

## Homogene Katalyse

## Selbstorganisation zweizähliger Liganden für die kombinatorische homogene Katalyse auf der Basis eines AT-Basenpaar-Modells\*\*

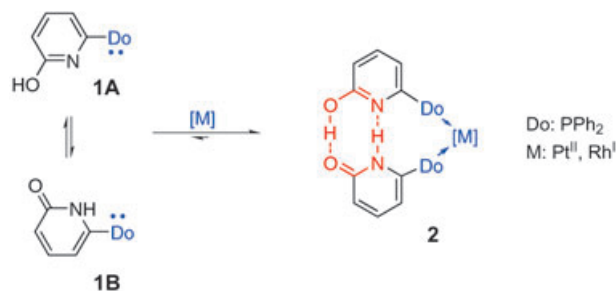
Bernhard Breit\* und Wolfgang Seiche

Selektivitätskontrolle in der homogenen Metallkomplex-Katalyse gelingt in vielen Fällen durch den Einsatz maßgeschneiderter zweizähliger Liganden. Schwierig ist allerdings die Suche nach dem besten Liganden, der einen Katalysator mit optimaler Aktivität und Selektivität liefert. Bis zum heutigen Tag ist es nicht möglich, durch rationales Ligandendesign den optimalen Liganden für eine gegebene Reaktion und das jeweilige Substrat zu erhalten, weshalb in jüngster Zeit als alternative Vorgehensweise die kombinatorische Synthese von Ligandenbibliotheken an Bedeutung gewonnen hat.<sup>[1]</sup> Nachteilig ist bei dieser Methode bislang vor allem die zeitaufwändige Ligandensynthese, die sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vor allem beim Aufbau von Chelatligandenbibliotheken erwiesen hat.

Wir berichten hier über einen alternativen Ansatz zur Generierung von Chelatligandenbibliotheken, der auf einem Selbstorganisationsprozess von einzähligen zu zweizähligen Liganden auf der Basis von Wasserstoffbrücken beruht. Aus einer 4 × 4-Bibliothek von sich selbstorganisierenden Ligan-

den konnte ein Katalysator identifiziert werden, der eine optimale Aktivität und Regioselektivität bei der Hydroformylierung terminaler Alkene aufweist.

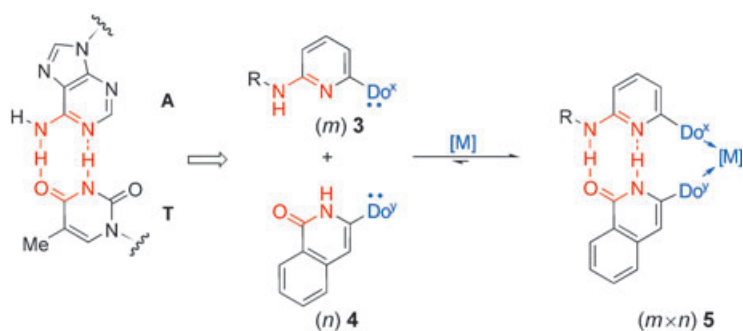
Wie wir kürzlich zeigen konnten, beobachtet man bei 6-DPPon (**1**) in der Koordinationssphäre eines späten Übergangsmetalls, z. B. eines Platin(II)- oder eines Rhodium(I)-Zentrums, eine Selbstorganisation zwischen dem Hydroxypyridin-Tautomer **1A** und dem Pyridon-Tautomer **1B** über Wasserstoffbrücken (Schema 1). **1** weist dabei die typischen



**Schema 1.** Selbstorganisation des 2-Pyridon/2-Hydroxypyridin-Systems **1** über Wasserstoffbrücken zur Generierung der zweizähligen Ligand-Metall-Komplexe **2** für die homogene Katalyse.

