Synthese und Struktur von 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin [1]

Synthesis and Structure of 2-Imino-1,3-dimethylimidazoline [1]

Norbert Kuhn^{a,*}, Riad Fawzi^a, Manfred Steimann^a, Jörg Wiethoff^a, Dieter Bläser^b, Roland Boese^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen, Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen

Herrn Prof. Dr. Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch **50b**, 1779–1784 (1995); eingegangen am 23. Mai 1995

Imidazole, Imine, X-Ray

Deprotonation of the 2-amino-1,3-dimethylimidazolium salt **5** (obtained through methylation of 2-amino-1-methylimidazole (**4**)) by KH gives 2-imino-1,3-dimethylimidazoline **6**. The trimethylsilylimino compound **14** is formed on the reaction of **6** with chlorotrimethylsilane in the ratio 2:1. Further reaction with chlorotrimethylsilane gives the silylated aminoimidazolium salt **15**. The X-ray structures of **5** and **6** are reported.

Einleitung

Derivate des Imidazols mit über eine Doppelbindung an C2 gebundenen Substituenten weisen durch die Bereitschaft des fünfgliedrigen Rings zur Übernahme einer positiven Formalladung ylidartige Eigenschaften auf (**1**) [2]. Die 2-Chalkogenoimidazoline (**1**; X = S [3], Se [4, 5], Te [6]; R¹ = Me, Et, *iso*-Pr; R² = Me) wie auch das 2-Methylenimidazolin (**1**; X = CH₂; R¹, R² = Me [7]) vermögen daher stabile Metallkomplexe auszubilden, in denen den heterozyklischen Liganden starke Donoreigenschaften zugeschrieben werden [8–10].

2-Iminoimidazoline sind, abgesehen vom 2-Iminobenzimidazolin **2** [11], bislang kaum untersucht worden [12]. Gerade hier schafft die mögliche Deprotonierung zum Anion **3** eine bezüglich der Koordinationseigenschaften interessante Perspektive [13]. Wir haben deshalb zur Vorbereitung komplexchemischer Untersuchungen das bislang nur im Gemisch mit dem entsprechenden Imidazolidin-Derivat [14] bekannte 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin synthetisiert und charakterisiert.

Synthese und Charakterisierung von 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin (**6**)

Das allgemeine Verfahren zum Aufbau von Guanidinen aus Thioharnstoffen [15] läßt sich auf die Synthese von 2-Iminoimidazolinen nicht übertragen [16]. Die in Analogie zur Darstellung von Phosphaniminen [17] unternommene Umsetzung von Imidazol-2-ylidenen mit Stickstoffwasserstoffsäure führt lediglich zur Deprotonierung unter Bildung von Imidazoliumaziden [18]; mit Azidotrimethylsilan konnte keine Reaktion festgestellt werden [19]. Wir haben deshalb trotz der Einschränkung bezüglich der Substituenten an den

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Norbert Kuhn.

ringständigen Stickstoff-Atomen auf den bereits bei der Darstellung von **2** verwendeten Syntheseweg zurückgegriffen.

Das als Ausgangsprodukt dienende 2-Amino-1-methylimidazol **4** ist nach Literaturangaben [20] leicht zugänglich. Durch Alkylierung mit Iodmethan wird hieraus das 2-Amino-1,3-dimethylimidazolium-Ion **5** in guten Ausbeuten erhalten. Die Zielverbindung **6** wird aus **5** durch Umsetzung mit Kaliumhydrid freigesetzt und kann nach Sublimation in fast quantitativer Ausbeute in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle isoliert werden.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Daten von **5** und **6** erbringt die erwartete, selbst unter Berücksichtigung des Lösungsmittelwechsels deutliche Hochfeldverschiebung der Signale für **6**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der ringständigen Kohlenstoff-Atome gegenläufig verschoben; dies entspricht dem Befund auch beim Übergang anderer Imidazol-Derivate des Typs **1** (**7–9**) [3, 6, 7] zu

