

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ZUR ZUORDNUNG DER ^{13}C -NMR-SPEKTREN DES TROPONS UND DES THIOTROPONS

Helmut Poleschner^a; Reiner Radeaglia^b

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle ^b Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

To cite this Article Poleschner, Helmut and Radeaglia, Reiner(1985) 'ZUR ZUORDNUNG DER ^{13}C -NMR-SPEKTREN DES TROPONS UND DES THIOTROPONS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 25: 2, 193 — 200

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508072734

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072734>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ZUR ZUORDNUNG DER ^{13}C -NMR-SPEKTREN DES TROPONS UND DES THIOTROPONS

HELMUT POLESCHNER^a und REINER RADEGLIA^b

*"Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Weinbergweg 16, 4020 Halle, DDR und Zentralinstitut für*

*^bPhysikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower
Chaussee 5, 1199 Berlin, DDR*

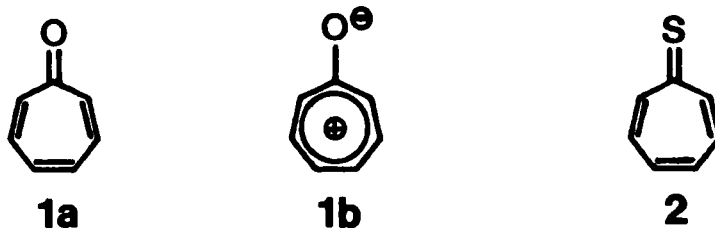
(Received April 15, 1985)

The ^{13}C -NMR-spectrum of tropone is assigned precisely by the combined application of various methods (shift reagent technique, off-resonance at different decoupling frequencies for ^1H - ^{13}C shift correlation). The results confirm previously obtained data. The assignment of the thiotropone ^{13}C -NMR chemical shifts is brought about by a correlation between the respective thiotropone and tropone shift values at the same positions. This means that previously published data should be revised. The research deals with the shift effects (1.) during the change from carbonyl to the thiocarbonyl compound in the series tropone/thiotropone as well as the iso π electronic sulfur heterocycles thiopyrane-2-one/thiopyrane-2-thione, 1,2-dithiole-3-one/1,2-dithiole-3-thione and 1,3-dithiole-2-one/1,3-dithiole-2-thione and (2.) in the series tropone, cyclohepta-2,4-dienone, cyclohepta-2,6-dienone, cyclohept-2-enone and cycloheptanone. In this series a transition from a shift sequence typical of α,β -unsaturated carbonyl compounds to a tropone like shift sequence can be observed.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Tropons wird durch kombinierten Einsatz verschiedener Methoden (Verschiebungsreagententechnik, off-resonance bei verschiedenen Entkopplerfrequenzen zur ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelation) exakt zugeordnet wodurch frühere Angaben bestätigt werden. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Thiotropons ergibt sich aus einer Korrelation der Verschiebungswerte mit denen jeweils gleicher Positionen des Tropons. Im Ergebnis dessen sind bisherige Literaturangaben zu korrigieren. Die Verschiebungseffekte (i) beim Übergang von der Carbonyl- zur Thiocarbonylverbindung der Reihe Tropon/Thiotropon und der iso- π -elektronischen Schwefelheterocyclen Thiopyran-2-on/Thiopyran-2-thion, 1,2-Dithiol-3-on/1,2-Dithiol-3-thion und 1,3-Dithiol-2-on/1,3-Dithiol-2-thion und (ii) innerhalb der Reihe Tropon, Cyclohepta-2,4-dienon, Cyclohepta-2,6-dienon, Cyclohept-2-enon und Cycloheptanon werden diskutiert. Dabei wird jeweils ein Übergang von einer für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen typischen Verschiebungssequenz zu einer troponartigen Verschiebungssequenz beobachtet.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von in Ringsysteme integrierten $\text{C}=\text{X}$ -Gruppen mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}^1$ interessierten uns für Vergleichszwecke die entsprechenden Werte des Tropons (Cycloheptatrienon) **1** und des Thiotropons **2**. Literaturangaben liegen sowohl für **1**²⁻⁵ als auch für **2**⁵ vor. Allerdings erschien uns die in⁵ angegebene Hochfeldverschiebung des Thiocarbonyl-C-atoms von **2** im Vergleich zur chemischen Verschiebung des Carbonyl-C-atoms von **1**²⁻⁴ unglaublich, weshalb wir beide Verbindungen neu untersucht und die gemessenen chemischen Verschiebungen zugeordnet haben. Dabei war die Zuordnung der in einem relativ engen Bereich liegenden CH-Signale des unsubstituierten Tropons **1** besonders problematisch.