Eigenschaften eines Chelatliganden auf, was exemplarisch durch eine hoch regioselektive Hydroformylierung von *n*-Alkenen zu den entsprechenden linearen Aldehyden gezeigt werden konnte.<sup>[2]</sup>

Ein offensichtlicher Vorteil dieses „Selbstorganisations“-Ansatzes ist die Möglichkeit zur Bildung von heterodimeren Chelatligandenbibliotheken (Schema 2). Die Kombination



**Schema 2.** Ein AT-Basenpaar-Modell (rot markiert) als Plattform für die Selbstorganisation von einzähligen zu heterodimeren zweizähligen Liganden.

von *m* unterschiedlichen Liganden mit den Donorfunktionen  $Do^x$  und *n* unterschiedlichen Liganden mit den Donorfunktionen  $Do^y$  sollte zu einem Satz von  $m \times n$  unterschiedlichen zweizähligen Liganden führen, ohne dass ein zusätzlicher Syntheseschritt nötig ist.<sup>[3]</sup>

Leider lässt sich dieses Ziel nicht auf der Basis der Pyridon/Hydroxypyridin-Plattform realisieren, da das Mischen von zwei Pyridonen mit unterschiedlichen Donorfunktionen zur Bildung statistischer Mischungen aus heterodimeren und homodimeren Liganden führt.<sup>[4]</sup> Unser Ziel war jedoch, die Bildung eines einzigen definierten Katalysators

[\*] Prof. Dr. B. Breit, Dipl.-Chem. W. Seiche  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-8715  
E-mail: bernhard.breit@organik.chemie.uni-freiburg.de

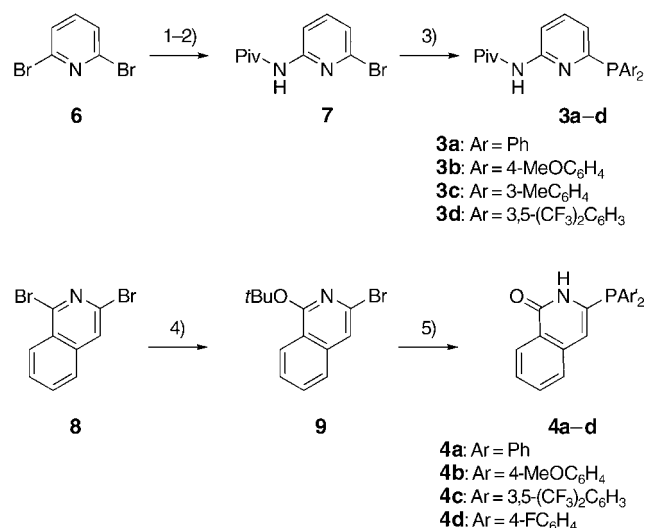
[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert durch den Fonds der Chemischen Industrie, den Alfred Krupp-Förderpreis der Krupp-Stiftung für junge Hochschullehrer (für B.B.) und die BASF. Wir danken Dr. M. Keller für die Kristallstrukturanalyse sowie N. Stöcks und G. Leonhardt-Lutterbeck für ihre technische Unterstützung.

basierend auf selbstorganisierten heterodimeren Liganden sicherzustellen, da dies die Voraussetzung für die Ableitung von Struktur-Aktivitäts- und Struktur-Selektivitäts-Beziehungen ist. Demzufolge bräuchte man ein neues Templat, das in einer wohldefinierten komplementären Weise unter Bildung von Wasserstoffbrücken ausschließlich zur Heterodimerspezies führt.<sup>[4]</sup>

Die Natur zeigt uns, dass die Selbstorganisation von zwei komplementären Einheiten auf der Basis von Wasserstoffbrücken sehr wohl möglich ist: Das prominenteste Beispiel ist die DNA-Basenpaarung, z. B. zwischen Adenin und Thymin (Schema 2). Diese spezifische und komplementäre Heterodimerisierung basiert im Wesentlichen auf der inhärenten „Fixierung“ von Adenin in der Lactim-Form und von Thymin in der Lactam-Form.<sup>[5]</sup>

Als Modellsystem, das diese Eigenschaften des AT-Basenpaars simulieren sollte, wählten wir das System Aminopyridin/3-Isochinolon **4**. Bekanntlich bevorzugen 2-Aminopyridine die Lactim-Form<sup>[6]</sup> und die Isochinolone die Lactam-Form<sup>[7]</sup> – infolgedessen sollte in diesem System die beim 6-DPPon gefundene Homodimerbildung unterdrückt und als einziger Selbstorganisationsmodus die Heterodimerbildung ( $\rightarrow$ **5**) möglich sein.

