $\delta$ -Werte C(2)/C(3) eher noch grösser als für VIII. Das wäre ein weiteres Argument für *cis*-XIV gegenüber *trans*-XIII. Für die  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ -Gruppe in XIII kann z.Zt. Diastereotopie nicht sicher nachgewiesen werden, da die Signale mit denen von XIV interferieren. Die Anisochronie—falls sie überhaupt bei Raumtemperatur auftritt (s. auch Diskussion zu IXa)—ist jedenfalls viel kleiner als bei XIV. Für XIII muss aus sterischen Gründen eine leichtere N(1)-Inversion erfolgen als für *cis*- oder *trans*-XIV (Fig. 2).

Die durch Alkylierung der Pyridylimine XX und XXI erhältlichen, einzigen Produkte XXII, XXIII sind eindeutig C-alkyliert. Bei beiden ist das asymmetrische C(2)-Kohlenstoffatom hinreichend, um die Anisochronie aller vier Methylgruppen des *N*-Substituenten zu bewirken.

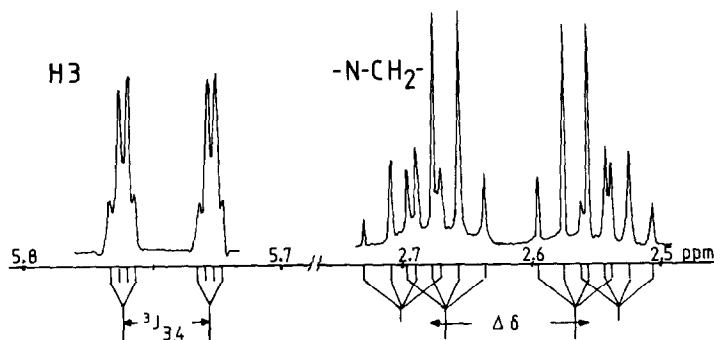


Fig. 1. Ausschnitte aus dem 360-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XIV (rechnerverschärft).

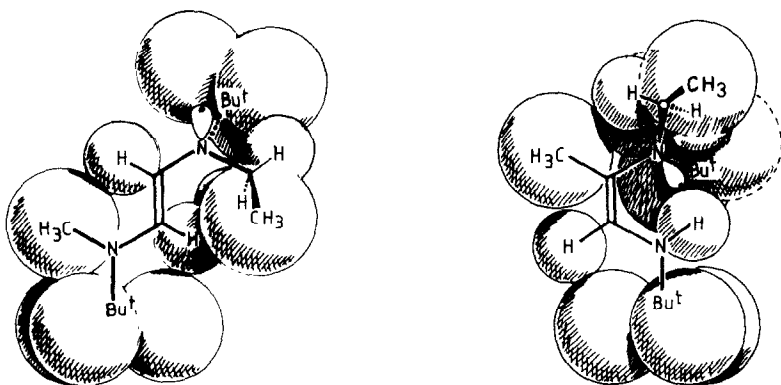


Fig. 2. Übergangszustand der  $=\text{CH-NRR}'$ -Rotation für die Aufhebung der  $\text{N-CH}_2$ -Diastereotopie in *trans*-XIII (links) sowie beste Konformation mit  $sp^3$ -hybridisiertem  $\text{N}(1)$  in *cis*-XIV (rechts).

## Schlussfolgerungen

Diazadiene zeigen anders als einfache, aber auch aromatische, Azomethine bereits bei Temperaturen um  $-60^\circ\text{C}$  sehr hohe Reaktivität gegenüber Hauptgruppenmetallorganyle. Die durch Konjugation bedingte Absenkung des  $\pi^*$ -Orbitals gegenüber einfachen Azomethinen kann also dafür nicht ausschlaggebend sein; es liegt daher nahe, eine primäre Chelatbildung, wie sie für Diethylzink nachgewiesen wurde [9], anzunehmen. Das erklärt aber noch nicht die Lösungsmittelabhängigkeit der C- oder N-Alkylierung.