entsprechenden Imidazolium-Verbindungen (**10–12**) [10, 21, 22]. Die in allen Fällen diskutierte Aufweitung der Bindung C2–E beim Übergang zum Imidazolium-Derivat C2–EX ist für das Verbindungspaar **7** und **10** durch Kristallstrukturanalysen belegt und besonders auffällig (**7**: C2–CH₂ 1,357(3) Å **10**: C2–CH₃ 1,48(2) Å [7, 21]). Im Falle des 2-Aminobenzimidazolium-Ions **13** wird bei sehr guter Übereinstimmung des Verschiebungswertes für C2 (δ 148,74 in CF₃COOH [23]) eine π -Bindungsverstärkung der C–N-Bindung im Sinn einer Doppelbindung diskutiert [24]; dies spricht für das Vorliegen einer Iminium-Struktur auch in **5**. Da die Auswertung der NMR-Daten keine eindeutige Aussage bezüglich des Gewichts der Grenzstrukturen **1** zulässt, haben wir von **5** und **6** Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

Kristallstrukturanalysen von 2-Amino-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (**5**, X = Cl) und 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin (**6**)

Aus Gründen der Kristallqualität haben wir zur Durchführung der Kristallstrukturanalyse von **5** das aus der Bildungsreaktion von **15** leicht zugängliche Chlorid gewählt (Tab. I–III)*. Das Kation zeigt im Kristall die auf Grund der vorliegenden Strukturen von 2-Aminobenzimidazolium-Ionen [24] erwartete Geometrie (Abb. 1). Die exozykli-

Abb. 1. C₅H₁₀ClN₃ (**5**, Cl-Salz): Abbildung der Ionen im Kristall.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 404215 (**5**) bzw. CSD 404198 (**6**), angefordert werden.

Tab. I. Kristallographische Daten von **5** (Cl-Salz) und **6**.

	5	6
Formel	C ₅ H ₁₀ ClN ₃	C ₅ H ₉ N ₃
Kristalldimension [mm]	0,30×0,15×0,15	0,34×0,29×0,21
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Zelldimensionen <i>a</i> [Å]	12,583(6)	6,201(2)
<i>b</i> [Å]	6,980(3)	7,669(2)
<i>c</i> [Å]	17,517(9)	12,555(4)
β [°]	90	94,38(2)
<i>V</i> [Å ³]	1539(1)	595,3(3)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	8	4
Raumgruppe (Nr. Int. Tables)	Pbca (61)	P2 ₁ /c (14)
<i>d</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	1,275	1,084
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0,42	0,07
Temperatur [K]	173	195
Winkelbereich, $2\theta_{\max}$ [°], Wyckhoff-Scan	50	70
Zahl unabhängiger Intensitäten	1355	1737
Zahl als beobachtet behandelter Intensitäten ($F_o \geq 4\sigma(F)$)	1035	1241
Zahl der verfeinerten Parameter	83	103
<i>R</i> -Wert	0,0781	0,0494
<i>R_w</i> -Wert ($w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + g \cdot F_o^2)$)		0,0492
<i>wR</i> ² -Wert ($w^{-1} = (\sigma^2(F_o)^2 + (g \cdot (\max(0,333 F_o^2, 0) + 0,6667 F_c^2))^2)$)	0,1854	
<i>g</i>	0,1195	0,0002
max. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1,46	0,23

