

# ESR METALLORGANISCHER RADIKALE—IV<sup>1</sup>

## STERISCHE EFFEKTE BEI 1,4-DIAZABUTADIENCHELATEN

K. D. FRANZ, H. TOM DIECK,\* K. A. OSTOJA STARZEWSKI und F. HOHMANN  
Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt/Main, Germany

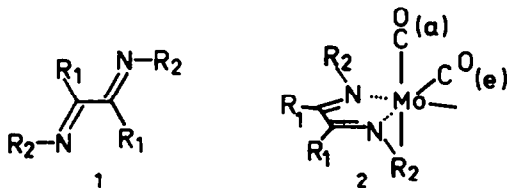
(Received in Germany 15 August 1974; Received in the UK for publication 20 January 1975)

**Zusammenfassung**—1,4-Diazabutadiene, zweizählige Liganden des Typs  $R_2-N=CR_1-CR_1=N-R_2$  ( $R_1 = H$ ;  $R_2 = t-C_4H_9$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $i-C_4H_9$ ), bilden ebenso wie entsprechende Molybdäntetracarbonylkomplexe ( $R_1 = H$ ,  $CH_3$ ;  $R_2 = CH_3$ ,  $CH_2-C_6H_5$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $c-C_6H_{11}$ ,  $c-C_3H_5$ ) mit Kalium stabile paramagnetische Monoanionen. Deren hochaufgelöste ESR-Spektren erlauben den Vergleich der Konformationen des Substituenten  $R_2$  im freien und komplexgebundenen Liganden. Seine Beweglichkeit wird als Funktion von  $R_1$  und der Metallcarbonylgruppen im Hinblick auf sterische Ligandenqualitäten diskutiert.

**Abstract**—1,4-diazabutadienes, bidentate ligands of the type  $R_2-N=CR_1-CR_1=N-R_2$  ( $R_1 = H$ ;  $R_2 = t-C_4H_9$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $i-C_4H_9$ ) react just as Molybdenumtetracarbonyl complexes ( $R_1 = H$ ,  $CH_3$ ;  $R_2 = CH_3$ ,  $CH_2-C_6H_5$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $c-C_6H_{11}$ ,  $c-C_3H_5$ ) with potassium to stable paramagnetic monoanions. Their high resolution ESR-spectra allow comparison between the conformations of the substituents  $R_2$  in free and complexed ligands. Its mobility is discussed as a function of  $R_1$  and the metal-carbonyl-group in view of steric ligand qualities.

### EINLEITUNG

Zweizählige Ligandensysteme des Typs 1—1,4-Diazabutadiene (DAB)—besitzen im freien Zustand *trans*-Konformation.<sup>1,2</sup> Die dabei sterisch günstigste Anordnung der N-Substituenten  $R_2$  kann—wie Molekülmodelle zeigen—komplexiert an den Molybdäntetracarbonylrest, 2, bei zusätzlicher räumlicher Behinderung durch äquatoriale CO(e)-Gruppen verändert werden. Aussagen

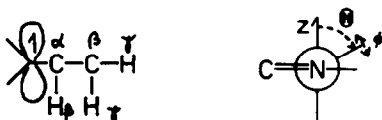


über die Konformationen bzw. Konformationsänderungen lassen eine Beurteilung der sterischen Qualität von Liganden zu. So können sperrige Substituenten am DAB-Liganden die Bindung anderer Liganden an das Zentralatom beeinflussen und auch eine verringerte elektronische Wechselwirkung des Metalls mit dem Chelatsystem bewirken.

Bei der Reduktion mit Kalium in Äthern ergeben die DAB-Me-Carbonyle ( $Me=Cr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ) bei Raumtemperatur stabile paramagnetische Anionen mit hochaufgelösten ESR-Spektren.<sup>3</sup> Wir beobachteten dies auch für Liganden mit  $R_1 = H$ .

Aussagen über die räumliche Orientierung von Substituenten an  $\pi$ -Systemen in paramagnetischen Verbindungen über die Kopplungskonstanten der  $\beta$ -Protonen können mit einer einfachen Beziehung gemacht werden.<sup>4</sup>

$$a_{H\beta} = B_0 + B_2(\cos^2 \theta) \quad (G1.1)$$



$\theta$ : Winkel zwischen z-Achse und  $\beta$ -ständigem Atom  $\pm \phi$ : Auslenkwinkel des  $\beta$ -ständigen Atoms aus  $\theta$ .