Die Synthese der Phosphan-funktionalisierten Aminopyridine **3a–d** ging von 2,6-Dibrompyridin aus (Schema 3).

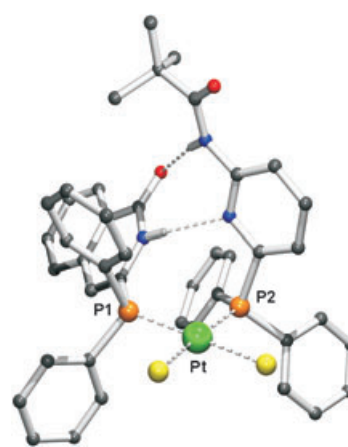


**Schema 3.** Synthese der einzähnigen Aminopyridylphosphane **3** und Phosphinoisochinolone **4**: 1) NH<sub>4</sub>OH, 190 °C, 5 h; 2) Pivaloylchlorid, NEt<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C  $\rightarrow$  RT; 3) *n*-BuLi (2 Äquiv.), THF, –100 °C, dann ClPR<sub>2</sub>, –100 °C  $\rightarrow$  RT; 4) KO<sup>*t*</sup>Bu (1.1 Äquiv.), Toluol, 80 °C, 1 h; 5) *n*-BuLi (1 Äquiv.), THF, –100 °C, dann ClPR<sub>2</sub>, –100 °C  $\rightarrow$  RT, dann H<sub>2</sub>O (1 Äquiv.) und Ameisensäure im Überschuss (50–75 %).

Dessen Reaktion mit wässrigem Ammoniak und Schützen der Aminfunktion als Pivaloat lieferte das Pyridinderivat **7**. Die Einführung der Pivaloyl(Piv)-Schutzgruppe erwies sich als förderlich für einen glatten Brom-Lithium-Austausch mit *n*BuLi in THF bei –100 °C. Eine Diversifizierung wurde durch Abfangen des auf diese Weise gebildeten Lithiopyridins mit unterschiedlichen Chlorphosphanen unter Bildung der Aminopyridin-Liganden **3a–d** erzielt.

Das hierzu komplementäre Isochinolon-System **4** wurde ausgehend von 1,3-Dibromisochinolin (**8**) erhalten.<sup>[8]</sup> Nach der nucleophilen Einführung des *tert*-Butoxy-Substituenten konnte am Bromid **9** ein glatter Brom/Lithium-Austausch mit *n*-BuLi durchgeführt werden. Durch eine Abfangreaktion mit verschiedenen Chlorphosphanen gelangte man zu den entsprechenden Isochinolon-Liganden **4a–d**.

In der Tat erhielt man durch Mischen eines Äquivalents 6-Diphenylphosphanyl-*N*-pivaloyl-2-aminopyridin (6-DPPAP; **3a**) mit einem Äquivalent 3-Diphenylphosphinoisochinolone (3-DPICon; **4a**) in Gegenwart von [PtCl<sub>2</sub>(1,5-cod)] (cod = Cyclooctadienyl) ausschließlich den heteroleptischen *cis*-Komplex **5aa**-PtCl<sub>2</sub> in quantitativer Ausbeute. Die Kristallstrukturanalyse von **5aa**-PtCl<sub>2</sub><sup>[9]</sup> ergibt eine *cis*-Koordination der beiden Phosphan-Liganden und das erwartete Wasserstoffbrückenmotiv analog zur Watson-Crick-Basenpaarung von A und T in der DNA (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** PLATON-Plot der Struktur von *cis*-[Cl<sub>2</sub>Pt(3-DPICon)-(6-DPPAP)] (**5aa**-PtCl<sub>2</sub>) im Kristall (Nicht-Heteroatom-gebundene H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2.2486(5), Pt–P2 2.2437(5), NH $\cdots$ N 2.932(2), O $\cdots$ HN 2.977(2); P1–Pt–P2 102.896(18), N–H $\cdots$ N, 163(2) O $\cdots$ H–N 172(2). Grün Pt, gelb Cl, orange P, blau N, rot O.