Die Reaktion wird einmal wohl durch die sterischen Bedingungen beeinflusst: Sekundäre oder tertiäre Alkylgruppen haben am Stickstoff in I, zusätzlich zu einer t-Butylgruppe, kaum Platz. Zum anderen kann das Reduktionspotential des  $\text{N=C-C=N}$ -Systems durch Komplexbildung so weit abgesenkt werden ( $\sigma$ -Effekt [20]), dass in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstanten [21] zunächst eine Einelektronentransferreaktion zum Radikalanion  $\text{I}^-$  abläuft, welches in einem Folgeschritt das Radikal  $\text{R}''$  aufnimmt. Für Zinkdiethyl wurden radikalische Reaktionsschritte nachgewiesen [9].

Bei den hier beschriebenen Reaktionen treten lösungsmittelabhängig unterschiedliche, z.Tl. sehr starke Farben auf. Die gebildeten, N-alkylierten Produkte wie VIII, IX, XIII, XIV, XVII oder XVIII sind am Stickstoff so hoch substituiert, dass Rotations-/Inversionsbehinderung und damit Chiralität auftreten kann. Zudem ist mit der lösungsmittelabhängigen C=N-Alkylierung durch Hauptgruppenmetallorganyle ein neuer, regioselektiver Reaktionsweg eröffnet worden.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit Geräten Bruker WP 80-SYFT, Bruker WH 90, Bruker AM 360 oder Bruker WH 400 aufgenommen. Diazadiene I und XVI wurden nach Literaturmethoden [7] synthetisiert.



*N-((2-Pyridyl)methylen)-2,4-dimethylpentan-3-amin (XX)*

10.7 g (0.1 mol) Pyridin-2-aldehyd in 150 ml Methanol werden bei 0 °C in 2 h unter Rühren zu 11.5 g (0.1 mol) 3-Amino-2,4-dimethylpentan in 150 ml Methanol getropft und dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden Methanol und Wasser im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Aus dem flüssigen, gelben Rückstand werden durch Destillation 17.5 g (85%) XX als schwachgelbe Flüssigkeit mit Sdp. 59–61 °C/0.1 Torr erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ 0.90 (CH<sub>3</sub>, 12H, d, *J* 7 Hz); 2.02 (2H, m); 2.60 (1H, t); 7.35, 7.76, 8.15 und 8.74 (Pyridin H(5), H(4), H(3) bzw. H(6)); 8.36 (1H, s) ppm. IR (Film): ν(C=N) 1645 cm<sup>-1</sup>. Analyse: Gef.: C, 76.55; H, 10.09; N, 13.61. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> ber.: C, 76.42; H, 9.87; N, 13.71%; Mol.-Masse, 204.32.

*N-((1-(2-Pyridyl)ethyliden)-2,4-dimethylpentan-3-amin (XXI)*

Bei gleicher Ansatzgröße wie für XX werden zum Amin 12.1 g (0.1 mol) 2-Acetylpyridin in 150 ml Methanol gegeben. Die Aufarbeitung wie bei XX ergibt nach Vakuumdestillation 15.5 g (71%) XXI als gelbe Flüssigkeit mit Sdp. 71–72 °C/0.1 Torr, die sich bei Lagerung rötlich färbt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ 0.92 (CH<sub>3</sub>, 12H, d, *J* 7 Hz); 2.05 (2H, m); 2.35 (CH<sub>3</sub>, 3H, s); 3.23 (1H, t); 7.30, 7.74, 8.22 und 8.70 (Pyridin H(5), H(4), H(3) bzw. H(6)) ppm. IR (Film): ν(C=N) 1640 cm<sup>-1</sup>. Analyse: Gef.: C, 77.60; H, 10.52; N, 12.57. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> ber.: C, 77.01; H, 10.16; N, 12.83%; Mol.-Masse 218.34.