Betrachtet man das Tropon **1** entsprechend **1a** als α,β -ungesättigtes Keton, so könnte man erwarten,⁶ daß das C- β -Signal (C-3) bei tieferem Feld liegt als das C- α -Signal (C-2). Andererseits ist die Übertragung der an ungesättigten offenkettigen Carbonylverbindungen gewonnenen Erfahrungen (vgl. z.B.)⁷ auf cyclische Sys-



teme mit ungerader C-Zahl gefährlich. Zwar haben z.B. Kalinowski, Franz und Maier⁸ aus Untersuchungen von *t*-butyl-substituierten Derivaten des [5]-Annulenons (Cyclopenta-2,4-dien-1-on) geschlossen, daß bei der nicht substituierten Verbindung das C-3-Signal um 27 ppm bei tieferem Feld liegt als das C-2-Signal (beim Cyclopent-2-enon beträgt die Verschiebungsdifferenz 31.3 ppm),⁸ andererseits ist für das Tropon 1 zu erwarten, daß aufgrund der Ausbildung eines aromatischen 6π -Elektronensystems der Grenzstruktur 1b ein besonders hohes Gewicht zukommt, was durch das große Dipolmoment von 1 weitestgehend gestützt wird.⁹ Demnach wäre das Tropon als O^- -substituiertes Tropyliumion aufzufassen (Tropyliumolat), d.h. ausgehend von der chemischen Verschiebung des $C_7H_7^+$ -Kations von $\delta = 155.4^{10}$ die größte Hochfeldverschiebung für das C- γ -Signal (C-4) entsprechend dem para-Inkrement der O^- -Gruppe im Benzolderivat (Phenolation)¹¹ zu erwarten wäre. Tatsächlich haben die Autoren von²⁻⁴ das bei höchstem Feld liegende CH-Signal C-4,5 und das bei tiefstem Feld liegende C-2,7 zugeordnet.

Zur zweifelsfreien Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale haben wir die Kombination der Verschiebungsreagenztechnik mit der off-resonance bei verschiedenen Entkopplerfrequenzen ν_2 genutzt. Das 1H -NMR-Spektrum des Tropons 1 gelöst in $CDCl_3$ zeigt nur ein verbreitertes, wenig strukturiertes Signal bei 7.0 ppm. Durch Zusatz des Verschiebungsreagenzes $Eu(fod)_3$ werden Tieffeldverschiebungen induziert, die zu einer Aufhebung der chemischen Äquivalenz der Protonen H-2 bis H-4 führen (Konzentration von 1: 0.4 mol/l; $Eu(fod)_3$ -Konzentration: 0.086 mol/l). Bei 9.95 ppm erscheint ein Dublett ($J = 11.2$ Hz) für H-2,7. Die Signale der Protonen H-3,6 und H-4,5 liegen bei 7.77 bzw. 7.67 ppm und sind partiell überlagert. Diese Signalzuordnung ist wegen der Dominanz der Pseudokontaktwechselwirkung und deren Abstandsabhängigkeit eindeutig.

Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum des Tropons 1 werden bei $Eu(fod)_3$ -Zusatz ebenfalls zu tieferem Feld verschoben, wobei keine Signalüberschneidungen auftreten. Wie Abbildung 1 zeigt, hängen die induzierten Zusatzverschiebungen $\Delta\delta$ linear von der $Eu(fod)_3$ -Konzentration ab, aber sie zeigen nicht die erwartete Abstandsabhängigkeit, was auf die zusätzliche Kontaktwechselwirkung zurückgeführt werden muß.