Dass eine ähnliche Struktur auch in aprotischen Lösungsmitteln wie CDCl<sub>3</sub> vorliegt, lässt sich aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum folgern: Es zeigt ein AB-System mit einer typischen <sup>2</sup>*J*(P,P)-Kopplungskonstante von 13 Hz, was das Vorhandensein von zwei nicht-äquivalenten Phosphan-Liganden, die an ein Platinzentrum gebunden sind, belegt.<sup>[10]</sup> Des Weiteren liegen die <sup>1</sup>*J*(P,Pt)-Kopplungskonstanten mit 3658 und 3484 Hz in dem für *cis*-Platin(II)-Diphosphan-Komplexe erwarteten Bereich (Abbildung 2).<sup>[11]</sup> <sup>1</sup>H-NOE-Experimente in CDCl<sub>3</sub> zeigen einen NOE-Kontakt zwischen dem Amid-NH des Pyridin-Liganden und der NH-Funktion des Isochinolon-Liganden. Dies lässt darauf schließen, dass auch in Lösung (CDCl<sub>3</sub>) die entsprechenden Wasserstoffbrücken vorliegen.

Um herauszufinden, inwieweit der heterodimere Chelatbindungsmodus der **3/4**-Plattform über Wasserstoffbrücken im Verlauf einer katalysierten Reaktion relevant ist, wurde die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen als Testreaktion gewählt. Vor allem bei der Hydroformylier-

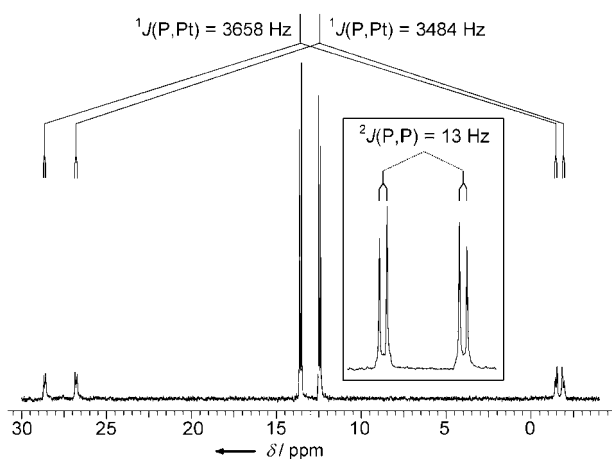
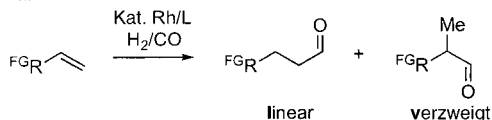


Abbildung 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **5aa**- $\text{PtCl}_2$  in  $\text{CDCl}_3$ .

ung terminaler Alkene ist ein ausgeprägter Chelateffekt auf die Regioselektivität wohl bekannt.<sup>[12]</sup>

Beide einzähligen Liganden, der Aminopyridin-Ligand **3a** und der Isochinolon-Ligand **4a**, ergaben aktive Rhodium-Katalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Octen (Tabelle 1, Einträge 1 und 2). Wie für einzählige Phosphan-

Tabelle 1: Rh-katalysierte Hydroformylierung von terminalen Alkenen mit **3a** und **4a**.