sche C–N-Bindung ist mit 1,332(5) Å gegenüber dem Erwartungswert für Einfachbindungen deutlich verkürzt und liegt im Bereich der Bindungen C(1)–N(2) [1,336(5) Å] und C(1)–N(3) [1,354(5) Å] im Ring. Der Innenwinkel an C(1) ist mit 108,1(3)° gegenüber dem in **6** gefundenen Wert aufgeweitet. Die Koordinationsgeometrie an N(1) ist planar (Winkelsumme 360°); die Ebene H(1)–N(1)–H(1') bildet mit der Ebene N(2)–C(1)–N(3) einen Winkel von 1,6°. Dies spricht für eine deutliche Delokalisierung der π -Elektronen im Fragment CN₃. Die kürzesten Abstände zum Anion liegen außerhalb des van der Waals-Bereichs.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5** (Cl-Salz).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cl(1)	9015(1)	1083(2)	6110(1)	44(1)
N(1)	8751(3)	4163(6)	9318(2)	40(1)
N(2)	6865(3)	4170(5)	9200(2)	36(1)
N(3)	7782(3)	4659(5)	8163(2)	41(1)
C(1)	7851(3)	4341(6)	8924(2)	35(1)
C(2)	6719(4)	4681(7)	7959(3)	49(1)
C(3)	6148(4)	4386(8)	8597(3)	51(1)
C(4)	8665(4)	4771(8)	7632(2)	53(1)
C(5)	6572(3)	3945(7)	10006(2)	41(1)

Ein Vergleich mit der Struktur von **6** (Tab. I, IV und V, Abb. 2) zeigt bezüglich der Ringgeometrie eine überraschend nahe Verwandtschaft. Deutliche Abweichungen von den für das Kation **5** gefundenen Werten ergeben sich neben der CC-Doppelbindung [C(2)–C(3) 1,330(2) Å] für den Innenwinkel N(2)–C(1)–N(3) [104,6(1)°]; die Verkleinerung dieses Winkels gegenüber **5** spricht ebenso wie die relative Verkürzung des exozyklischen CN-Abstandes [C(1)–N(1) 1,296(2) Å] scheinbar für eine in **6** gegenüber **5** höhere Bindungsordnung der formalen CN-Doppelbindung. Insgesamt befindet sich die für **6** gefundene Struktur in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer semiempirischen Berechnung [25].

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **5** (Cl-Salz).

N(1)–C(1)	1,332(5)	N(2)–C(1)	1,336(5)
N(2)–C(3)	1,397(5)	N(2)–C(5)	1,467(5)
N(3)–C(1)	1,354(5)	N(3)–C(2)	1,384(6)
N(3)–C(4)	1,452(6)	C(2)–C(3)	1,344(7)
C(1)–N(2)–C(3)	108,4(3)	C(1)–N(2)–C(5)	126,2(3)
C(3)–N(2)–C(5)	125,2(4)	C(1)–N(3)–C(2)	108,6(4)
C(1)–N(3)–C(4)	126,2(4)	C(2)–N(3)–C(4)	125,0(4)
N(1)–C(1)–N(2)	126,4(3)	N(1)–C(1)–N(3)	125,4(4)
N(2)–C(1)–N(3)	108,1(3)	C(3)–C(2)–N(3)	107,4(4)
C(2)–C(3)–N(2)	107,5(4)		

Tab. IV. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren von **6** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	3841(2)	2920(2)	1684(1)	38(1)*
N(2)	1176(2)	1185(2)	2409(1)	33(1)*
N(3)	3708(2)	2140(2)	3551(1)	30(1)*
C(1)	3037(2)	2167(2)	2488(1)	28(1)*
C(2)	2289(3)	1152(2)	4113(1)	36(1)*
C(3)	741(3)	566(2)	3413(1)	36(1)*
C(4)	5605(3)	3042(3)	4011(2)	41(1)*
C(5)	-116(3)	855(3)	1421(2)	42(1)*

* Äquivalente isotrope U sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] von **6**.