Die in G1.1 auftretenden Parameter  $B_0$  und  $B_2$  entsprechen den Beiträgen zur Kopplungskonstante durch Spinpolarisation durch  $\sigma$ -Bindungen ( $B_0$ ) und Hyperkonjugation ( $B_2$ ).

### ERGEBNISSE

In Tabelle 1 sind die ESR-Kopplungskonstanten der Liganden- und Komplexanionen zusammengestellt.

Größtenteils sind in den ESR-Spektren auch noch die Kopplungen von  $\gamma$ -Protonen aufgelöst. Bei entsprechender Randverstärkung konnte—mit Ausnahme bei  $K8^-$  und  $K10^-$ —die<sup>95,97</sup> Mo-Aufspaltung gefunden werden.  $K5^-$  und  $K10^-$  zeigen stark temperaturabhängige Spektren. Eine Interpretation ist unter der Annahme einer Änderung von  $a_{H\beta}$  möglich.

Eine Aufspaltung der  $\gamma$ -Protonen bei  $K5^-$  ist in THF schon bei Raumtemperatur zu beobachten, während dies in DME erst bei  $-40^\circ C$  auftritt.

### DISKUSSION

#### Liganden

Eine quantitative Abschätzung der mittleren Konformationen von  $R_2$  bei den freien Liganden gemäß G1.1 lässt sich eigentlich nur bei Kenntnis von  $B_0$  und  $B_2$  machen. Oft wird  $B_0$  gegen  $B_2$  als klein angenommen und man kann somit  $B_2$  aus  $a_{H\beta}$  der entsprechenden Methylverbindung bestimmen,<sup>5</sup> da  $(1/\pi) \int_0^\pi \cos^2 \theta \, d\theta = 1/2$ . Die Darstellung des entsprechenden Liganden misslang bisher. Eine Abschätzung von  $B_0$  und  $B_2$  kann über die Molybdäncarbonylverbindungen erfolgen. Dabei wird für die Koordinationszentren N(1) und N(4) keine wesentliche Änderung der resultierenden Spindichte angenommen. Bei der Koordination ändert sich zwar  $a_N$  um 10–20%, dies ist aber auf den Einfluss eines neuen Spindichte tragenden Nachbarn (Metallrest) zurückzuführen. Als minimale  $\beta$ -Kopplung ergibt sich ein Wert von 1.1 G bei Glyoxal-bis(2,4-Dimethylpentyl - 3 - imin) - Molybdäntetracarbonyl, wo aus sterischen Gründen ein Winkel

Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Radikalanionen der Liganden L (Formel 1) und Chelatkomplexe K (Formel 2) (in Gauss, Gegenion K<sup>+</sup>, 20°C, Dimethoxyäthan DME)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	a <sub>H</sub> (R <sub>1</sub> )	a <sub>Hβ</sub>	a <sub>Hγ</sub> (c)	a <sub>N</sub>	a <sub>Mo</sub>	δ <sub>m</sub> (d)
L1 <sup>-</sup>	H	—CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.75	6.5	—	6.25	—	—
L2 <sup>-a</sup>	H	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.23	3.52	0.51 (12)	5.65	—	0.1
L3 <sup>-b</sup>	H	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.3	—	0.15 (18)	5.6	—	0.08
K1 <sup>-b</sup>	H	—CH <sub>3</sub>	3.89	7.69	—	6.94	3.25	0.2
K2 <sup>-b</sup>	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>	5.26	8.18	—	6.25	3.0	0.2
K3 <sup>-c</sup>	H	—CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.05	4.77	—	6.8	3.21	0.25
K4 <sup>-c</sup>	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.17	4.25	—	6.03	3.15	0.4
K5 <sup>-a</sup>	H	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.1	1.52	—	6.84	3.0	0.5
K6 <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.1	1.7	0.2 (12)	6.5	3.1	0.1
K7 <sup>-</sup>	H	—c—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5.1	1.3	$\begin{cases} 0.4 \\ 0.2 \end{cases}$ (4)	6.8	3.0	0.1
K8 <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	—c—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5.05	1.68	0.4 (4)	6.3	n.b.	0.2
K9 <sup>-</sup>	H	—c—C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	4.3	3.96	0.48 (8)	6.81	2.92	0.25
K10 <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	—c—C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	5.3	9.45	0.36 (4)	6.05	n.b.	0.15

<sup>a</sup> Dasselbe ESR-Spektrum erhielt auch: P. Clopath, Dissertation 1972, Freiburg (Schweiz).