Besonders bemerkenswert ist dabei, daß die Lage des Carbonylsignals vom Verschiebungsreagenz am wenigsten beeinflusst wird. Die $Eu(fod)_3$ -induzierten ^{13}C -Verschiebungsänderungen können deshalb nicht zur Zuordnung der CH-Signale herangezogen werden. (Die in Abbildung 1 angegebene Zuordnung resultiert aus den off-resonance-Experimenten).

In Abbildung 2 ist dargestellt, wie durch off-resonance-Entkopplungsexperimente bei verschiedenen Frequenzen ν_2^{12} anhand der verbleibenden Dublettaufspaltungen der ^{13}C -Signale der CH-Gruppen die Zuordnung des 1H -NMR-Spektrums der

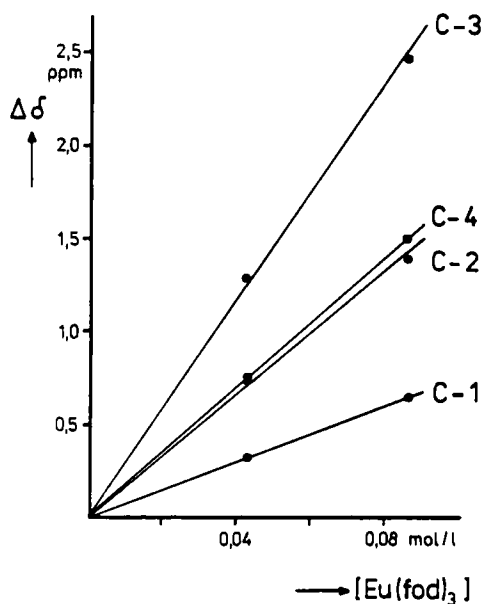


ABBILDUNG 1 Die induzierten Zusatzverschiebungen $\Delta\delta$ im ^{13}C -NMR-Spektrum des Tropone 1 (0.4 mol/l in CDCl_3) in Abhängigkeit von der $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Konzentration.

Lösung von **1** mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz (Konzentrationen s. oben) in das ^{13}C -NMR-Spektrum übertragen werden kann. Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit der Literatur²⁻⁴ die eindeutige Zuordnung der ^{13}C -Signale (s. Tabelle I) des Tropone **1**: Das Signal von C-2,7 liegt beim tiefsten und das von C-4,5 bei höchstem Feld. Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen des Thiotropone **2** ergibt sich aus der Tatsache, daß der Übergang von den Carbonyl- zu den analogen Thiocarbonylverbindungen generell eine Erhöhung des Elektronenzuges auf die mit der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe verbundenen Strukturteile nach sich zieht^{1,13-17}, was gleichsam als eine größere elektronische Störung des Bindungssystems zu betrachten ist. So war zu erwarten, daß die ^{13}C -Signale des Thiotropone in bezug auf **1** mit zunehmendem Abstand vom Ursprungsort dieser Störung (C-1) eine kleiner werdende Zusatzverschiebung erfahren und somit zwischen den Verschiebungswerten jeweils gleicher Positionen in **1** und **2** ein systematischer Zusammenhang besteht.

Dies wird durch die in Abbildung 3 ersichtliche Korrelation vollauf bestätigt und ist als Beweis für die in Tabelle I angegebene Zuordnung für **2** anzusehen. Somit sind die in Lit.⁵ angegebenen ^{13}C -Daten für **2** zu korrigieren bzw. die mit den falschen Werten angestellten Überlegungen zu überprüfen.¹⁸ Nunmehr ist es möglich, wie in Abbildung 4 dargestellt, den Übergang von der $\text{C}=\text{O}$ - zur $\text{C}=\text{S}$ -Verbindung in der Reihe Tropone/Thiotropone sowie der dazu iso- π -elektronischen Schwefelheterocyclen Thiopyran-2-on **3**/Thiopyran-2-thione **4**, 1,2-Dithiol-3-on **5**/1,2-Dithiol-3-thione **6** und 1,3-Dithiol-2-on **7**/1,3-Dithiol-2-thione **8** (vgl. Übersicht)¹⁹ zusammenfassend zu diskutieren. In den 1,3-Dithiolen **7/8** werden die C-Atome in Pos. *d* durch Erniedrigung der π -Elektronendichte entschirmt.¹ Der gleiche Effekt ist bei den 1,2-Dithiolen **5/6** ersichtlich, er wirkt auf Pos. *b* stärker als auf Pos. *c*. Das Alternieren der Verschiebungswerte von **5** und **6** ist typisch für α,β -ungesättigte

