

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XXVII¹⁾**Darstellung und thermisches Verhalten von chlor- und organylthiosubstituierten Z,Z-2,4-Pentadienthiosäure-S-estern***Alfred Roedig* und Klaus Fleischmann*Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 23. April 1980

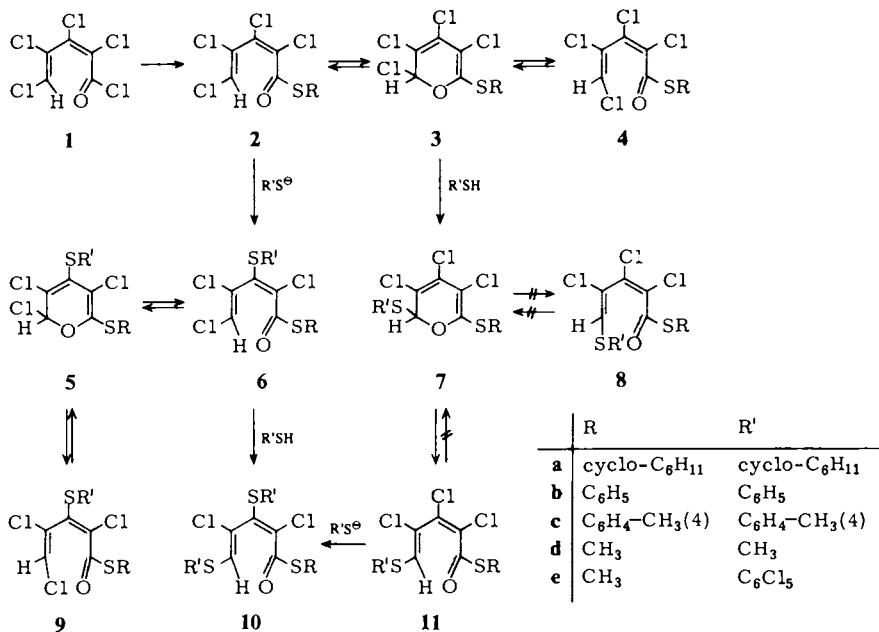
Die Titelverbindungen **2** werden von Thiolaten in Ethanol bei Raumtemperatur an C-3 unter Bildung von **6** angegriffen, während freie Thiole in siedendem Tetrachlorkohlenstoff einen Austausch an C-5 zu **11** bewirken. Es wird angenommen, daß die zu **6** führende nucleophile Substitution direkt an C-3 von **2** und die zu **11** führende an C-2 des intermedial auftretenden Pyrans **3** stattfindet. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Reaktionsbedingungen sind die dithiosubstituierten Ester **10** sowohl aus **6** als auch aus **11** erhältlich. Die Konstitutionen **6** und **11** werden durch ¹³C-NMR-Spektren belegt. Bei 80°C setzt sich der Z,Z-Ester **6b** über die Pyranzwischenstufe **5b** mit dem Z,E-Ester **9b** ins Gleichgewicht. Im Gegensatz dazu ist der Z,Z-Ester **11b** thermisch stabil.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXVII¹⁾**Synthesis and Thermal Reactivity of Chloro- and Organylthiosubstituted Z,Z-2,4-Pentadienethioates**

