



Poly(phenylen) und *m*-Terphenyl als starke Schutzgruppen zur Herstellung von stabilen organischen Hydroxiden

Andrew G. Wright, Thomas Weissbach und Steven Holdcroft*

Abstract: Vier Benzimidazoliumhydroxide mit einem C2-Phenylsubstituenten, der an seinen ortho-Positionen Wasserstoff- oder Bromatome sowie Methyl- oder Phenylgruppen trägt, wurden hergestellt, und ihre Hydroxidstabilität wurde quantitativ analysiert. Die Unterschiede der Schutzgruppen hinsichtlich ihrer Stabilität in alkalischen Lösungen wurden mit Kristallstrukturen und Dichtefunktionalrechnungen erklärt. Die höchste Stabilität wurde für *m*-Terphenyl-geschütztes Benzimidazolium ermittelt, das eine Halbwertszeit von 3240 h in 3 M NaOD/CD₃OD/D₂O bei 80°C aufwies. Ein Polymeranalog dieser Verbindung mit hohem Molekulargewicht wurde hergestellt, das exzellente mechanische Eigenschaften, eine hohe Ionenaustauschkapazität sowie eine bemerkenswerte Hydroxidstabilität in alkalischen Lösungen aufweist: Nach 168 h in 2 M KOH bei 80°C wurde nur 5 % Zersetzung ermittelt. Dies ist das bis jetzt stabilste hydroxideitende Benzimidazoliumpolymer.

Immobilisiertes quartäres Ammonium ist eine Klasse von kationischen Kopfgruppen, welche die Leitung von Anionen ermöglichen.^[1–7] Sie wurden in einer Vielzahl von Technologien, wie Anionenaustauschharzen,^[8] Wasserstoffbrennstoffzellen,^[1,9,10] Wasserlektrolysezellen,^[11] Redox-Flow-Batterien^[12] und der Umkehrodialyse verwendet.^[13] Von den zahlreichen berichteten kationischen Gruppen^[14,15] versprechen jedoch nur wenige eine Langzeitstabilität in stark alkalischen Lösungen bei erhöhten Temperaturen (z.B. 80°C). Eine Unterart kationischer Kopfgruppen, die vermehrt Aufmerksamkeit auf sich zieht, sind sterisch geschützte Imidazolium- und Benzimidazoliumgruppen.

Das erste Benzimidazolium, das Stabilität in stark alkalischer Umgebung versprach, wurde 2012 beschrieben. Die Verbindung, **MeB** (Abbildung 1), trägt zwei Methylgruppen, jeweils an den *ortho*-Positionen eines C2-Phenylsubstituenten. Sowohl die Modellverbindungen als auch das analog strukturierte Polymer waren in 2 M KOH_{aq} bei 60°C über einen längeren Zeitraum stabil.^[16] Im Vergleich zu **HB** vergrößern die Methylgruppen dabei den Diederwinkel und schützen die C2-Position sterisch gegen einen Hydroxidangriff und eine folgende Zersetzung durch Ringöffnung. Die Stabilität dieser Moleküle wurde durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen durch Long und Pivoval gestützt, die zeigten, dass die Methylschutzgruppen die Stabilität von

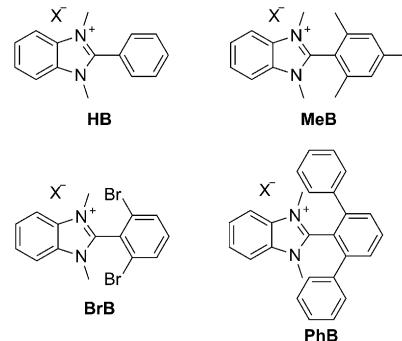


Abbildung 1. Chemische Strukturen von vier für diese Arbeit hergestellten C2-substituierten Benzimidazoliumverbindungen, wobei X[−] das Gegenion darstellt.