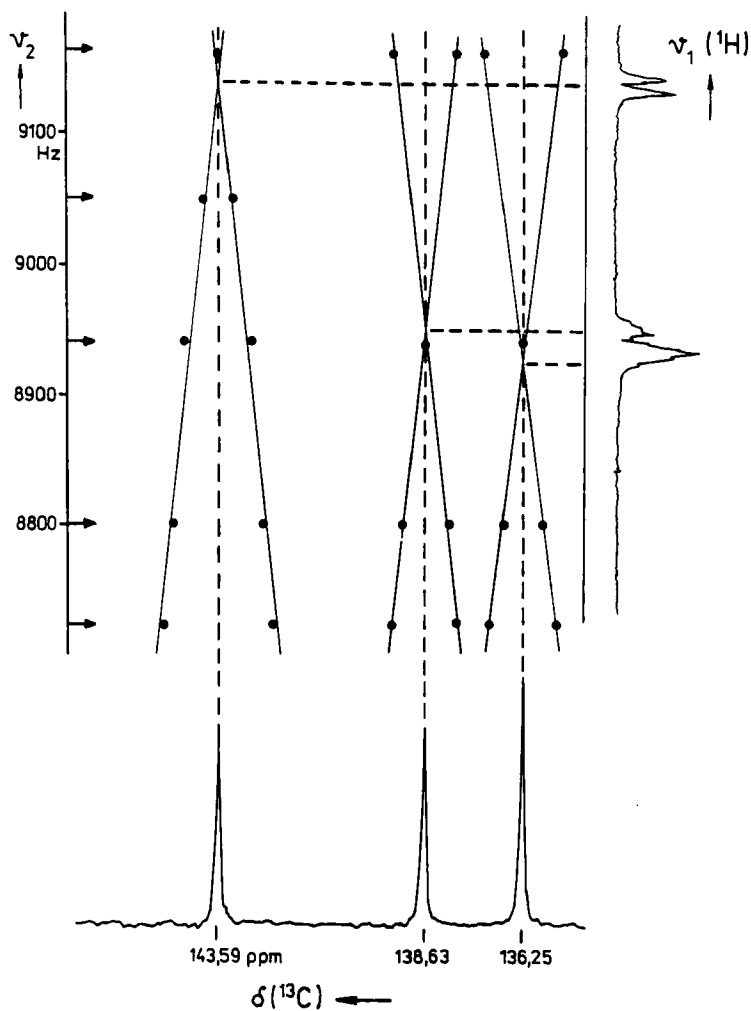


ABBILDUNG 2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Breitbandenkopplung und off-resonance bei verschiedenen Frequenzen ν_2) einer Lösung von 0.4 mol/l Tropon **1** und 0.086 mol/l $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in CDCl_3 zur Übertragung der Zuordnungsinformation aus dem ^1H - in das ^{13}C -NMR-Spektrum.

TABELLE I

^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm, gegen TMS) des Tropions **1** und des Thiotropions **2** (Lösungsmittel: CDCl_3)