<sup>b</sup> Lit<sup>3</sup>.

<sup>c</sup> In Klammer Anzahl der koppelnden Protonen.

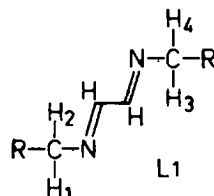
<sup>d</sup> Linienbreite.

<sup>e</sup> In DME (−66°C) und THF (+20°C) ist a<sub>Hγ</sub> = 0.15 G (δ<sub>m</sub> = 0.1 G).

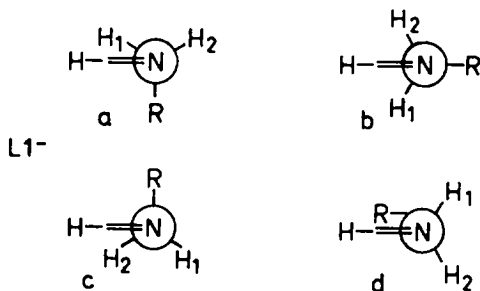
$\theta \approx 90^\circ$  anzunehmen ist.<sup>6</sup> Zusammen mit a<sub>Hβ</sub> von K1<sup>-</sup> ergibt sich gemäss (G1.1) B<sub>2</sub> = 13.2 G. Der Quotient B<sub>0</sub>/B<sub>2</sub> = 0.083 stimmt sehr gut mit Werten von Bauld und Hudson überein.<sup>7</sup> Den Einfluss einer harmonischen Auslenkung aus dem mittleren Winkel  $\bar{\theta}$  um einen Torsionswinkel  $\pm \phi$  auf die Kopplungskonstante haben Stone und Maki berechnet (G1.1).<sup>8</sup> Bis  $\phi \approx 15^\circ$  resultiert dabei keine wesentliche Veränderung von a<sub>Hβ</sub>.

Bei L1<sup>-</sup> liegt a<sub>Hβ</sub> = 6.5 G deutlich unterhalb der Grössenordnung, die für ein Proton (s.o.) einer frei rotierenden Methylgruppe (R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>) zu erwarten ist.

Der Substituent am α-ständigen C von N wird dabei durch das α-ständige H an C<sub>2(3)</sub> (R<sub>1</sub> = H) an einer freien Rotation gehindert. Bei der Mittelwertbildung vermindern sich dabei die statistischen Gewichte von Anordnungen mit kleinen  $\theta$ 's (d).

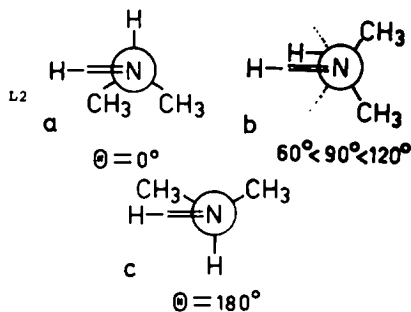


Bei L2<sup>-</sup> ist ausser der zusätzlichen Aufspaltung der γ-Protonen eine deutliche Verminderung der β-Kopplung gegenüber der von L1<sup>-</sup> festzustellen. Das α-ständige Proton (R<sub>1</sub> = H) verhindert eine freie Rotation der Isopropyl-Gruppe, und die Grösse von a<sub>Hβ</sub> zeigt eine grosse Beteiligung der sterisch günstigen Konformation b mit  $60^\circ < \theta < 120^\circ$  an. Ähnliche Ergebnisse über die sterischen Verhältnisse an Stickstoffsubstituenten erhielten Tordo *et al.* an Amidradikalen, die bei der Bestrahlung von N-Nitrosoamiden entstehen.<sup>10</sup>



Beim Übergang von a → c tauschen die Protonen H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> (und H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>) schnell und unter Erhaltung ihrer Kernspins die Plätze. Es sei M = m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> + m<sub>4</sub> und m<sub>i</sub> = Kernspin des i-ten β-Proton. Ist bei Konformationsänderung der β-Protonen H<sub>1,4</sub> ↔ H<sub>2,3</sub> die Summe der Kernspins m<sub>1</sub> + m<sub>4</sub> ≠ m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> so ergibt sich eine veränderte Relaxationszeit, die zu zusätzlicher Linienverbreiterung führt.