The title compounds **2** are attacked at room temperature by thiolates in ethanol at C-3 giving **6** and by free thiols in boiling carbon tetrachloride at C-5 yielding **11**. For the former reaction nucleophilic displacement directly at C-3 of **2**, for the latter at C-2 of the pyran intermediate **3** is assumed. With respect to the different reaction conditions the dithio substituted esters **10** are available from **6** as well as from **11**. The structures of **6** and **11** are confirmed by ¹³C-NMR spectra. On heating the Z,Z-ester **6b** at 80°C an equilibrium with the Z,E-ester **9b** is evolved via the pyran stage **5b**. In contrast to this reaction the Z,Z-ester **11b** is thermally stable.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den Z,Z-Thioestern **2** und den Z,E-Thioestern **4** über 2H-Pyranzwischenstufen **3¹⁾** beobachteten wir als zunächst unerwünschte Nebenreaktion bei der Darstellung der Thioester **2** aus dem Säurechlorid **1²⁾** den Eintritt weiterer Thiogruppen an C-3 und C-5. Behandelt man nämlich **1** unter den Bedingungen der Darstellung von **2b** mit zwei statt einem Äquivalent Thiophenol und Triethylamin bei 25 statt 0°C, so lassen sich die thiosubstituierten Thioester **6b** (6%) und **11b** (13%) aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Bei näherer Bearbeitung stellte sich heraus, daß man den Eintritt von Thiogruppen an C-3 oder C-5 der Thioester **2** durch Variation der Reaktionsbedingungen sehr gut steuern kann, weil die beiden Reaktionen allem Anschein nach verschiedene Mechanismen haben. Aus **2a–c** mit freien Thiolen in siedendem Tetrachlorkohlenstoff gewinnt

man ohne Basenzusatz die Thioester **11a – c**, während aus **2b, d** mit Thiolaten in Ethanol bei Raumtemperatur die Thioester **6b, d** erhalten werden. Die Umsetzung von **2d** mit Natriumpentachlorthiophenolat liefert den gemischt substituierten Thioester **6e**.



Der Beweis für den Eintritt der Thiogruppe an C-5 und C-3 in den Thioestern **2** wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch erbracht. Im breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS int.) von **11a** sind außer den Signalen für die C-Atome des Cyclohexylrestes zwischen $\delta = 26$ und 45 fünf weitere für die C-Atome des Pentadienonsystems erkennbar. Von diesen kommt das Signal bei $\delta = 138.5$ aufgrund der Kopplungskonstanten $^1J = 172$ Hz und der durch die $\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{H}$ -Fernkopplung verursachten Dublettaufspaltung mit $J = 4$ Hz dem C-5 zu und beweist somit die Stellung des Cyclohexylthioesters.

Zwei weitere Signale zeigen Dublettaufspaltung aufgrund von $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungen und zwar $\delta = 119.1$ mit $J = 6$ Hz (C-4) und $\delta = 135.0$ mit $J = 4$ Hz (C-3). Das einzige nicht aufgespaltene Signal bei $\delta = 129.7$ ist dann dem C-2 zuzuordnen. Für C-1 ist $\delta = 187.1$ repräsentativ wie der Vergleich mit zahlreichen anderen Thioestern³⁾ lehrt. Die Kopplungskonstanten $^2J = 6$ Hz und $^3J = 4$ Hz sprechen für die Z-Konfiguration an der C-4/C-5-Doppelbindung. Bei E-Konfiguration wäre für $^2J < 2$ Hz und für $^3J = 8-10$ Hz zu erwarten⁴⁾.

Das entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **6d** (CDCl_3/TMS int.) zeigt neben $\delta = 13.1$ und 14.0 für die C-Atome der Methylgruppen ebenfalls fünf weitere Signale. Die Substitution an C-3 wird durch das Signal bei $\delta = 144.5$ angezeigt, das im gekoppelten Spektrum infolge der $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung mit dem Proton an C-5 und der $\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{H}$ -Fernkopplung mit den Protonen der Methylgruppe als einziges in ein Multiplett aufgespalten ist.

Die Zuordnung der übrigen Signale erfolgt nach den bei **2a** angewandten Kriterien: $\delta = 120.8$ Dublett mit $^1J = 198$ Hz (C-5), 127.5 Dublett mit $^2J = 13$ Hz (C-4), 123.1 (C-2), 185.5 (C-1). Die Kopplungskonstante $^2J = 13$ Hz legt auch hier die Z-Konfiguration an der C-4/C-5-Doppelbindung nahe.