	C-1	C-2,7	C-3,6	C-4,5
1	188.24	142.19	136.15	134.74
2	213.14	153.47	138.29	131.54

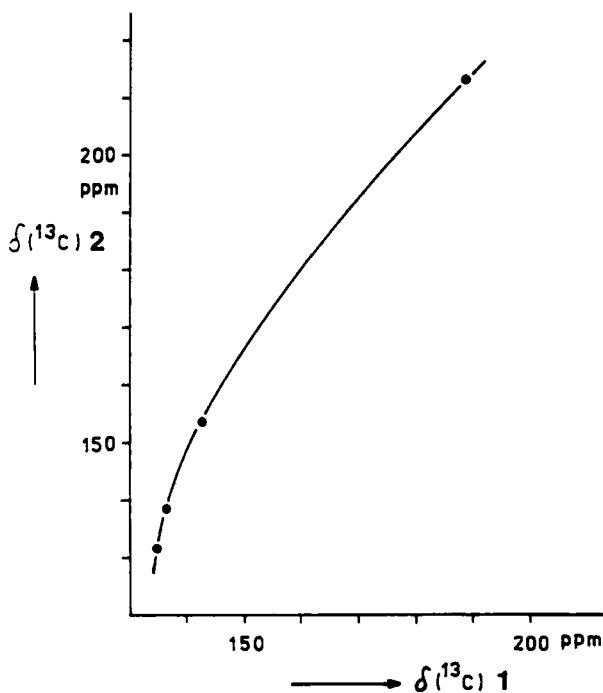


ABBILDUNG 3 Korrelation zwischen den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Tropons 1 und des Thiotropons 2.

Carbonylverbindungen. Die Thiopyrone 3/4 weisen wie die Dithiole 7/8 und 5/6 Tieffeldverschiebung für Pos. *b* sowie für Pos. *d* und *e* und – abweichend von 5/6 – Hochfeldverschiebung für Pos. *c* auf. Die ausgeprägte Verschiebungsalternanz in 3 (*c, e, b, d*) entspricht auch hier dem Verhalten α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen.

Der Übergang von 3 zum Thiopyran-2-thion 4 ist mit einer qualitativen Änderung der relativen Signallagen verbunden (*e, b, c, d*), die – mit Ausnahme des an ein Heteroatom gebundenen C-Atoms in Pos. *e* – mit der des Tropons und Thiotropons übereinstimmen.

Die von α, β -ungesättigten Ketonen abweichende Verschiebungssequenz respektive Elektronendichteverteilung des Tropons findet in der Tatsache, daß ein regioselektiver Angriff von Phenyllithium nicht in 3- sondern in 2-Stellung erfolgt,²⁰ auch ihren Ausdruck in der chemischen Reaktivität.

Das stärkere Auffächern der ^{13}C -Verschiebungswerte für Thiotropone gegenüber 1 steht wiederum mit dem stärkeren Elektronenzug der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe in Einklang.

Die $\delta(^{13}\text{C}=\text{O})$ - und $\delta(^{13}\text{C}=\text{S})$ -Werte der betrachteten Verbindungen 1–8 sind weitestgehend unabhängig vom Ringsystem und die $^{13}\text{C}=\text{S}$ -Signale – wie bereits an einer Vielzahl von Fällen bekannt^{1,13–17,21–23} – (hier durchschnittlich 22 ppm) tieffeldverschoben gegenüber den Carbonylresonanzen. Von den Verbindungen 1–8 werden weder die Beziehungen $\delta(^{13}\text{C}=\text{S}) = 1.45 \delta(^{13}\text{C}=\text{O}) - 46.5^{13}$ und $\delta(^{13}\text{C}=\text{S}) = 1.57 \delta(^{13}\text{C}=\text{O}) - 71.45^{14}$ erfüllt (die gemessenen Werte sind kleiner als die nach