N(1)–H(3N)	0,873(21)	N(2)–C(3)	1,392(2)
N(2)–C(1)	1,375(2)	N(3)–C(1)	1,371(2)
N(2)–C(5)	1,446(2)	N(3)–C(4)	1,445(2)
N(3)–C(2)	1,390(2)	C(2)–C(3)	1,330(2)
N(1)–C(1)	1,296(2)		
H(3N)–N(1)–C(1)	110,3(14)	C(3)–N(2)–C(5)	125,7(1)
C(1)–N(2)–C(5)	124,4(1)	C(1)–N(3)–C(4)	123,9(1)
C(1)–N(3)–C(2)	110,1(1)	N(1)–C(1)–N(2)	123,9(1)
C(2)–N(3)–C(4)	126,0(1)	N(2)–C(1)–N(3)	104,6(1)
N(1)–C(1)–N(3)	131,4(1)	N(3)–C(2)–C(3)	107,7(1)
C(1)–N(2)–C(3)	109,9(1)	N(2)–C(3)–C(2)	107,6(1)

Der Vergleich der Strukturen des 2-Iminoimidazolins **6** und seiner korrespondierenden Säure **5** zeigt die in struktureller Hinsicht nur mäßige Auswirkung der Deprotonierung; von den hieraus resultierenden denkbaren Interpretationen ist auf den ersten Blick der „klassischen“, d.h. auf Ladungstrennung im Sinne von **1B** verzichtenden Formulierung von **6** sowie der Auffassung von **5** als „protoniertem Imin“ der Vorzug zu geben. In Analogie zur Debatte der Bindungsverhältnisse in Wittig-Yliden [26] sollte jedoch bedacht werden, daß die Länge einer polaren Doppelbindung keinen zwingenden Rückschluß auf die Bindungsordnung, d.h. die Verteilung der π -Elektronen gestattet. Tatsächlich erweist sich die Struktur von **6** als Parallele derjenigen der Methylen-Verbindung **7**

Abb. 2. $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3$ (**6**): Abbildung des Moleküls im Kristall.

[7]; trotz der auch hier mit 1,357(3) $\text{\AA}$ im Bereich der formalen Doppelbindung angesiedelten Länge der exozyklischen olefinischen Bindung weist die Verbindung eindeutig ylidartige chemische Eigenschaften auf [18, 27]. Die Frage nach der Polarisierung der formalen CN-Doppelbindung in **6** wird sich deshalb erst nach Kenntnis seiner chemischen Eigenschaften beantworten lassen.

Zur Silylierung von 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin

Da die Deprotonierung von **6** zum potentiell interessanten Liganden **3** durch Lithiumorganyle von Nebenreaktionen begleitet ist [16], haben wir uns für das 2-Trimethylsilyliminoimidazolin **14** interessiert. Dieses ist durch Umsetzung von Chlortrimethylsilan mit zwei Äquivalenten **6** in Form eines farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen Öls leicht und in fast quantitativer Ausbeute zugänglich. Die beachtliche Basizität des Imin-Stickstoffs zeigt sich in der auch bei schonenden Bedingungen raschen und quantitativen Bildung des Imidazolium-Kations **15**; beide Verbindungen können, wie aus der Chemie der Trimethylsilylamino-Gruppe seit langem bekannt ist [28], als Überträ-

ger des Liganden **3** eingesetzt werden [29]. Ein Vergleich der NMR-Daten des Verbindungspaares **14** und **15** bestätigt mit der deutlichen Entschärfung des ringständigen Wasserstoff-Atoms in **15** und der relativen Lagekonstanz aller weiterer Signale den bereits für **5** und **6** diskutierten Befund. Der Austausch der Wasserstoff-Substituenten gegen Trimethylsilyl-Gruppen beeinflusst die Signallage von C2 nicht wesentlich.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. 2-Amino-1-methylimidazol wurde nach Literaturangaben erhalten [20]. NMR-Spektren: Bruker DRX 250, Bruker AC 80. Massenspektren: Varian MAT 311A. Röntgenstrukturanalysen: Verb. **5** (Cl-Salz): Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator; Programm: SHELXL-93 (direkte Methoden), Verb. **6**: Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator; Programm: SHELXTL-PLUS.