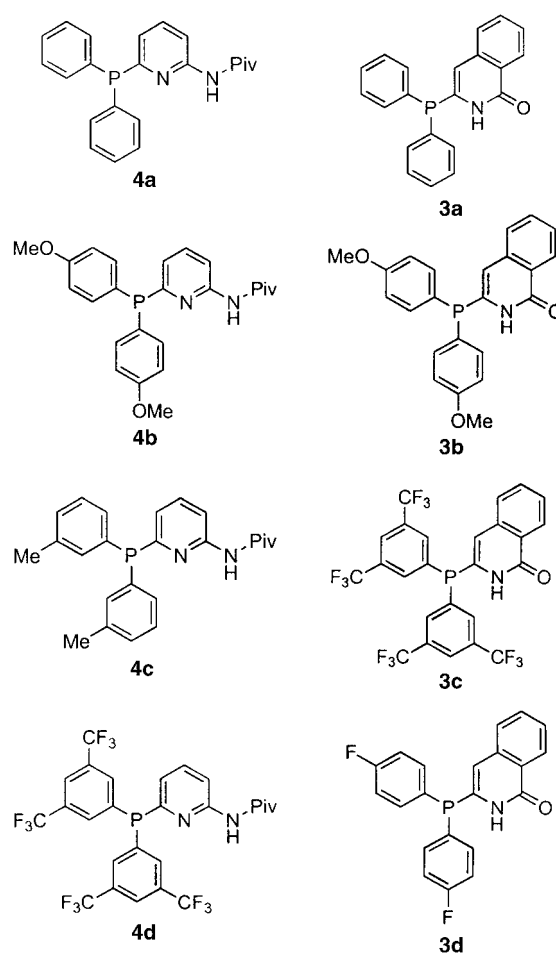


Eintrag <sup>[a]</sup>	Ligand	$\text{FGR}$	$\text{I}:\text{V}^{[b]}$	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>
1	<b>3a</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	72:28	quant.
2	<b>4a</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	76:24	quant.
3	<b>3a+4a</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	94:6	quant.
4	<b>3a+4a</b>	$\text{HO}(\text{CH}_2)_9$	95:5	quant.
5	<b>3a+4a</b>	$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8$	94:6	quant.
6	<b>3a+4a</b>	$\text{AcO}(\text{CH}_2)_4$	93:7	quant.

[a] Reaktionsbedingungen:  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/\text{Ligand}/\text{Substrat}$  1:20:1000, 10 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$  1:1, Toluol ( $c_0(\text{Alken}) = 0.7 \text{ M}$ ),  $70^\circ\text{C}$ , 20 h; acac = Acetylacetonat. [b] Bestimmt durch GC-Analyse oder  $^1\text{H}$ -NMR.

Liganden erwartet, fiel in diesen beiden Fällen die Regioselektivität zugunsten des linearen Aldehyds niedrig aus.<sup>[2,13]</sup> Interessant dagegen war das Ergebnis bei Einsatz einer 1:1-Mischung aus den Liganden **3a** und **4a**. In diesem Fall verlief die Hydroformylierung mit hoher Regioselektivität zugunsten des linearen Aldehyds (Einträge 3–6). Diese Ergebnisse implizieren, dass das **3a/4a**-Ligandsystem als zweizähliger Ligand **5aa** auf der Basis von Wasserstoffbrücken im aktiven Rhodium(I)-Katalysator fungiert.

Damit war der Weg frei für die Generierung und Erforschung der ersten Ligandenbibliothek auf der Basis der Selbstorganisation von einzähligen zu zweizähligen Liganden durch Wasserstoffbrücken. Ausgehend von den Aminopyridylphosphanen **3a–d** und den Phosphinoisochinolonen **4a–d** wurde ein Satz von 16 Chelatligandenkombinationen durch einfaches Mischen der Komponenten mit der Kataly-



satorvorstufe  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$  hergestellt, und die so gebildeten Katalysatoren wurden in der Hydroformylierung von 1-Octen getestet. Tabelle 2 fasst die Resultate zusammen, anhand derer sich einige interessante Trends festhalten lassen. So hat die Modifizierung der Phosphan-Substituenten der Aminopyridin-Plattform **3a–d** die größten Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften. Des Weiteren findet man, dass eine Zunahme der Donorstärke des Phosphan an beiden Plattformen **3** und **4** zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität führt; entsprechend liefern Phosphan-Donoren mit Acceptorsubstituenten Katalysatoren mit hoher Aktivität. Als aktivster Katalysator wurde die Ligandenkombination **3d/4d** ausgemacht: Für diesen Katalysator wurde eine für einen zweizähligen Diphosphan-Rhodium-Katalysator außergewöhnlich hohe Aktivität (Turnover-Frequenz =  $8653 \text{ h}^{-1}$ ) detektiert,<sup>[14]</sup> und darüber hinaus wurde *n*-Nonanal mit hoher Regioselektivität (96:4) erhalten.