Imidazolium- und Benzimidazoliumhydroxiden im Vergleich zu quartärem Ammonium stark verbessern.^[17] Coates et al. zeigten im Jahr 2015, dass die gleichen *o*-Dimethylphenyl-Schutzgruppen an C2 auch Imidazolium schützen.^[18] Bis jetzt wurde nur über drei Polymere berichtet, bei denen diese C2-Schutzstrategie von (Benz)Imidazolium angewendet wird,^[3,16,19] obgleich es die wahrscheinlichste Strategie darstellt, alkalistabile hydroxideitende Polymere zu erhalten. Die Entdeckung, dass *o*-Dimethylphenyl-Gruppen die C2-Position schützen, öffnet die Tür zu anderen Phenylschutzgruppen, z.B. mit Halogenatomen oder Arylgruppen als *o*-Substituenten.^[20,21]

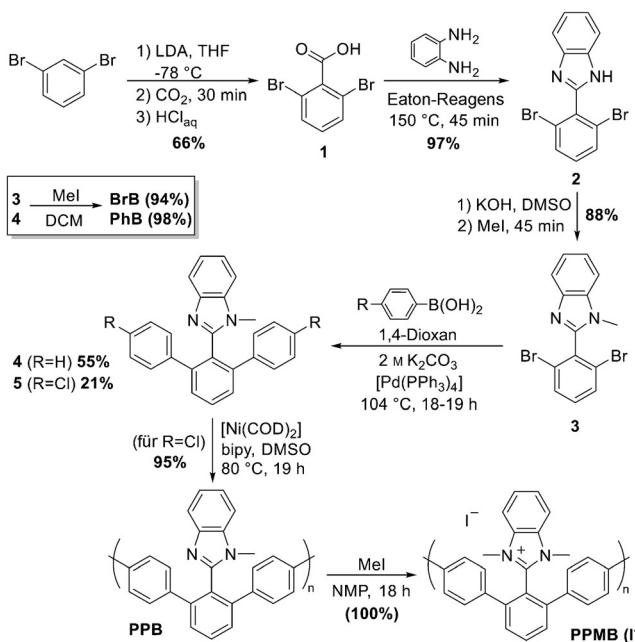
Hier zeigen wir die Unterschiede bezüglich der Hydroxidstabilitäten von vier *o*-substituierten C2-Phenylgruppen, die Wasserstoffatome (**HB**), Bromatome (**BrB**), Methylgruppen (**MeB**) oder Phenylgruppen (**PhB**) in *ortho*-Position tragen. Da **BrB** und **PhB** noch nicht beschrieben wurden, wurde eine neue und vielseitige Syntheseroute (Schema 1) entwickelt, um funktionalisierte arylgeschützte Benzimidazoliumverbindungen im Multigramm-Maßstab herzustellen. Nach gezielter *ortho*-Metallierung und elektrophiler aromatischer Substitution von 1,3-Dibrombenzol^[22] liefert eine Säurekondensation Verbindung **2** mit nahezu quantitativer Ausbeute. Die kontrollierte Methylierung von **2** zu **3** ermöglicht, über eine Suzuki-Kupplung, die Synthese von verschiedenen arylgeschützten Benzimidazolen wie **4** und **5**. Eine zweite Methylierung von **3** und **4** liefert **BrB** bzw. **PhB**. **MeB** und **HB** wurden nach Schema S1 und S2 synthetisiert.

Jede der vier Modellverbindungen (Abbildung 1) wurde demselben beschleunigten Hydroxidstabilitätstest unterworfen, wobei die Modellverbindung (0.02 M) in 3 M NaOD/CD₃OD/D₂O (CD₃OD/D₂O-Masseverhältnis 7:3) aufgelöst wurde. Die Lösungen wurden bis zu 240 h auf 80°C erhitzt. Teilproben wurden in unregelmäßigen Abständen extrahiert

[*] A. G. Wright, T. Weissbach, Prof. S. Holdcroft

Department of Chemistry, Simon Fraser University
8888 University Dr., Burnaby BC, V5A 1S6 (Canada)
E-Mail: holdcrof@sfu.ca

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201511184> zu finden.



Schema 1. Synthesen der Modellverbindungen (**BrB** und **PhB**) und der Polymere **PPB** und **PPMB**.

und ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert (Abbildung S26–S29). Der Zersetzunggrad wurde gemäß Gleichung S5 quantifiziert und in Abbildung S30 aufgetragen.