Was nun die unterschiedlichen Mechanismen der Substitutionen **2→6** und **2→11** betrifft, so glauben wir einige gute Gründe für die folgende Auffassung zu haben. Es darf vorausgesetzt werden, daß sich der –M-Effekt der C=O-Gruppe auf das C-3 von **2** viel stärker auswirkt als auf das C-5. Die Konjugation der C-2/C-3-Doppelbindung mit der C=O-Gruppe ist sterisch kaum behindert, die der C-4/C-5-Doppelbindung aber sehr stark. Somit wird die direkte nucleophile Substitution, nach welchem feineren Mechanismus auch immer, an C-3 rascher ablaufen als an C-5. Da aber an C-3 bevorzugt das stärkere Nucleophil (Thiolat) angreift und an C-5 das schwächere (freies Thiol) halten wir für die Bildung der Thioester **11**, zumal diese durch Temperaturerhöhung gefördert wird, den Reaktionsweg über das im Gleichgewicht mit **2** befindliche Pyran **3** für wahrscheinlicher. Indem dieses vom Thiol unter Chlorwasserstoffentwicklung substituiert wird und **7** den Ring öffnet, entsteht **11**. Zwei weitere Feststellungen rechtfertigen diese Annahme.

1. Dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **2d** zufolge ist sein C-5-Atom am wenigsten positiviert.

Die in dem entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3/TMS int.) von **2d** sichtbaren sechs Signale sind unter Berücksichtigung der $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungen folgendermaßen zu interpretieren: $\delta = 124.2$ Dublett mit $^1J = 199$ Hz (C-5), $\delta = 128.8$ Dublett mit $^2J = 13$ Hz (C-4), 133.5 Dublett mit $^3J = 3$ Hz (C-3), 132.1 (C-2), 186.9 (C-1), 13.0 (CH_3).

2. Die Reaktionen des *Z,E*-Thioesters **4b** mit Thiophenol im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen in CCl_4 bei 80°C führt wie die des *Z,Z*-Thioesters **2b**, wenn auch viel langsamer, ausschließlich zum *Z,Z*-Produkt **11b**, erkennbar am alleinigen Auftreten des dafür charakteristischen Signals bei $\delta = 6.90$.

Die Konfigurationserhaltung in den Reaktionen **2→6** und **2→11** sowie die Konfigurationsumkehr in **4→11** zu erklären, ist nicht allzu schwierig. Eine vollständige oder weitgehende Retention bei der nucleophilen vinylichen Substitution mit Thiolaten nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist bekannt⁵⁾ und damit auch für **2→6** zu erwarten. Bei **2→11** und **4→11** muß angenommen werden, daß die beiden Reaktionen gemeinsame Zwischenstufe **7** den Ring irreversibel nur in Richtung auf das *Z,Z*-Isomere zu öffnen vermag. Wenn dies zutrifft, sollte auch die Gleichgewichtseinstellung von **11** mit dem *Z,E*-Isomeren **8** ausbleiben. Tatsächlich ist das ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS int.) von **11b** nach 2 Tagen bei 100°C unverändert. Auch ein Versuch, das möglicherweise in sehr geringer Konzentration im Gleichgewicht mit **11b** befindliche Pyran **7b** in siedendem Acetonitril mit Tritiylperchlorat als Hydridakzeptor in Form eines Pyryliumsalzes abzufangen, schlug fehl. Daß die mit einer Inversion verbundene Reaktion **4b→11b** langsamer verläuft als **2b→11b**, ist auf die langsame Einstellung des Gleichgewichts **2b** ↔ **4b** mit der spektroskopisch nicht nachweisbaren Zwischenstufe **3b** (24 h bei 80°C)¹⁾ zurückzuführen.