Im Rahmen dieser Studie konnte erstmals eine Bibliothek zweizähliger Liganden für die homogene Metallkomplexbildung auf der Basis von Selbstorganisation durch Wasserstoffbrücken generiert werden. Entscheidend für den Erfolg war die Verwendung einer dem AT-Basenpaar nachempfundenen Plattform, dem Aminopyridin/Isochinolon-System. Die heterodimeren Liganden, die auf der Basis dieser Plattform generiert wurden, wirken als zweizählige Liganden im Verlauf der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung ter-

**Tabelle 2:** 4×4-Chelatligandenmatrix durch Selbstorganisation von Aminopyridin (**3a–d**)/Isochinolin (**4a–d**)-Liganden in der [Rh]-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen.<sup>[a]</sup>

$n\text{-Hex} \xrightarrow[\text{Toluol, 80 °C}]{\text{Kat. [Rh] / L(3)–L(4) / H}_2\text{/CO 1:1 10 bar}}$				
			linear	verzweigt
L	<b>3a</b> <sup>[b],[c]</sup>	<b>3b</b> <sup>[b],[c]</sup>	<b>3c</b> <sup>[b],[c]</sup>	<b>3d</b> <sup>[b],[c]</sup>
<b>4a</b>	2425 h <sup>−1</sup> 94:6	1040 h <sup>−1</sup> 94:6	2732 h <sup>−1</sup> 96:4	2559 h <sup>−1</sup> 95:5
<b>4b</b>	2033 h <sup>−1</sup> 93:7	1058 h <sup>−1</sup> 92:8	1281 h <sup>−1</sup> 96:4	1772 h <sup>−1</sup> 94:6
<b>4c</b>	3537 h <sup>−1</sup> 94:6	1842 h <sup>−1</sup> 93:7	1808 h <sup>−1</sup> 96:4	2287 h <sup>−1</sup> 94:6
<b>4d</b>	7439 h <sup>−1</sup> 96:4	2695 h <sup>−1</sup> 95:5	7465 h <sup>−1</sup> 94:6	<b>8643 h<sup>−1</sup></b> <b>96:4</b>

[a] Reaktionsbedingungen: [Rh(CO)<sub>2</sub>acac], [Rh]/L(3)/L(4)/1-Octen 1:10:10:7500, 10 bar CO/H<sub>2</sub> 1:1, Toluol (c<sub>0</sub>(1-Octen) = 2.91 M), 5 h. Katalysator-Präformierung: 5 bar CO/H<sub>2</sub> 1:1, 30 min, RT → 80 °C. [b] Turnover-Frequenz (TOF) wurde berechnet als (mol Aldehyde) × (mol Katalysator)<sup>−1</sup> × (t h<sup>−1</sup>)<sup>−1</sup> bei 20–30% Umsatz, bestimmt durch GC-Analyse. [c] Regioselektivität: linear/verzweigt bestimmt durch GC-Analyse. Die beste TOF und Regioselektivität sind hervorgehoben.

mineraler Alkene. Aus einer durch Selbstorganisation aufgebauten 4×4-Bibliothek wurde ein Katalysator mit einer hervorragenden Aktivität und Regioselektivität bei der Hydroformylierung terminaler Alkene identifiziert. Eine Anwendung dieses allgemeinen Prinzips zum Aufbau verwandter Bibliotheken in der asymmetrischen Katalyse ist ein logischer nächster Schritt und wird zurzeit untersucht.