So sind bei M = ±1 alle 4 und bei M = 0 zwei Komponenten verbreitert. Die entsprechende Linie ist im linken Rand des ESR-Spektrums von L1<sup>-</sup> (Abb. 1) bezeichnet mit: 2(M<sub>Hβ</sub> = 2), 1(M<sub>Hβ</sub> = 1), 0(M<sub>Hβ</sub> = 0). Eine eingehende Betrachtung solcher alternierender Linienbreiten für einen ähnlichen Fall findet sich bei Hudson und Luckhurst.<sup>9</sup>

Tabelle 2. Einstellungen der Kernspins der β-Protonen H<sub>1,4,2,3</sub>. Bleibt beim Übergang H<sub>1,4</sub> ↔ H<sub>2,3</sub> m<sub>1</sub> + m<sub>4</sub> = m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> (+), so erfolgt keine Linienverbreiterung

H:	1	4	2	3	1	4	2	3	1	4	2	3
+ [ α' α' α α					α'	α'	α β		α'	α'	β β	
					α'	α'	β α		α'	β'	α β	
					α'	β'	α α		α'	β'	β α	
					β'	α'	α α		β'	α'	α β	
									β'	α'	β α	
									β'	β'	α α	
M = 2					M = 1				M = 0			

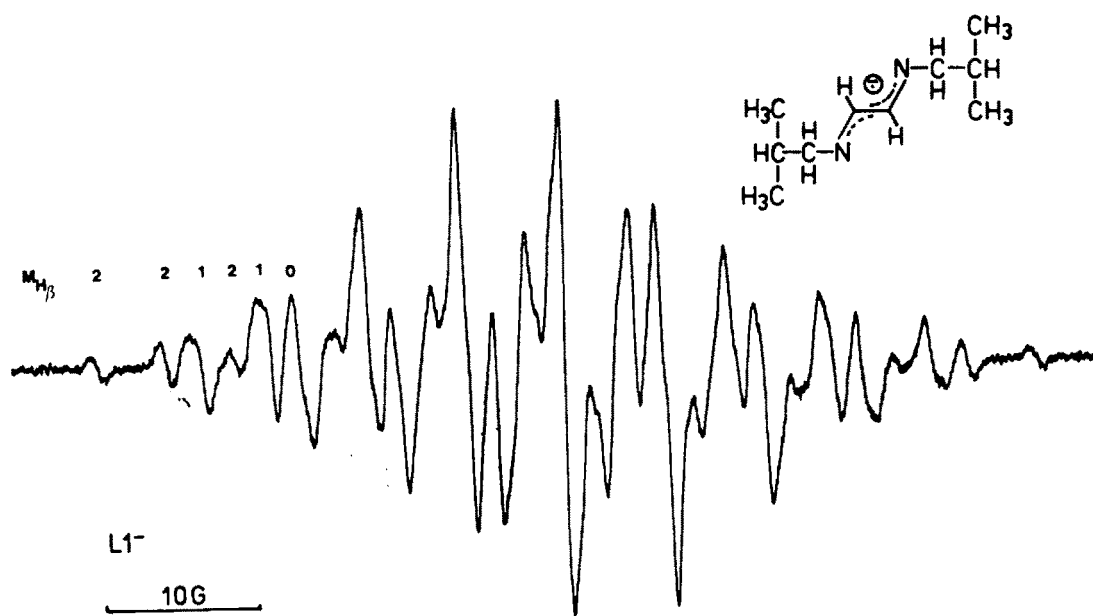
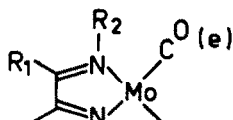


Abb. 1. ESR-Spektrum von  $L1^-$ . Am linken Spektrenrand sind die Linien entsprechend  $M_{H\beta}$  gekennzeichnet (vgl. Text).