*(1). Reaktionen der Imine mit Grignard-Verbindungen*

Zu 400 mg (25 mmol) I in 50 ml THF werden bei 25 °C 25 mmol der Grignardverbindung in Diethyletherlösung, deren Gehalt vorher titrimetrisch bestimmt wurde, zugegeben. Nach 1 h werden 2.3 ml (30 mmol) Isopropanol zugegeben, kurz weitergerührt, Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden nach Entfernen des Pentans destilliert. Die Ausbeuten an reinen, flüssigen, farblosen Alkylierungsprodukten VIII, IX und/oder X (s. Schema 2) betragen 75–90%. Unter gleichen Bedingungen erhält man aus XVI die Ethylierungsprodukte XVIIa/XVIIIa und XIXa nur in 30% Ausbeute. Die Pyridylimine XX und XXI ergeben die C-Alkylierungsprodukte XXII und XXIII erneut in ca. 90% Ausbeute.

Die Reaktion von I in Diethylether oder Dioxan mit Ethylmagnesiumbromid verläuft wie für THF beschrieben und ergibt gleichfalls in 90% Ausbeute VIIIa/IXa. Beim gleichen Ansatz in Hexan als Lösungsmittel (7 Teile Hexan/1 Teil Ether aus Grignard-Reagens) fällt das Magnesiumbromid-isopropylat nach Alkoholyse weitgehend aus und kann abfiltriert werden. Destillation ergibt in 60% Gesamtausbeute VIIIa/IXa/Xa im Verhältnis 8/2. Die Numerierung der Atome für die NMR-Zuordnung ist in den Formelschemata angegeben.

*(2). Reaktionen mit Lithiumalkylen*

*Bei Raumtemperatur und Lösungsmittelvariation.* Zu 25 mmol DAD in 50 ml Lösungsmittel werden 25 mmol des Lithiumalkyls in 15 ml Lösungsmittel zugegeben (MeLi, EtLi in Ether, n-BuLi in Hexan). Nach 1 h Reaktionszeit werden 12 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 4 ml i-Propanol hinzugegeben, 10 min gerührt und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt

(VIIIa/IXa, VIIIId/IXd, Xd, XVIIb/XVIIIb/XIXb) durch Destillation im Vakuum abgetrennt. Mit Methyllithium wurden keine bis 120 °C/0.1 Torr siedenden Komponenten erhalten. I reagiert mit EtLi in THF bei Raumtemperatur in 80% Ausbeute zum Produkt VIIIa/IXa.

I reagiert mit n-BuLi in polaren Lösungsmitteln (THF, Et<sub>2</sub>O, DME) bei Raumtemperatur in 80–85% Ausbeute zum Produkt VIIIId/IXd (Reinheit > 95%, Sdp. 60 °C/0.1 Torr).

I reagiert mit n-BuLi in Hexan überwiegend zum Produkt Xd (s.u.: Temperaturabhängigkeit). Zusatz von äquimolaren Mengen Tetramethylethylendiamin führt bei Raumtemperatur bereits zu 65% VIIIId/IXd. XVI reagiert mit n-BuLi in THF bei Raumtemperatur in 55% Ausbeute zu einem Gemisch der Produkte XVIIb/XVIIIb und XIXb (2/8, Sdp. 60 °C/1 Torr).

*Temperaturabhängigkeit.* 25 mmol I in 50 ml Hexan werden auf –70 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 25 mmol n-BuLi in 15 ml Hexan so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur –60 °C nicht übersteigt. Anschliessend wird noch 30 min unter Kühlung weitergerührt. Auch beim sich daran anschliessenden Zutropfen von 12 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 4 ml Isopropanol wird die Temperatur weiterhin unter –60 °C gehalten. Nach 10 min Rühren wird die Kühlung entfernt.

Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird das ausgefallene Lithiumsulfat abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Bei der anschliessenden Vakuumdestillation wird ein Gemisch der Isomeren XVIIb/XVIIIb und XIXb (25/75) erhalten (GC-Reinheit 98%, Ausbeute 90%).

Bei einem analog durchgeführten Versuch, bei dem eine Reaktionstemperatur von +50 °C eingehalten wurde, betrug das Isomerenverhältnis 10/90 (GC-Reinheit 93%, Ausbeute 85%).