Eingegangen am 2. November 2004  
Online veröffentlicht am 9. Februar 2005

**Stichwörter:** Homogene Katalyse · Hydroformylierung · Kombinatorische Chemie · Selbstorganisation · Selektivität

- [9] CCDC-254720 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Kristallstrukturdaten für **5aa**-PtCl<sub>2</sub>: C<sub>47</sub>H<sub>49</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pt; *M* = 1031.82; *T* = 100(2) K; *λ* = 0.71073 Å; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: *P* $\bar{1}$ ; *a* = 11.4445(2) Å, *b* = 12.6925(3) Å, *c* = 16.1777(3) Å, *α* = 92.8636(12)°, *β* = 95.4611(11)°, *γ* = 109.5054(10)°; *V* = 2196.66(8) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.560 Mg m<sup>−3</sup>; Absorptionskoeffizient: 3.433 mm<sup>−1</sup>; *F*(000) = 1036; Kristallgröße: 0.3 × 0.2 × 0.1 mm; *θ*-Bereich für die Datensammlung: 1.71°–27.49°; Indices: −14 ≤ *h* ≤ 14, −16 ≤ *k* ≤ 16, −20 ≤ *l* ≤ 21; 25457 gesammelte Reflexe, 10036 davon unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0312); Vollständigkeit für *θ* = 25.00°: 99.9%; Absorptionskorrektur: Semiempirisch; max. und min. Transmission: 0.711 und 0.640; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*<sup>2</sup>; Reflexe/Restraints/Parameter: 10036/0/536; GooF für *F*<sup>2</sup>: 1.076; *R*-Indices [*I* > 2σ(*I*)]: *R*1 = 0.0207, *wR*2 = 0.0467; *R*-Indices (alle Reflexe): *R*1 = 0.0239, *wR*2 = 0.0477; Restelektronendichte: 0.919 und −1.430 e Å<sup>−3</sup>.
- [10] „<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes“: P. S. Pregosin, R. W. Kunz in *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 16 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Heidelberg, **1979**, S. 115–122, zit. Lit.: P. S. Pregosin, S. N. Sze, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1848–1855.
- [11] Siehe „<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes“: P. S. Pregosin, R. W. Kunz in *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 16 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Heidelberg, **1979**, S. 94–95; H. G. Alt, R. Baumgartner, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1694–1703.
- [12] P. W. N. M. van Leeuwen, C. P. Casey, G. T. Whiteker in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**, Kap. 4, S. 76–105.
- [13] Siehe P. W. N. M. van Leeuwen, C. P. Casey, G. T. Whiteker in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**, Kap. 4, S. 63–75; B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, 1–36.
- [14] Unter identischen Bedingungen: Rh/Triphenylphosphan (TOF: 1312 h<sup>−1</sup>, 76:24), Rh/6-DPPon (**1**) (TOF: 3284 h<sup>−1</sup>, 98:2), für *t*Bu-Xanthphos siehe Lit. [2]; siehe auch Lit. [12].

- [1] C. Gennari, U. Piarulli, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3071–3100.  
[2] B. Breit, W. Seiche, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6608–6609.  
[3] Für alternative Ansätze zu Ligand/Katalysator-Bibliotheken durch Selbstorganisation siehe: J. M. Takacs, D. S. Reddy, S. A. Moteki, D. Wu, H. Palencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4494–4495; V. F. Slagt, M. Röder, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4056–4057; V. F. Slagt, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5777–5781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5619–5623; V. F. Slagt, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2003**, 2474–2475; K. Ding, H. Du, Y. Yuan, J. Long, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2872–2884.  
[4] M. T. Reetz, T. Sell, A. Meiswinkel, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 814–817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 790–793.  
[5] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 964–967; M. D. Topal, J. R. Fresco, *Nature* **1976**, *263*, 285–289.  
[6] H. I. Abdulla, M. F. El-Bermani, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57*, 2659–2672.  
[7] G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, J. Frank, J. Ellison, A. R. Katritzky, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 366–375.  
[8] A. R. Osborn, K. Schofield, L. N. Short, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4191–4206.