Bei  $L3^-$  sind sämtliche 18  $\gamma$ -Protonen gleichwertig, und deren Aufspaltung ist im ESR-Spektrum vollständig aufgelöst.

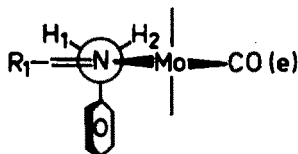
#### Komplexe

Die Komplexbildung bewirkt neben den elektronischen Effekten im Metall- und Ligandensystem und der *trans-cis* Umordnung des  $\pi$ -Systems eine damit verbundene Veränderung der allernächsten Umgebung von  $R_2$ . Dieser Substituent befindet sich jetzt zwischen  $R_1$  und einer der äquatorialen CO(e)-Gruppen.



Im Gegensatz zu den freien Liganden bilden bei Komplexen auch 2,3-Dimethylderivate ( $R_1 = CH_3$ ) paramagnetische Monoanionen aus. So können auch diese—sterisch stark gehinderte—Verbindungen gemäss G1.1 diskutiert werden. Unter der Annahme von  $B_0 = 1.1$  G(s.o.) ergibt sich mit den Werten von  $K2^-$  für ein  $\beta$ -ständiges Proton an  $R_2$  ein Hyperkonjugationsparameter  $B_2$  von 14.16 G. Für die sterisch anspruchsvollen Phenylringe der Benzyl-derivative  $K3^-$  und  $K4^-$  ist eine Anordnung mit herausgedrehtem Ring zu erwarten.

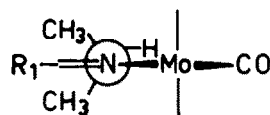
Bei einem mittleren Winkel  $\theta = 60^\circ$  berechnen sich nach G1.1  $a_{H\beta}$  ( $K3^-$ ,  $K4^-$ ) zu 4.4 und 4.65 G in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (4.77 und 4.25 G). Die Protonen 1 und 2 haben trotz der verschiedenen Umgebung innerhalb der Grösse der Linienbreiten gleiche Kopplungskonstanten.



$K3^-(R_1 = H)$

$K4^-(R_1 = CH_3)$

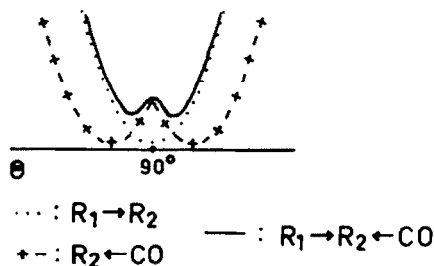
Die Koordination von  $L2$  bewirkt eine drastische Abnahme der  $H_\beta$ -Kopplung in  $K5^-$  ( $3.52 \rightarrow 1.52$  G). Nach G1.1 hat daher das sekundäre Proton in  $R_2$  ein  $\theta$  nahe  $90^\circ$ . Aufgrund der Behinderung der beiden Methylgruppen des Isopropylrestes mit den CO(e) und CO(a) ist dabei deren Umorientierung in Richtung  $R_1$  zu erwarten.



$K5^-(R_1 = H)$

$K6^-(R_1 = CH_3)$

Eine starre Anordnung ist für das  $\beta$ -Proton wegen der CO-Gruppen nicht zu erwarten. Das Potential, innerhalb dessen es sich bewegt, wird daher als Superposition dieser beiden Effekte anzunehmen sein; die Wechselwirkung der Methylgruppen mit  $R_1$  richtet es auf das Metall, CO(e) bewirkt eine leichte Auslenkung aus der Ebene:



--- :  $R_1 \rightarrow R_2$  — :  $R_1 \rightarrow R_2 \leftarrow CO$   
+ - :  $R_2 \leftarrow CO$