Die zur Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle wurden bei Verb. **5** (Cl-Salz) durch Abdampfen einer Lösung von **5** in Acetonitril und bei Verb. **6** durch Sublimation im HV erhalten.

2-Amino-1,3-dimethylimidazoliumiodid (**5**)

2,0 g (20,6 mmol) 2-Amino-1-methylimidazol werden bei 0 °C mit 4 ml (64,3 mmol) Iodmethan versetzt. Die resultierende Mischung wird unter Rühren im Verlauf von 1 h auf RT erwärmt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbliebene Rückstand wird zur Reinigung aus Methanol/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 4,5 g (92%) farbloser Feststoff.

$C_5H_{10}IN_3$ (239,08)

Ber. C 25,12 H 4,22 N 17,58%,

Gef. C 25,03 H 4,17 N 17,28%.

1H -NMR (CD_3OD): δ = 3,54 [s, 6H; $N^{1,3}-CH_3$], 6,91 [s, 2H; $C^{4,5}-H$] ppm. – ^{13}C -NMR (CD_3OD): δ = 33,58 [s; $N^{1,3}-CH_3$], 117,76 [s; $C^{4,5}$], 146,03 [s; C^2] ppm.

2-Imino-1,3-dimethylimidazolin (**6**)

Eine Mischung von 839 mg (20,9 mmol) KH, 5,0 g (20,9 mmol) **5** und 30 ml Tetrahydrofuran wird 1 h zum Sieden erhitzt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile verbliebene Rückstand wird bei 80 °C i. Vak. sublimiert. Ausbeute 2,2 g (94%) farbloser Feststoff.

$C_5H_9N_3$ (111,17)

Ber. C 54,02 H 8,18 N 37,81%,

Gef. C 53,99 H 8,24 N 37,66%.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 2,64 [s, 6H; $N^{1,3}-CH_3$], 4,19 [s, 1H; C^2-NH], 5,48 [s, 2H; $C^{4,5}-H$] ppm. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 30,85 [s; $N^{1,3}-CH_3$], 111,44 [s; $C^{4,5}$], 155,19 [s; C^2] ppm. – MS (70 eV): m/e = 111 (64%, M^+), 110 (100%, $[M^+ - H]$), 96 (9%, $[M^+ - CH_3]$) und weitere Bruchstücke.

1,3-Dimethyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin (**14**)

Eine Mischung von 1 g (9,0 mmol) **6** in 5 ml Diethylether wird bei 0 °C tropfenweise mit 0,57 ml (4,5 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und im Verlauf von 1 h unter Rühren auf RT erwärmt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt. Ausbeute 0,8 g (97%) farbloses Öl.

$C_8H_{17}N_3Si$ (183,37)

Ber. C 52,40 H 9,36 N 22,92%,

Gef. C 52,19 H 9,21 N 22,79%.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 0,30 [s, 9H; $N-Si(CH_3)_3$], 2,64 [s, 6H; $N^{1,3}-CH_3$], 5,47 [s, 2H; $C^{4,5}-H$] ppm. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 4,87 [s; $N-Si(CH_3)_3$], 31,45 [s; $N^{1,3}-CH_3$], 111,36 [s; $C^{4,5}$], 145,58 [s; C^2] ppm. – MS (70 eV): m/e = 183 (46%, M^+), 168 (100%, $[M^+ - CH_3]$), 153 (22%, $[M^+ - 2CH_3]$), 138 (4%, $[M^+ - 3CH_3]$), 110 (7%, $[M^+ - Si(CH_3)_3]$) und weitere Bruchstücke.

2-Bis(trimethylsilyl)amino-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (**15**)

Eine Lösung von 0,3 g (1,6 mmol) **14** in 5 ml Diethylether wird tropfenweise mit 0,21 ml (1,6 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 30 min bei RT gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert und aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 0,4 g (88%) farbloser Feststoff.