In den Thioestern **11** liegt im Rahmen unserer Untersuchungen erstmalig ein *Z*-Pentadienionsystem vor, das an C-5 *kein* Halogenatom trägt. Bei den bisher vorgestellten *Z→E*-Umlagerungen war dieses immer vorhanden^{1,2,6)}. Auch bei dem Thioester **6b**

ist diese Voraussetzung gegeben. Seine $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung über **5b** lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch (CCl_4/TMS int.) leicht an der Abnahme des Signals ($\delta = 6.00$) und dem Auftreten des für **9b** typischen Signals ($\delta = 5.83$) verfolgen. Das Gleichgewicht **6b** ↔ **9b** stellt sich aber noch langsamer ein (48 h bei 80°C) als **2b** ↔ **4b**. Durch Integration der NMR-Signale im Gleichgewichtszustand ergibt sich die Zusammensetzung 62% **6b** und 38% **9b**.

Nachdem die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für eine gezielte Einführung von Thiogruppen an C-3 oder C-5 bekannt waren, konnten auch die an beiden C-Atomen thiosubstituierten Ester **10** leicht dargestellt werden. So liefert die Reaktion von **6b** mit Thiophenol in siedendem Tetrachlorkohlenstoff das gleiche Produkt **10b** wie die Umsetzung von **11b** mit Natriumthiophenolat in Ethanol. Dargestellt wurden ferner **10a** aus **11a** und **10c** aus **11c**.

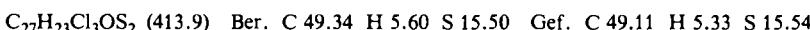
Die UV-Spektren der Thioester **6** und **11** unterscheiden sich charakteristisch untereinander und von denen der Thioester **2**. Während diese außer einem Maximum bei ≈ 200 nm lediglich eine Schulter bei ca. $240 - 265$ nm zeigen, findet sich bei **6** und **11** regelmäßig ein Maximum in diesem Bereich und ein weiteres bei $305 - 315$ nm. Da bei **11** das erste dieser Maxima und bei **6** das zweite die höhere Extinktion aufweist, sind die Spektren im Habitus verschieden. Bei den Thioestern **10** ist das mittlere Maximum aufgespalten (245 und 265 nm), die Absorption im ganzen aber nur wenig längerwellig. Der $\text{Cl} \rightarrow \text{SR}$ -Austausch an C-3 oder C-5 von **2** bewirkt keine Minderung der sterischen Konjugationshinderung. Nach den erweiterten Woodward-Regeln zur Abschätzung der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs⁷⁾ soll er an C-3 von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen eine bathochrome Verschiebung von 73 nm bewirken. Die hier beobachteten Verschiebungen liegen in dieser Größenordnung.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für eine Sachbeihilfe und den Herren Dr. *W. Buchner* und Dr. *D. Scheutzow* für die Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, ^1H -NMR mit dem Varian-Gerät T 60, ^{13}C -NMR mit dem Bruker-Gerät WH 90 und UV mit dem Beckman-Gerät DBGT.

Z,Z-2,3,4-Trichlor-5-cyclohexylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-cyclohexylester (11a): 3.00 g (9.0 mmol) **2a** werden mit 1.04 g (9.0 mmol) Cyclohexanthiol in 30 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff unter trockenem Stickstoff 30 min zum Sieden erhitzt. Das nach dem Eindampfen i. Vak. erhaltenen gelbe Öl wird an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.20 – 0.063) auf einer 4 × 50-cm-Säule mit Petrolether (50 – 70 °C)/Methylenchlorid (3:1) chromatographisch gereinigt. Ausb. 3.00 g (81%) gelbe Kristalle vom Schmp. 46 – 47 °C [aus Petrolether (30 – 50 °C)]. – IR (KBr): 1630 (C = O), 1575, 1545 cm^{-1} (C = C). – ^1H -NMR (CCl_4/TMS int.): $\delta = 6.7$ (s, 1 H, =C – H), 3.2 – 3.7 (m, 1 H, SCH), 2.5 – 3.1 (m, 1 H, SCH), 0.9 – 2.2 (m, 20 H, CH_2). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 205 nm (4.32), 252 (4.34), 304 (4.20).