HB begann sich direkt nach dem Auflösen im basischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur zu zersetzen und hatte bereits vollständig zur Amidform reagiert, als die erste Messung erfolgte (Abbildung S29), was die extreme Labilität von ungeschützten Benzimidazoliumverbindungen in stark basischem Medium zeigt.

BrB schien bei Raumtemperatur stabil zu sein, zersetzte sich aber vollständig nach 17 h, nachdem die Temperatur auf 80 °C erhöht worden war (Abbildung S28). Der Verschiebung der Resonanz von 4.00 ppm zu 3.90 ppm im ^1H -NMR-Spektrum deutet darauf hin, dass neue dimethylierte Benzimidazoliumverbindungen gebildet werden, die durch nukleophile Substitution von Brom mit Hydroxygruppen entstehen, sowie Amidprodukte, die sich durch Signale bei 3.0–2.7 ppm zu erkennen geben.

Die Zersetzung von **MeB** und **PhB** folgte einem exponentiellen Zerfall, was auf eine Reaktion pseudo-erster Ordnung hindeutet. Durch Anpassung einer Exponentialfunktion wurden die Geschwindigkeitskonstanten sowie die Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) bei 80 °C berechnet (Tabelle 1). **PhB** ($t_{1/2}$ 3240 h) zersetzt sich ca. 7-mal langsamer als **MeB** ($t_{1/2}$ 436 h) und zeigte die bis jetzt höchste Alkalistabilität für ein Benzimidazoliumhydroxid.

Motiviert durch die Stabilität von **PhB** wurde eine Syntheseroute für das Polymeranalog **PPMB** entwickelt (Schema 1). Das neutrale Polymer **PPB**, ein Polyphenylenpolymer mit 1-Methylbenzimidazol-Seitengruppen, wurde durch eine Yamamoto-Kupplung von **5** erhalten und hat ein hohes Molekulargewicht (intrinsische Viskosität 2.10 dL g $^{-1}$, Abbildung S25). Würde sich die intrinsische Viskosität von in *N*-Methyl-2-pyrrolidon gelöstem **PPB** ähnlich wie Polybenz-

Tabelle 1: Eigenschaften der Modellverbindungen aus Experimenten und DFT-Rechnungen.

Verbindung	Diederwinkel Feststoff ^[a]	Lösung ^[b]	$\text{C}2-\text{I}^- [\text{\AA}]^{\text{[c]}}$	$t_{1/2} [\text{h}]^{\text{[d]}}$
HB	54.40/55.02	62	3.704	<0.1
BrB ^[e]	70.45/73.26	88	5.497	<10
	73.08/81.92		5.587	
MeB	79.21/83.77	86	4.743	436
PhB	65.03/68.58	71	6.218	3240

[a] Gemessen zwischen Benzimidazolium- und C2-Phenyl-Ebene in Iodidform aus XRD. [b] DFT-berechnete Strukturen in Lösung. [c] Der kleinste C2-Iodid-Abstand der Iodidform der XRD-Strukturen. [d] Die Halbwertszeit der Modellverbindungen in 3 M NaOD/CD₃OD/D₂O bei 80 °C. [e] **BrB** (XRD) enthält zwei Molekülstrukturen in der Elementarzelle.

imidazol gelöst in *N,N*-Dimethylformamid verhalten, das Mark-Houwink-Konstanten von $a = 0.75$ und $K_w = 3.2 \times 10^{-4}$ dL g $^{-1}$ aufweist,^[23] hätte **PPB** ein Molekulargewicht von 129 000 g mol $^{-1}$. Die vollständige Methylierung von **PPB** mit Iodmethan lieferte **PPMB** in Iodidform. Als Membran war **PPMB** sehr fest und flexibel, hatte eine Zugfestigkeit von 72 MPa, eine Bruchdehnung von 49 % und einen Young-Modul von 1.29 GPa (Abbildung S37). In Hydroxidform hatte der farblose und transparente Film eine Ionenaustauschkapazität (IEC_{OH^-}) von 2.56 meq g $^{-1}$. In vollständig hydratisierter Form in Luft wurde eine gemischte Hydroxid-/Carbonatleitfähigkeit von 13.2 ± 1.4 mS cm $^{-1}$ (22 °C) gemessen, die doppelt so hoch ist wie die Leitfähigkeit von methygeschütztem Poly(benzimidazolium) mit ähnlichem IEC und einer Wasseraufnahme von $81 \pm 10\%$.^[19] Dies entspricht der Größenordnung von Polymeren mit Alkylammoniumseitengruppen und Imidazoliumgruppen.^[24–28] Nach dem Eintauchen der Membran in 1 M oder 2 M KOH bei 80 °C für 168 h wurden nur 1.7 % bzw. 5.3 % Zersetzung beobachtet (Abbildung S35), was für ein Benzimidazolium-haltiges Polymer unerreicht ist. Ein zeitabhängiges Zersetzungsdigramm von **PPMB** in 2 M KOH bei 80 °C ist in Abbildung S36 zu sehen. Anders als bei der Modellverbindung **PhB** scheint die Zersetzung von **PPMB** keinem Prozess erster Ordnung zu folgen, was auf Unterschiede zwischen homogener und heterogener Zersetzung zurückgeführt werden kann.