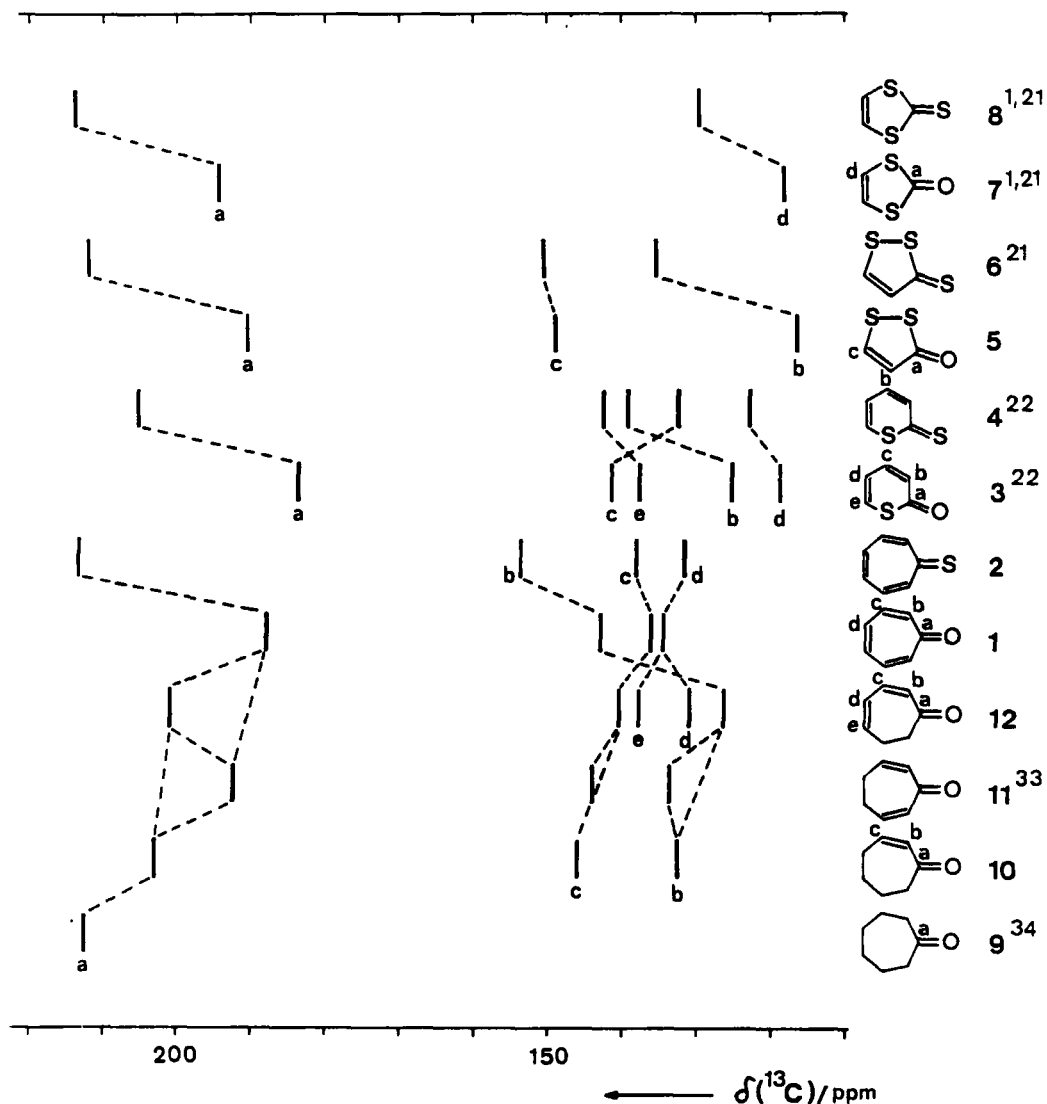


ABBILDUNG 4 ^{13}C -NMR-Spektren von Tropon 1, Thiotropon 2, der Schwefelheterocyclen 3-8 und der cyclischen Ketone 9-12 (nur Signale der sp^2 -hybridisierten C-Atome) als Strichdiagramm sowie Angabe der durch den Wechsel von der $\text{C}=\text{O}$ - zur $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe bzw. durch die sukzessive Einführung von Doppelbindungen in das Cycloheptanon 9 bedingten Verschiebungseffekte.

beiden Gleichungen berechneten) noch besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\delta(^{13}\text{C}=\text{S})$ und den $n-\pi^*$ -Absorptionswellenlängen.¹⁹

Eine qualitative Änderung des Verschiebungsmusters wird – wie bei $3 \rightarrow 4$ – auch beim Übergang von den ungesättigten Ketonen 10-12 zum Tropon 1 beobachtet.