### (3). Reaktion mit Triethylaluminium

Zu 25 mmol (4.2 g) I in 50 ml THF werden 25 mmol (3.5 ml) Triethylaluminium in 15 ml THF zugetropft. Nach 1 h Reaktionszeit werden 7 ml (90 mmol) Isopropanol langsam zugegeben und 10 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum abdestilliert (Sdp. 35–40 °C/1 Torr, Ausbeute 78% VIIIa/IXa und Xa 98/2).

### (4). Reaktion mit Ethylmagnesiumbromid und Methyljodid

Zu 25 mmol (4.2 g) I in 50 ml THF werden 25 mmol EtMgBr in 15 ml Diethylether bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 30 min werden 25 mmol (1.5 ml) Methyljodid zugegeben und weitere 24 h gerührt. Das ausgefallene MgBrI wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert. Ausbeute 80% eines Gemisches der Isomeren XIII und XIV (Verhältnis 2/8, Sdp. 45 °C/1 Torr).

*Z-1-(N-t-Butyl-N-ethyl)amino-2-(N-t-butyl)aminoethylen (VIIIa) / 2-(N-t-Butyl-N-ethyl)amino-ethanylidene-t-butylamin (IXa)* wird entsprechend obiger Vorschrift in 90% Ausbeute als farbloses Destillat (Sdp. 35 °C/1 Torr) erhalten (Lit. 8b: 61–62 °C/5 Torr)

*VIIIa:* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ 0.98 (t, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>, Zuordnung durch DID- und COSY-Experimente [16]); 1.01 und 1.11 (s, t-Butyl); 2.38 und 2.40 (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J 7.1 und 7.0, <sup>2</sup>J 14 Hz); 3.96 (NH, <sup>3</sup>J(3,4) 12.6 Hz); 4.30 (d, H(2),

$^3J(2,3)$  5.8 Hz); 5.77 (dd, H(3)) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  15.03 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 26.44 und 30.02 ( $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ); 43.25 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 109.93 (C(2)); 131.19 (C(3)) ppm.

*IXa*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.97 und 1.06 (s, t-Butyl); 1.03 (t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , Zuordnung durch DID-Technik); 2.52 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $^3J$  7.8 Hz); 3.21 (d, H(2),  $^3J(2,3)$  4.6 Hz); 7.53 (t, H(3)) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  16.03 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 27.26 und 29.33 ( $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ); 44.88 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 54.92 (C(2)); 161.55 (C(3)) ppm.

*Z-1-(N-t-Butyl-N-n-butyl)amino-2-(N-t-butyl)aminoethylen (VIIIId) / 2-(N-t-Butyl-N-n-butyl)amino-ethanylidene-t-butylamin (IXd)*

Nach Vorschrift (2) in polaren Lösungsmitteln werden die *N*-alkylierten Produkte VIIIId/IXd überwiegend erhalten.

*VIIIId*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  2.4 (N- $\text{CH}_2$ ); 3.9 (d, NH); 4.4 (d, H(2)); 5.8 (dd, H(3),  $^3J(2,3)$  6.0,  $^3J(3,4)$  12.5 Hz) ppm.

*IXd*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  2.4 (N- $\text{CH}_2$ , n-Bu); 3.3 (d, H(2)); 7.6 (t, H(3),  $^3J(2,3)$  4.7 Hz) ppm.

Verbindungen Xa, Xb und Xc wurden bereits auf anderem Wege erhalten [11,14].

*N-t-Butyl-1-((t-butylimino)methyl)pentanamin (Xd)*

Die nach Vorschrift (2) in Hexan erhaltene Verbindung siedet als farblose Flüssigkeit bei 55 °C/1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  1.07 und 1.17 (t-Butyl); 2.4 (N- $\text{CH}_2$ , n-Bu); 3.3 (H(2)); 7.40 (H(3),  $^3J(2,3)$  5.9 Hz) ppm.

Nach Vorschrift (4) werden XIII und XIV, nicht dagegen das *C*-methylierte Tautomere XV NMR-spektroskopisch gefunden.