Die nicht-starre Anordnung wird beim Abkühlen von  $K5^-$  deutlich. Unterhalb  $-30^\circ C$  verlangsamt sich die Bewegung der Isopropylgruppe, was durch die Aufspaltung der  $\gamma$ -Protonen erkenntlich wird. Gleichzeitig sinkt  $a_{H\beta}$  auf 1.2 G. In THF anstelle von DME ist die Aufspaltung  $a_{H\beta}$  schon bei RT zu beobachten. Schon in früheren Arbeiten wurden Lösungsmiteleinflüsse auf die elektronenspektroskopischen Eigenschaften der Chelatverbindungen diskutiert.<sup>11</sup> Die Solvensanordnung be-

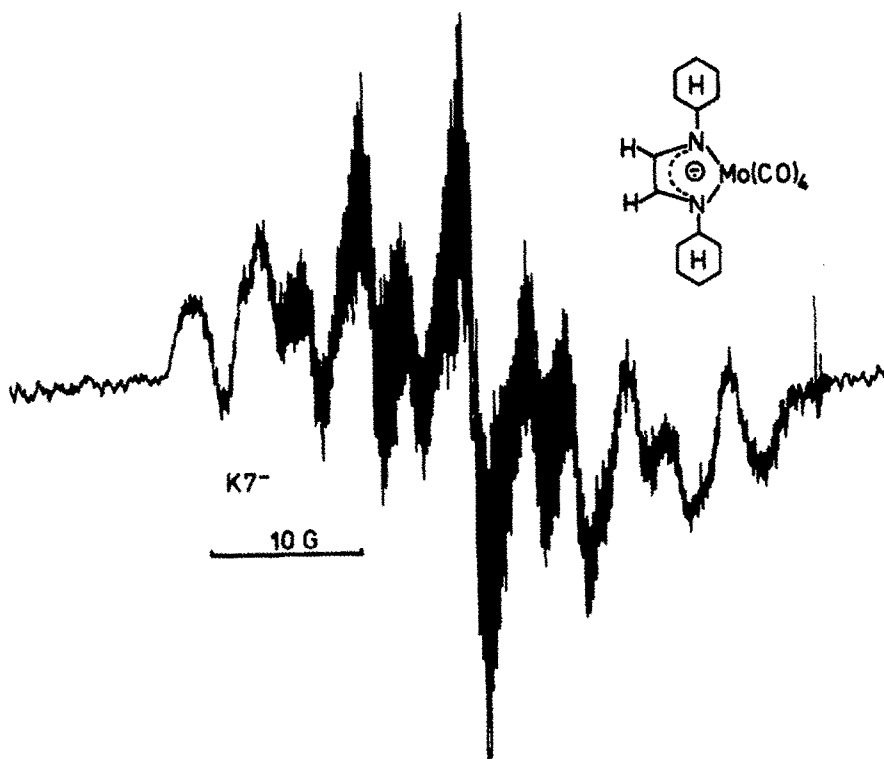


Abb. 2a. ESR-Spektrum von  $K7^-$ . Die nicht-starre Anordnung der Cyclohexylringe bewirkt unvollständige Aufspaltung.