$C_{11}H_{26}ClN_3Si_2$ (263,94)

Ber. C 50,05 H 9,95 N 15,92%,

Gef. C 49,91 H 9,87 N 15,80%.

1H -NMR (CD_3CN): δ = 0,20 [s, 18H; $N-(Si(CH_3)_3)_2$], 3,63 [s, 6H; $N^{1,3}-CH_3$], 7,39 [s, 2H; $C^{4,5}-H$] ppm. – ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 1,33 [s; $N-(Si(CH_3)_3)_2$], 35,12 [s; $N^{1,3}-CH_3$], 120,7 [s; $C^{4,5}$], 146,90 [s; C^2] ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] Derivate des Imidazols, 14. 13. Teil dieser Serie: N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **128**, 245 (1995).
- [2] M. R. Grimmett, in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Herausg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford (1984).
- [3] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [4] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch.* **48b**, 973 (1993).
- [5] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. Van Derveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chem.* **4**, 409 (1993).
- [6] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **126**, 2047 (1993).
- [7] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1136.
- [8] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **127**, 1405 (1994).
- [9] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **493**, C14 (1995).
- [10] N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, Phosphorus, Sulfur and Silicon, im Druck.
- [11] H. Quast, S. Hünig, *Chem. Ber.* **101**, 435 (1968).
- [12] Vgl. hierzu A. Lawson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 307; B. T. Storey, W. W. Sullivan, C. L. Moyer, *J. Org. Chem.* **29**, 3118 (1964); M. D. Coburn, P. N. Neumann, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 1391 (1970); L. F. Miller, R. E. Bambury, *J. Med. Chem.* **15**, 415 (1972); G. Heinisch, V. Reusser, *Sci. Pharm.* **42**, 19 (1974).
- [13] Vgl. zur Übersicht: M. H. Chisholm, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Herausg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [14] J. F. Stearns, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **42**, 3608 (1977).
- [15] E. Kühle, in H. Hagemann (Herausg.): *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Band E4, Kohlensäure-Derivate, Georg Thieme, Stuttgart (1983).
- [16] J. Wiethoff, Diplomarbeit, Universität Duisburg, (1995).
- [17] H. Heydt, M. Regitz, in M. Regitz (Herausg.): *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Band E2, Organische Phosphorverbindungen II, Georg Thieme, Stuttgart (1982).
- [18] H. Bohnen, Dissertation, Universität Tübingen, (1995).
- [19] T. Kratz, N. Kuhn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] A. Lawson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 307.
- [21] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1706 (1991).
- [22] T. Kratz, Diplomarbeit, Universität Duisburg (1992).
- [23] L. I. Larina, T. I. Vakul'skaya, A. V. Filatov, B. I. Istomin, E. F. Shibanova, V. A. Lopyrev, M. G. Voronkov, *Org. Mag. Res.* **17**, 1 (1981).
- [24] R. Benassi, R. Grandi, U. M. Pagnoni, F. Taddei, G. Bocelli, P. Sgarabotto, *J. Chem. Soc. Perkin 2 Trans.* **1985**, 1513.
- [25] M. J. S. Dewar, I. J. Turchi, *J. Chem. Soc. Perkin 2 Trans.* **1976**, 548.
- [26] Vgl. hierzu H. Schmidbaur, Jong Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **13**, 341 (1989) und dort zitierte Literatur; F. R. Hartley (Herausg.): *The chemistry of organophosphorus compounds*, Vol. 3, John Wiley, Chichester (1994).
- [27] Vgl. hierzu auch H. Quast, M. Ach, M. K. Kindermann, P. Rademacher, M. Schindler, *Chem. Ber.* **126**, 503 (1993).
- [28] Vgl. z. B. O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev.* **A3**, 281 (1968).
- [29] N. Kuhn, J. Wiethoff, unveröffentlichte Ergebnisse.