*E-1-(N-t-Butyl-N-ethyl)amino-2-(N-t-butyl-N-methyl)aminoethylen (XIII)*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.90 (t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $^3J$  7.1 Hz); 1.15 und 1.16 (s, t-Butyl); 2.46 (s,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 2.67 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 4.97 (d, H2,  $^3J(2,3)$  11.8 Hz); 5.87 (d, H(3)) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  14.61 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 27.15 und 27.45 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 33.26 ( $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 41.57 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 116.69 (C(2)); 128.01 (C(3)) ppm.

Die Zuordnung H(2)/H(3) bzw. C(2)/C(3) ist nicht bewiesen sondern stützt sich auf die Verschiebungswerte der ähnlichen Produkte VIII.

*Z-1-(N-t-Butyl)amino-2-(N-t-butyl-N-ethyl)amino-1-propen (XIV)*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.89 (t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $^3J$  7.2 Hz); 1.08 und 1.10 (s, t-Butyl); 1.54 (d,  $\text{CH}_3\text{-C=CH}$ ,  $^4J$  1.1 Hz); 2.56 und 2.69 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $^3J$  6.7 und 7.2 Hz,  $^2J$  13 Hz); 3.96 (NH); 5.75 (dq, H(3),  $^3J$  12.4 Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  14.09 und 15.02 ( $\text{CH}_3$ ); 28.53 und 30.34 ( $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ); 38.15 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 49.47 und 54.53 ( $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ); 113.84 (C(2)); 130.33 (C(3)) ppm.

Die Numerierung der Positionen für C- und H-Atome ist in Schema 3 angegeben.

Die nach Vorschrift (1) erhaltenen Isomeren sind destillativ nicht zu trennen, die Anteilsbestimmung gelingt jedoch durch NMR-Integration und Kapillarsäulen-GC.

*Z-2-(N-Ethyl-N-isopropylamino)-3-(N-isopropylamino)-2-buten (XVIIa) / 2-(N-Ethyl-N-Isopropylamino)-3-(N-isopropylimino)butan (XVIIIa)*

*XVIIa*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.92 (t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 1.50 (q, H(20),  $^5J(20,30)$  0.8 Hz); 1.70 (q, H(30)); 4.7 (NH) ppm.

*XVIIIa*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  1.83 (s, H(30)); 2.51 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 2.91 (sept.,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(1)$ ,  $^3J$  6.2 Hz); 3.31 (q, H(2),  $^3J$  6.7 Hz); 3.65 (sept.,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(4)$ ,  $^3J$  6.6 Hz) ppm.

*3-Methyl-3-(N-isopropylamino)-2-(N-isopropylimino)pentan (XIXa)*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.75 (t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 1.79 (s, H(30)) ppm. Die Charakterisierung dieses Nebenprodukts erfolgte über NMR-Vergleich mit XIXb.

Die Isomeren, erhalten nach Vorschrift (2), sind destillativ nicht zu trennen. Ihre Charakterisierung erfolgte über Kapillar-GC-Gehaltsbestimmung, NMR-Integration und NMR-Zuordnung.

*2-(N-Butyl-N-isopropylamino)-3-(N-isopropylamino)-2-buten (XVIIb) / 2-(N-Butyl-N-isopropylamino)-3-(N-isopropylimino)-butan (XVIIIb)*

*XVIIb*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  1.52 und 1.69 (q, H(20) bzw. H(30),  $^5J(20,30)$  0.8 Hz) ppm.

*XVIIIb*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  1.83 (s, H(30)); 2.91 (sept.,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(1)$ ,  $^3J$  6.3 Hz); 3.29 (q, H(2),  $^3J$  6.7 Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  33.85 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 45.37 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 64.32 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(4)$ ); 170.00 (C(3)) ppm.

*3-Methyl-3-(N-isopropylamino)-2-(N-isopropylimino)heptan (XIXb)*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  1.79 (s, H(30)); 2.77 (sept.,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(1)$ ,  $^3J$  6.3 Hz); 3.64 (sept.,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(4)$ ,  $^3J$  6.2 Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  14.12 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 20.17 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 26.20 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 40.26 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 43.64 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(1)$ ); 50.42 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-N}(4)$ ); 62.45 (C(2)); 168.99 (C(3)) ppm.