Um den Stabilitätsunterschieden zwischen den C2-geschützten Modellverbindungen auf den Grund zu gehen, wurden Einkristalle gezüchtet und mit XRD charakterisiert. Zusätzlich wurden die Strukturen mit denen aus DFT-Rechnungen verglichen. Jede Modellverbindung wurde in Iodidform kristallisiert. Die Kristallisationsmethoden und relevanten Kristalldaten sind in Tabelle S1 zusammengefasst. Verfeinerte Kristallstrukturen sind in Abbildung 2 zu sehen. Aus den Kristallstrukturdaten wurden die Diederwinkel zwischen der Benzimidazolium-Ebene und der Ebene des C2-Phenylsubstituenten (Abbildung S38), sowie der kleinste Abstand zwischen C2 und dem Iodidion ermittelt (Tabelle 1).

Die Diederwinkel innerhalb jeden Moleküls waren im Feststoff in jedem Quadranten unterschiedlich, ausgelöst durch einen nichtplanaren Benzimidazoliumring. **BrB** wies die größten Unterschiede innerhalb der Diederwinkel auf und außerdem zwei Molekülstrukturen innerhalb der Ele-

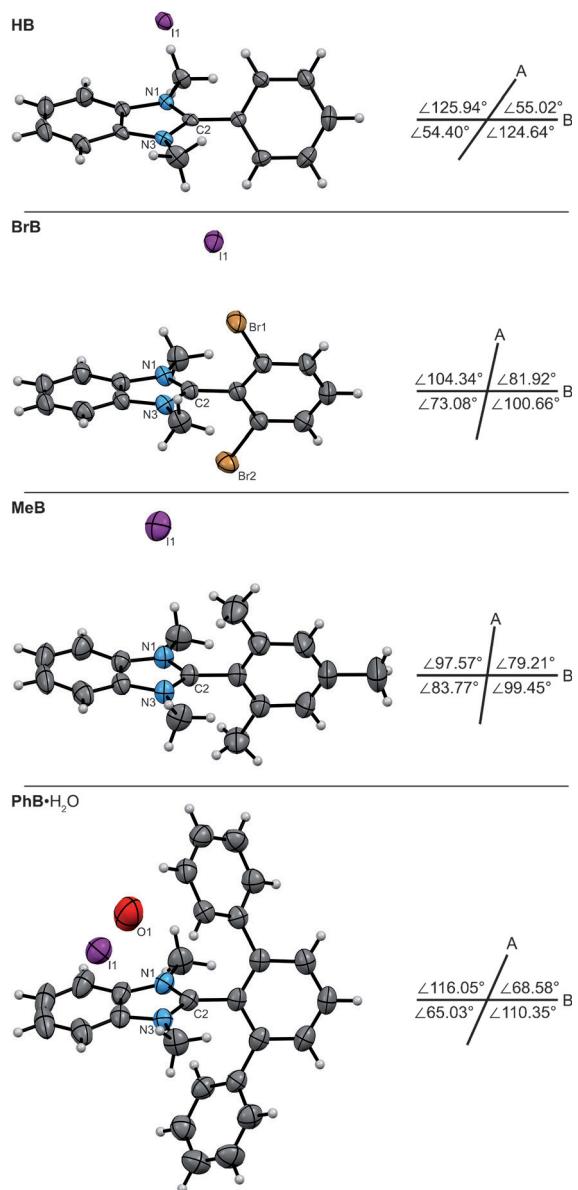
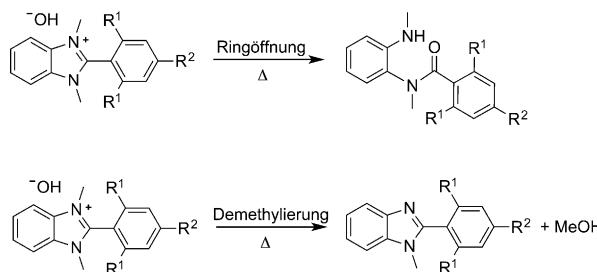


