

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 intermediär 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.

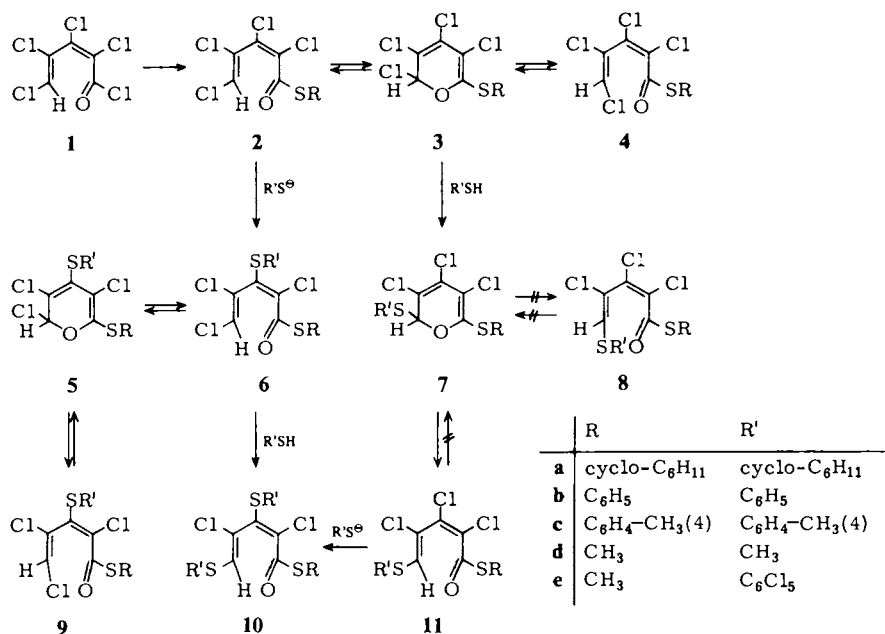
Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXVII¹⁾

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 2*H*-Pyranzwischenstufen **3**¹⁾ beobachteten wir als zunächst unerwünschte Nebenreaktion bei der Darstellung der Thioester **2** aus dem Säurechlorid **1**²⁾ 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 ¹³C-NMR-spektroskopisch erbracht. Im breitbandentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃/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 C–S–C–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 ¹³C-¹H-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 ¹³C-NMR-Spektrum von **6d** (CDCl₃/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 ¹³C-¹H-Kopplung mit dem Proton an C-5 und der C–S–C–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** an 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 positioniert.

Die in dem entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$) von **2d** sichtbaren sechs Signale sind unter Berücksichtigung der ^{13}C - ^1H -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 vinyllischen 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 ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$) 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 Tritylperchlorat 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*-Pentadienonsystem 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 ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$) leicht an der Abnahme des Signals ($\delta = 6.00$) und dem Auftreten des für **9b** typischen Signals ($\delta = 5.83$) verfolgen. Das Gleichgewicht **6b** \rightleftharpoons **9b** stellt sich aber noch langsamer ein (48 h bei 80°C) als **2b** \rightleftharpoons **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. Scheutzwow 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 DBG T.

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. erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.20–0.063) auf einer $4 \times 50\text{-cm}$ -Säule mit Petrolether (50– 70°C)/Methylenchlorid (3:1) chromatographisch gereinigt. Ausb. 3.00 g (81%) gelbe Kristalle vom Schmp. $46\text{--}47^\circ\text{C}$ [aus Petrolether (30– 50°C)]. – IR (KBr): 1630 ($\text{C}=\text{O}$), 1575, 1545 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 6.7$ (s, 1 H, $=\text{C}-\text{H}$), 3.2–3.7 (m, 1 H, SCH), 2.5–3.1 (m, 1 H, SCH), 0.9–2.2 (m, 20H, CH_2). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 205 nm (4.32), 252 (4.34), 304 (4.20).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (413.9) Ber. C 49.34 H 5.60 S 15.50 Gef. C 49.11 H 5.33 S 15.54

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. $92\text{--}94^\circ\text{C}$ [aus Petrolether (30– 50°C)]. – IR (KBr): 1675 ($\text{C}=\text{O}$), 1585, 1570, 1550 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 7.4$ (s, 5 H, Aromat), 7.25 (s, 5 H, Aromat), 6.9 (s, 1 H, $=\text{C}-\text{H}$). – 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) Natriummethanthiolat 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).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_3\text{OS}_2$ (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 Röhren 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) Natriumcyclohexanthiolat. 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). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): δ = 6.40 (s, 1H, =C–H), 0.9–3.9 (m, 33H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{OS}_3$ (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). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): δ = 6.3 (s, 1H, =C–H), 2.4 (s, 9H, CH_3), 6.9–7.3 (m, 12H, Aromat). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): m/e = 481 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{OS}_3$ (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. Försch, H. Göpfert und D. Scheutzw, Chem. Ber. **112**, 1096 (1979).

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

⁴⁾ N. Muller, 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.