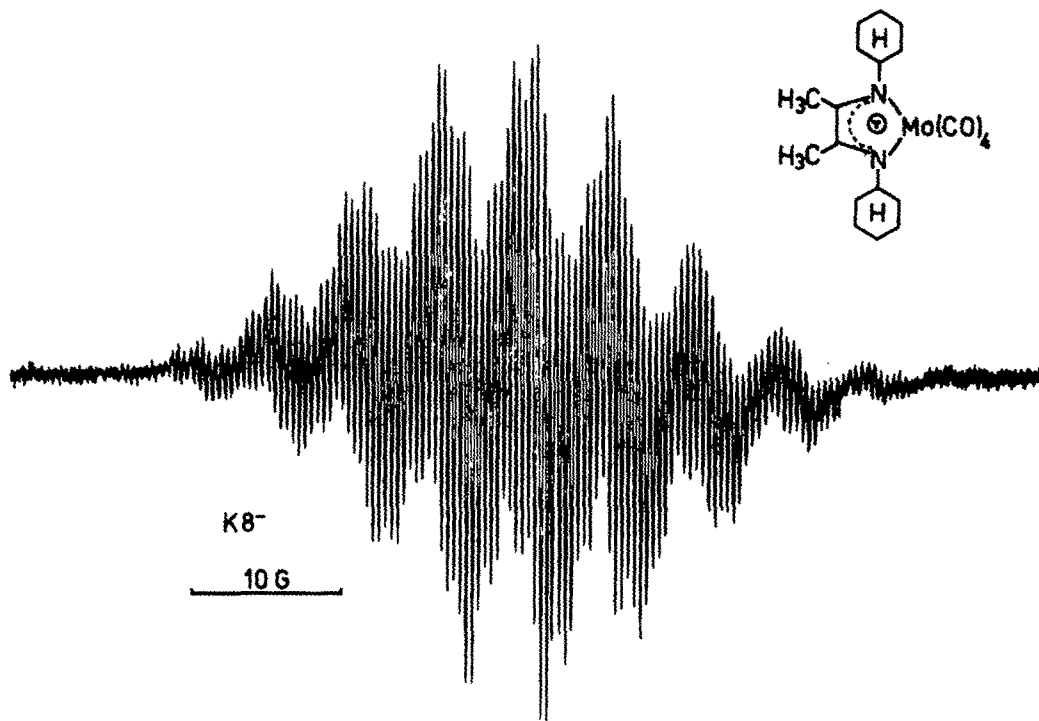


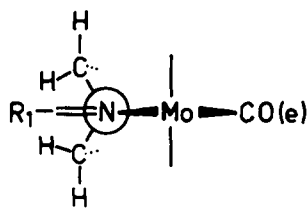
Abb. 2b. ESR-Spektrum von  $K8^-$ . Fixierung der Cyclohexylringe.

stimmt die Stabilisierung oder Destabilisierung des angeregten polaren Zustandes. Die hier geschilderten Beobachtungen sprechen gleichfalls für eine spezifische räumliche Solvens-Komplex-Wechselwirkung.

Die Orientierung der Isopropylgruppe, wird auch aus dem ESR-Spektrum von  $K6^-$  ersichtlich.  $R_1 = CH_3$  fixiert die beiden Methylgruppen, so dass bei dieser starren Anordnung die volle Aufspaltung der  $\gamma$ -Protonen schon

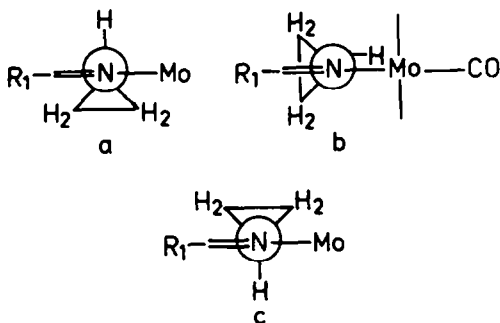
bei  $+20^\circ C$  erfolgt. Die leichte Zunahme der  $\beta$ -Kopplung gegenüber  $K5^-$  spricht für einen verstärkten Einfluss der  $CO(e)$ -Gruppe, die das Proton etwas mehr aus der Ebene lenkt.

In ähnlicher Weise lassen sich die ESR-Spektren der Cyclohexyl-derivate  $K7^-$  und  $K8^-$  interpretieren. Bei  $K7^-$  ( $R_1 = H$ ) erfolgt Verdrillung des  $C_6H_{11}$ -Ringes zur  $\pi$ -Ebene.

K7<sup>-</sup> (R<sub>1</sub> = H)K8<sup>-</sup> (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>)

Die starre räumliche Fixierung der Cyclohexylgruppe gelingt—analogue K6<sup>-</sup>—mit R<sub>1</sub> = -CH<sub>3</sub> bei K8<sup>-</sup>. Das vollständig aufgespaltene Spektrum zeigt 2 Sorten von je 4 γ-Protonen.

Bezogen auf K5<sup>-</sup> und K7<sup>-</sup> spricht die relativ grosse a<sub>Hβ</sub>-Kopplung bei K9<sup>-</sup> (R<sub>2</sub> = Cyclopropyl) für eine Beteiligung von Konformationen a und c.