Abbildung 2. Röntgenkristallstrukturen der Modellverbindungen in Iodidform mit Auslenkungsellipsoiden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Diederwinkel (A entspricht der 2-Phenyl-Ebene und B der Benzimidazolium-Ebene).^[29] Zur Übersichtlichkeit wird nur eine der zwei BrB-Strukturen gezeigt. PhB cokristallisiert mit H₂O, wobei die Wasserstoffatome nicht gezeigt sind).

mentarzelle, was zu insgesamt acht verschiedenen Diederwinkeln führte. Die mittleren Diederwinkel nehmen in der Reihenfolge **HB** < **PhB** < **BrB** < **MeB** zu. Da dieser Trend nicht mit dem Trend der Halbwertszeiten in starken Basen übereinstimmt, kann der Diederwinkel allein nicht als Maß für die Basenstabilität herangezogen werden. Der C2-Iodid-Abstand jedoch folgt dem Trend der Halbwertszeit. Mit einem größeren Abstand geht auch eine längere Halbwertszeit einher. Eine Ausnahme zu diesem Trend zeigt **BrB**, da die Bromschutzgruppen für nukleophile Substitution besonders anfällig sind.

Um die Hydroxidstabilität von **HB**, **MeB**, und **PhB** zu vergleichen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die



Schema 2. Die beiden Zersetzungsmechanismen von Benzimidazoliumhydroxid (Ringöffnung und Demethylierung).

freie Enthalpie der Übergangszustände und Zwischenstufen entlang des Zersetzungspfades sind in Abbildung 3 und Tabelle S2 zu finden. Die Gesamtreaktion für jeden Mechanismus wird in Schema 2 gezeigt. Der erste Reaktionsmechanismus umfasst die nukleophile Addition-Eliminierung an C2 des Benzimidazoliums und führt zum Ringöffnungsprodukt unter Bildung eines Amids. Der zweite Reaktionsmechanismus, die „Demethylierung“, umfasst eine nukleophile Substitution von Hydroxid mit einem N-Methyl-Kohlenstoffatom und führt zu einem 2-substituierten 1-Methylbenzimidazol.

Wie in Abbildung 3 zu sehen, führt die nukleophile Addition-Eliminierung an C2 des Benzimidazoliums zum Zwischenzustand IS₁, nachdem der erste Übergangszustand (TS₁) durchschritten wurde. **HB** hat eine freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) für TS₁ von 10.6 kcal mol⁻¹, die deutlich niedriger ist als für **MeB** (22.9 kcal mol⁻¹), was mit den Ergebnissen von Long und Pivarov übereinstimmt. Da ΔG^\ddagger für TS₁ größer ist als für alle anderen Zwischenstufen, ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion, d. h. je höher dessen Energie, umso langsamer die Zersetzung unter Ringöffnung. Demnach sollte **MeB** stabiler sein als **HB**, was mit experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. **PhB** ist am widerstandsfähigsten gegen Ringöffnung, übereinstimmend mit einem größeren ΔG^\ddagger (24.2 kcal mol⁻¹).