Z,Z-2,3,4-Trichlor-5-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (11b): Darstellung analog **11a** aus 3.00 g (9.15 mmol) **2b** und 1.10 g (10 mmol) Thiophenol ohne chromatographische Reinigung. Ausb. 3.20 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 92 – 94 °C [aus Petrolether (30 – 50 °C)]. – IR (KBr): 1675 (C = O), 1585, 1570, 1550 cm^{-1} (C = C). – ^1H -NMR (CCl_4/TMS int.): $\delta = 7.4$ (s, 5 H, Aromat), 7.25 (s, 5 H, Aromat), 6.9 (s, 1 H, =C – H). – UV (n-Heptan):

λ_{\max} (lg ϵ) = 198 nm (4.70), 245 (4.30), 310 (4.06). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): m/e = 365 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 291 ($\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (401.8) Ber. C 50.82 H 2.76 Cl 26.47 S 15.96
Gef. C 50.44 H 2.78 Cl 26.43 S 15.24

Z,Z-2,3,4-Trichlor-5-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-methylphenylester) (11c): Darstellung analog **11a** aus 1.00 g (2.92 mmol) **2c** und 0.36 g (2.92 mmol) 4-Methylthiophenol ohne chromatographische Reinigung. Ausb. 1.05 g (84%) gelbe Kristalle vom Schmp. 82 – 83°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1680 (C=O), 1590, 1555 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 /TMS int.): δ = 7.3 – 6.9 (m, 8H, Aromat), 6.80 (s, 1H, =C-H), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (429.8) Ber. C 53.09 H 3.51 Cl 24.74 S 14.92
Gef. C 53.00 H 3.60 Cl 24.74 S 15.20

Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (6b): In die Lösung von 3.50 g (10.7 mmol) **2b** in 300 ml absol. Ethanol wird die Suspension von 1.41 g (10.7 mmol) Natriumthiophenolat in 100 ml absol. Ethanol bei 0°C tropfenweise eingerührt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl erstarrt beim Anreiben. Ausb. 2.90 g (67%) gelbe Kristalle vom Schmp. 89 – 90°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1662 (C=O), 1605, 1570 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 /TMS int.): δ = 7.35 (s, 10H, Aromat), 6.02 (s, 1H, =C-H). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 nm (4.56), 266 (3.95), 317 (4.26). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): m/e = 400 (M^+), 365 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 291 ($\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (401.8) Ber. C 50.82 H 2.76 Cl 26.47 S 15.96
Gef. C 50.44 H 2.97 Cl 26.16 S 15.90

Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-methylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-methylester (6d): Darstellung analog **6b** aus 1.00 g (3.76 mmol) **2d** und 0.26 g (3.76 mmol) Natriummethanithiolat in 100 ml Ethanol. Ausb. 0.51 g (49%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 99 – 100°C [aus Petrolether (50 – 70°C)/Benzol (10:1)]. – IR (KBr): 1640 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /TMS int.): δ = 6.38 (s, 1H, =C-H), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 213 nm (4.06), 256 (3.53), 315 (4.18).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (277.6) Ber. C 30.29 H 2.54 Cl 38.31 Gef. C 30.28 H 2.57 Cl 38.48

Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-pentachlorphenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-methylester (6e): Darstellung analog **6b** aus 1.00 g (3.76 mmol) **2d** und 1.14 g (3.76 mmol) Natriumpentachlorthiophenolat in 100 ml Ethanol. Der aus **6e** und Natriumchlorid bestehende Niederschlag wird mit Chloroform und Wasser behandelt. Aus der über MgSO_4 getrockneten Chloroformlösung gewinnt man durch Eindampfen i. Vak. 1.41 g (73%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 206 – 207°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1330, 1300 cm^{-1} (Polychloraromat).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_8\text{OS}_2$ (511.9) Ber. C 28.16 H 0.79 Cl 55.41 Gef. C 28.53 H 0.79 Cl 55.52