Nach Vorschrift (1) erhält man auch im polaren Lösungsmittel THF aus XX und XXI in 90% Ausbeute und hoher Reinheit (> 97%) die C-alkylierten Produkte XXII und XIII.

*N-(1-(2-Pyridyl)propyl)-2,4-dimethylpentan-3-amin (XXII)*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.6–1.0 ( $\text{CH}_3$ , 15H); 1.3–2.0 (CH,  $\text{CH}_2$  und NH, 6H); 3.65 (t,  $\text{CH-CH}_2$ ,  $^3J$  6.7 Hz); 7.10, 7.26, 7.58 und 8.54 (Pyridin H(5), H(3), H(4) bzw. H(6)) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  10.92 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 18.26, 18.97, 20.63 und 21.14 ( $\text{CH}_3\text{-CH}$ ); 29.99 und 30.10 ( $\text{CH}_3\text{-CH}$ ); 30.89 ( $\text{CH}_2$ ); 65.61 und 65.84 (CH–N); 121.64, 122.63, 135.77, 149.15 und 164.72 (Pyridin, C(5), C(3), C(4), C(6) und C(2)) ppm. Sdp. 65 °C/0.1 Torr.

*N-(1-(2-Pyridyl)-2-methylpropyl)-2,4-dimethylpentan-3-amin (XXIII)*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  0.55–0.90 ( $\text{CH}_3$ , 15H); 1.2–2.0 (CH,  $\text{CH}_2$ , NH, 6H); 1.45 (s,  $\text{CH}_3$ ); 7.05, 7.41, 7.56 und 8.55 (Pyridin, H(5), H(3), H(4) bzw. H(6)) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta$  8.84 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 19.39, 19.64, 20.84 und 22.83 ( $\text{CH}_3\text{-CH}$ ); 30.46 ( $\text{CH}_3\text{-CH}$ ); 36.36 ( $\text{CH}_2$ ); 59.67 und 60.93 (CH–N); 120.63, 120.87, 135.52, 148.44 und 167.82 (C(5), C(3), C(4), C(6) und C(2)) ppm. Sdp. 75 °C/0.1 Torr.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeiten.

## Literatur

- 1 (a) H. tom Dieck und M. Svoboda, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1657; (b) M. Svoboda und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 321; (c) J. Dietrich, Dissertation Univ. Hamburg, 1984.
- 2 H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694.
- 3 H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 801; (S) (1983) 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 778.
- 4 R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1913.
- 5 H. tom Dieck und L. Stamp, *Acta Cryst.*, C 39 (1983) 841.
- 6 H. Agranci, C. Daul, M. Zobrist und A. v. Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1732.
- 7 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 92.
- 8 (a) J.T.B.H. Jastrzebski, J.M. Klerks, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) C49; (b) J.M. Klerks, J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten und K. Vrieze, *ibid.*, 224 (1982) 107.
- 9 (a) G. van Koten und K. Vrieze, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 100 (1981) 129; (b) G. van Koten und K. Vrieze in F.G.A. Stone und R. West (Hrsg.), *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 21, Academic Press, New York, 1982, p. 152; (c) G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 49.
- 10 H. tom Dieck und K.-D. Franz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 249.
- 11 H. tom Dieck und E. Haupt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1540.
- 12 R. Giezynski, S. Pasynkiewics und A. Serwatowska, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 345.
- 13 Vgl. z.B.: K. Nützel in *Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. XIII/2a, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, p. 351 f; U. Schöllkopf, *ibid.*, Bd. XII/1, p. 87 f.
- 14 H. tom Dieck, B. Bruder und K.-D. Franz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 136.
- 15 S.L. Patt und J.N. Shoolery, *J. Magn. Res.*, 46 (1982) 535.
- 16 R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381; *Angew. Int. Chem. Ed. Engl.*, 22 (1983) 390.
- 17 E. Haupt, L. Stamp und H. tom Dieck, unveröffentl. Ergebnisse.
- 18 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 19 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1419.
- 20 L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 18 (1982) 79.