K9<sup>-</sup> (R<sub>1</sub> = H)K10<sup>-</sup> (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>)

Die sterische Hinderung bei Konformation a, c ist wegen des kleineren C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>-Abstandes beim Cyclopropylring (1.53 Å) geringer als bei den entsprechenden Anordnungen einer Isopropyl-(2.78 Å) bzw. Cyclohexylgruppe (2.53 Å). In ungehinderten anionischen Radikalen sind a und c die elektronisch günstigen Einstellungen.<sup>12</sup> Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von K9<sup>-</sup> beruht auf dem Absinken von a<sub>Hβ</sub> (3.96 G, 20°C; 3.02 G, -50°C).

Die R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>-Gruppe bei K10<sup>-</sup> behindert die Cyclopropylgruppe bei b so stark, dass die Konformationen a und c überwiegen, wie man an der grössten aller aufgefundenen β-Proton-Kopplungen von 9.45 G ersieht. Durch Abkühlen konnte keine Beeinflussung dieser Kopplung erreicht werden.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Substituent R<sub>2</sub> im

Komplex durch die zusätzlichen Metalliganden in einer energetisch "ungünstigen" Konformation gehalten wird, verglichen mit dem freien System. Dieser zusätzliche Energieinhalt muss aus der Metall-Chelat-Bindung entnommen werden und sich in den Eigenschaften des Gesamtsystems, z.B. charge-transfer-Absorption,<sup>13</sup> Reduktionspotentialen<sup>11</sup> oder auch in der thermischen Stabilität widerspiegeln.

#### EXPERIMENTAL

Die Darstellung von L1 und L2<sup>14</sup> erfolgte durch Kondensation von Glyoxal (aq.) und Amin im Molverhältnis 1:2 bei ca. 0°C, Aufnehmen in Petroläther, Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Destillation (L1: K<sub>p</sub> 58–63°C<sub>0.1</sub>; L2: K<sub>p</sub> 60–65°C<sub>0.1</sub>). L3 wurde entsprechend dargestellt und aus Petroläther fraktioniert kristallisiert (M<sub>p</sub> 53°C).<sup>15</sup> Die Komplexe K1–3, 5, 7, 9 wurden in Lit.<sup>11</sup> K4, 6, 8, 10 in Lit.<sup>16</sup> beschrieben. Alle verwendeten Liganden und Komplexe wurden mikroanalytisch und massenspektroskopisch charakterisiert. Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte mit einem Varian E-9-Spektrometer mit Tieftemperaturzubehör. Angaben über die Erzeugung der Radikale finden sich in.<sup>17</sup>

**Danksagung**—Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der BASF, Ludwigshafen und den Farbwerken Hoechst für die grosszügige Überlassung von Chemikalien.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>III. Mitteilung: H. tom Dieck und K. D. Franz, *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- <sup>2</sup>O. Exner und J. M. Kliegman, *J. Org. Chem.* **36**, 2140 (1971).
- <sup>3</sup>K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, *J. organomet. Chem.* **64**, 361 (1974).
- <sup>4</sup>Eine neuere Diskussion dieser Formel findet sich bei: F. C. Adam und F. W. King, *J. Chem. Phys.* **58**, 2446 (1973).
- <sup>5</sup>P. J. Krusic, P. Meakin und J. P. Jesson, *J. Phys. Chem.* **75**, 3438 (1970).
- <sup>6</sup>K. D. Franz, einzureichende Dissertation, Frankfurt/M. (1975).
- <sup>7</sup>N. L. Bauld und C. E. Hudson, *J. Chem. Phys.* **54**, 1834 (1971).
- <sup>8</sup>E. W. Stone und A. H. Maki, *Ibid.* **37**, 1326 (1962).
- <sup>9</sup>A. Hudson und G. R. Luckhurst, *Chem. Rev.* **45**, 191 (1969).
- <sup>10</sup>P. Tordo, E. Flesia, G. Labrot und J. M. Surzur, *Tetrahedron Letters* **15**, 1413 (1972).
- <sup>11</sup>H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 110 (1971).
- <sup>12</sup>W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4835 (1972).
- <sup>13</sup>I. W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **105**, 1403 (1972).
- <sup>14</sup>J. M. Kliegman und R. K. Barnes, *Tetrahedron* **26**, 2555 (1970).
- <sup>15</sup>H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 92 (1971).
- <sup>16</sup>H. Bock und H. tom Dieck, *Ibid.* **100**, 228 (1967).
- <sup>17</sup>H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, *Ibid.* **107**, 163 (1975).