Z,Z-2,4-Dichlor-3,5-bis(phenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (10b): a) Aus **6b:** 0.50 g (1.24 mmol) **6b** werden mit 0.14 g (1.24 mmol) Thiophenol in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff 2 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Durch Eindampfen i. Vak. erhält man 0.49 g (83%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 98 – 99°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1570, 1530 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /TMS int.): δ = 6.33 (s, 1H, =C-H), 7.0 – 7.6 (m, 15H, Aromat). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 200 nm (4.56), 245 (4.18), 265 (4.17), 320 (4.07). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): m/e = 439 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{OS}_3$ (475.5) Ber. C 58.10 H 3.39 Cl 14.91 S 20.23
Gef. C 58.07 H 3.44 Cl 14.93 S 20.19

b) *Aus 11b:* Zu 0.50 g (1.24 mmol) **11b** in 50 ml absol. Ethanol und 50 ml absol. Ether werden bei 0 °C 0.16 g (1.24 mmol) Natriumthiophenolat in 50 ml absol. Ethanol getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird wie üblich aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt erstarrt beim Anreiben. Ausb. 0.45 g (76%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 98 – 99 °C.

Z,Z-2,4-Dichlor-3,5-bis(cyclohexylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-cyclohexylester (10a): Darstellung analog **10b** aus 0.50 g (1.20 mmol) **11a** und 0.17 g (1.23 mmol) Natriumcyclohexanthiophenolat. Das gelbe Öl erstarrt beim Anreiben mit Petrolether (30 – 50 °C). Ausb. 0.25 g (42%) gelbe Kristalle vom Schmp. 109 – 110 °C [aus Petrolether (50 – 70 °C)]. – IR (KBr): 1650 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 6.40 (s, 1 H, =C–H), 0.9 – 3.9 (m, 33 H).

C₂₃H₃₄Cl₂OS₃ (493.6) Ber. C 55.97 H 6.94 Cl 14.36 S 19.48
Gef. C 55.87 H 6.87 Cl 14.35 S 19.51

Z,Z-2,4-Dichlor-3,5-bis(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-methylphenylester) (10c): Darstellung analog **10b** aus 0.50 g (1.16 mmol) **11c** und 0.17 g (1.16 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat. Ausb. 0.32 g (53%) gelbe Kristalle vom Schmp. 87 – 88 °C [aus Petrolether (30 – 50 °C)]. – IR (KBr): 1660 (C=O), 1590, 1510 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 6.3 (s, 1 H, =C–H), 2.4 (s, 9 H, CH₃), 6.9 – 7.3 (m, 12 H, Aromat). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): m/e = 481 (M⁺ – Cl).

C₂₆H₂₂Cl₂OS₃ (517.5) Ber. C 60.33 H 4.28 Gef. C 60.42 H 4.04

¹⁾ XXVI. Mitteil.: A. Roedig und K. Fleischmann, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ A. Roedig, M. Först, H. Göpfert und D. Scheutzow, Chem. Ber. **112**, 1096 (1979).

³⁾ C. M. Hall, J. Org. Chem. **42**, 2119 (1977).

⁴⁾ N. Müller, J. Chem. Phys. **37**, 2729 (1963); F. J. Weigert und J. D. Roberts, ebenda **73**, 449 (1969); s. a. Lit.²⁾.

⁵⁾ Z. Rappoport in V. Gold, Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 7, S. 41, Academic Press, London, New York 1969.

⁶⁾ A. Roedig, H. Göpfert und H. A. Renk, Chem. Ber. **111**, 860 (1978).

⁷⁾ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, U. 20, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.

[131/80]