In Abhängigkeit der Orientierung der beiden N-Methyl-Gruppen kann der zweite Übergangszustand auf zwei Wegen erreicht werden (TS_{2,trans} oder TS_{2,cis}) und führt zu zwei unterschiedlichen Konfigurationsisomeren des Amidprodukts (Abbildung S40, S41). Die ¹H-NMR-Spektren von zersetzt **MeB** zeigen die Bildung einer Vielzahl von Amidprodukten, da im Fall eines einzigen Isomers nur zwei Peaks für Alkylgruppen zwischen 3.0 und 2.0 ppm zu erwarten wären. Die Zersetzungsprodukte wurden zudem isoliert (siehe die Hintergrundinformationen) und massenspektrometrisch analysiert (Abbildung S31). Gefunden wurde nur das Amidprodukt, jedoch mit unterschiedlich starkem Deuteriumtausch an den Methylgruppen. Bei der Untersuchung der **PhB**-Zersetzungsprodukte im gleichen Verfahren wurden zwei Zersetzungsprodukte beobachtet (Abbildung S32), die im Massenspektrum vor dem Zersetzungstest nicht vorlagen (Abbildung S34). Neben dem ringgeöffneten Amid wurde das demethylierte Produkt gefunden, was die erste Beobachtung dieser Art in alkalizersetzt Benzimidazoliumhydroxid darstellt.

DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass sich die Aktivierungsenthalpien der Demethylierung von **HB**, **MeB** und

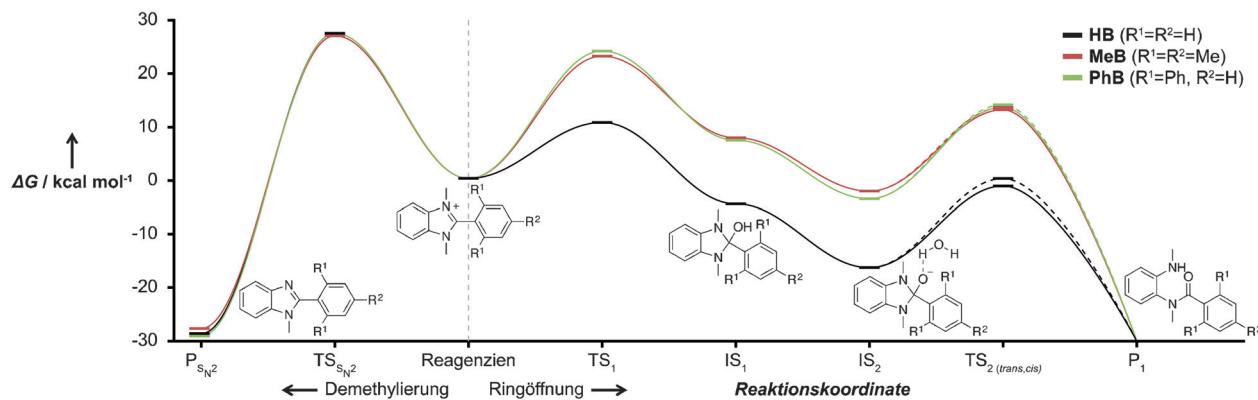


Abbildung 3. Reaktionsprofile der zwei hydroxidinduzierten Zersetzungsmechanismen (Demethylierung und Ringöffnung) von **HB**, **MeB** und **PhB**. Die gepunkteten Linien repräsentieren den energetisch höheren Übergangszustand des Ringöffnungsmechanismus ($TS_{2,cis}$). Zwischen IS_1 und IS_2 wurde keine energetische Barriere gefunden.

PhB nur wenig unterscheiden (ΔG^\ddagger von TS_{SN2} : 27.4, 26.9 bzw. 27.3 kcal mol⁻¹). Da TS_1 im Allgemeinen deutlich niedriger liegt als TS_{SN2} , wird das Demethylierungsprodukt gewöhnlich nicht gefunden. Die beachtliche Zunahme von ΔG^\ddagger von TS_1 von **PhB** senkt jedoch den energetischen Vorteil der Ringöffnungszersetzung über die Demethylierung auf nur 3.1 kcal mol⁻¹. Obwohl die Auswirkung von Methanol in den DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt wurde, stimmen die in den DFT-Rechnungen abgeschätzten Unterschiede zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Mechanismen der einzelnen Modellverbindungen gut mit den Experimenten überein.

Durch die Untersuchung der Benzimidazoliumhydroxid-Modellverbindungen, XRD und DFT-Rechnungen wurde die Auswirkung von vier C2-Schutzgruppen auf die Stabilität aufgeklärt. Polyphenylen mit Benzimidazolium-Seitengruppen wurde hergestellt, das den sterischen Schutz durch *ortho*-disubstituierte Phenylengruppen nutzt. Ein solches Polymer weist eine außergewöhnliche Stabilität in basischen Lösungen bei 80 °C auf. Außerdem wurde eine vielseitige Syntheseroute gezeigt, welche die Untersuchung zahlreicher weiterer C2-Schutzgruppen ermöglicht.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) finanziell unterstützt. Wir danken Dr. Jeffrey S. Ovens und Prof. Daniel B. Leznoff für das XRD-Training. Rechenressourcen wurden durch WestGrid (www.westgrid.ca) und Compute Canada Calcul Canada (www.computecanada.ca) bereitgestellt.

Stichwörter: Anionenaustauschmembranen · Basenstabilität · Benzimidazolium · Brennstoffzellen · Stickstoffheterocyclen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4818–4821
Angew. Chem. **2016**, *128*, 4898–4902

- [1] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. Lam How Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll, D. C. Apperley, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2686–2693.
- [2] N. Li, Y. Leng, M. A. Hickner, C.-Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10124–10133.
- [3] J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, B. Zhang, Y. Yan, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2079–2082.
- [4] F. Gu, H. Dong, Y. Li, Z. Si, F. Yan, *Macromolecules* **2014**, *47*, 208–216.
- [5] M. Zhang, J. Liu, Y. Wang, L. An, M. D. Guiver, N. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12284–12296.
- [6] A. D. Mohanty, C. Y. Ryu, Y. S. Kim, C. Bae, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7085–7095.
- [7] P. Jannasch, *ECS Trans.* **2015**, *69*, 369–375.
- [8] H. P. Gregor, J. Belle, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2713–2719.
- [9] O. I. Deavin, S. Murphy, A. L. Ong, S. D. Poynton, R. Zeng, H. Herman, J. R. Varcoe, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8584–8597.
- [10] X. Lin, X. Liang, S. D. Poynton, J. R. Varcoe, A. L. Ong, J. Ran, Y. Li, Q. Li, T. Xu, *J. Membr. Sci.* **2013**, *443*, 193–200.
- [11] D. Pletcher, X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15089–15104.
- [12] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, R55–R79.
- [13] G. Z. Ramon, B. J. Feinberg, E. M. V. Hoek, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4423–4434.
- [14] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3135–3191.
- [15] M. G. Marino, K. D. Kreuer, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 513–523.
- [16] O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10753–10756.
- [17] H. Long, B. Pivoval, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9880–9888.
- [18] K. M. Hugar, H. A. Kostalik, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8730–8737.
- [19] A. G. Wright, S. Holdcroft, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 444–447.
- [20] T. Zimmermann, K. Schmidt, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1717–1721.
- [21] Zimmermann und Schmidt synthetisierten mit 2,4,6-substituierten Arylgruppen geschützte Benzimidazoliumverbindungen, aber diese wurden weder auf Ionenaustausch Eigenschaften untersucht, noch wurden Hydroxide gebildet.
- [22] C. Heiss, E. Marzi, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4625–4629.
- [23] Y. Yuan, F. Johnson, I. Cabasso, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3436–3441.

- [24] C. G. Arges, L. Wang, M. Jung, V. Ramani, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F686–F693.
- [25] Y. Yang, J. Wang, J. Zheng, S. Li, S. Zhang, *J. Membr. Sci.* **2014**, *467*, 48–55.
- [26] B. Lin, H. Dong, Y. Li, Z. Si, F. Gu, F. Yan, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1858–1867.
- [27] A. L. Ong, S. Saad, R. Lan, R. J. Goodfellow, S. Tao, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8272–8279.
- [28] J. Zhou, M. Ünlü, I. Anestis-Richard, P. A. Kohl, *J. Membr. Sci.* **2010**, *350*, 286–292.
- [29] CCDC-1439721 (**HB**), -1439723 (**BrB**), -1439722 (**MeB**) und 1439724 -(**PhB**-H₂O) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 2. Dezember 2015,
veränderte Fassung am 18. Januar 2016
Online veröffentlicht am 7. März 2016