So zeigen Cyclohept-2-enon 10 und Cyclohepta-2,6-dienon 11 die erwartete Hochfeldverschiebung des Signals für Pos. b gegenüber Pos. c, die bei 11 gegenüber 10 lediglich in etwas abgeschwächter Form auftritt. Beim Übergang von 10 zum Cyclohepta-2,4-dienon 12 tritt für die Pos. b und c zwar eine Hochfeldverschiebung

ein (5.7 bzw. 6.1 ppm), die Verschiebungsdifferenz bleibt jedoch fast konstant. Die Verschiebungsalternation zwischen Pos. *b* und *c* ($\Delta\delta = 14$ ppm) setzt sich wenn auch weniger ausgeprägt in der nächsten Doppelbindung (Pos. *d* und *e*) fort ($\Delta\delta = 6.7$ ppm). Erst der Schritt von **12** mit der Verschiebungssequenz *a, c, e, d, b* zur cyclisch durchkonjugierten Verbindung **1** bringt besonders durch die drastische Tieffeldverschiebung für Pos. *b* (15.6 ppm) aber auch durch die Annäherung der Signale für Pos. *c* und *d* und das Zusammenlaufen von Pos. *e* und *d* in **12** zu *d* in **1** (der Mittelwert für Pos. *e* und *d* in **12** gibt fast exakt den exp. Wert für Pos. *d* in **1**) die neue Qualität in Form der troponartigen Verschiebungssequenz *a, b, c, d*.

Für die Lage der $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Resonanz der Carbonylverbindungen **1** und **9–12**, die in systematischer Weise von der Anzahl an Doppelbindungen in 2- und 6- bzw. 4-Stellung des 7-Ringes abhängt, haben wir folgende Inkremente aufgefunden. Die Einführung einer zur $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe konjugierten Doppelbindung (2- und 6-Stellung) bewirkt eine durchschnittliche Hochfeldverschiebung von 11.8 ppm (**9** \rightarrow **10**: 11.7 ppm, **10** \rightarrow **11**: 10.8 ppm, **12** \rightarrow **1**: 13.0 ppm). Demgegenüber ruft die Einführung einer Doppelbindung in 4-Stellung eine durchschnittliche Hochfeldverschiebung von 3.2 ppm hervor (**10** \rightarrow **12**: 2.1 ppm, **11** \rightarrow **1**: 4.3 ppm).

Der gemessene $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Verschiebungswert für Tropon wird ausgehend vom Cycloheptanonwert von 215.0 ppm³⁴ durch diese Inkremente sehr gut reproduziert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tropon stand zur Verfügung.

Zur Darstellung von Thiotropon **2** wurden in Anlehnung an²⁴ 1 g Tropon, 5 g Phosphorpentasulfid und 0.7 ml Triethylamin in 60 ml Chloroform 15 min. bei 0°C gerührt, die Reaktionslösung filtriert und zur Reinigung über eine 10 cm hohe Säule mit Kieselgel 60/Chloroform chromatographiert. Die so erhaltene Lösung wurde im Ölpumpenvakuum (0.3 Torr) bei einer Badtemperatur von max. 25°C eingeeengt und das als tiefrotes Öl anfallende Thiotropon sofort NMR-spektroskopisch vermessen. Nach dieser Methode konnten wir ein weitaus reineres Produkt erhalten (Dünnschichtkontrolle) als nach,²⁵ wonach Thiotropon aus Chlortroponylchlorid (Tropon + Oxalylchlorid), Schwefelwasserstoff und Kaliumcarbonat als Base synthetisiert wird.

Das 1,2-Dithiol-3-on **5** haben wir durch Entschwefelung des 1,2-Dithiol-3-thions **6**²⁶ mit Quecksilber(II)-acetat nach²⁷ dargestellt.

Die Synthese des Cyclohept-2-enons **10**²⁸ erfolgte über die Zwischenstufen 2-Bromcycloheptanonethylenketal^{29,30} und Cyclohept-2-enonethylenketal^{29,30}.

Das Cyclohepta-2,4-dienon **11** wurde durch Umlagerung von Cyclohepta-3,5-dienon²⁹ mit Fluorsulfonsäure dargestellt.³¹ Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Tropons und die ^{13}C -NMR-Spektren des Cyclohept-2-enons und Cyclohepta-2,4-dienons wurden mit einem Bruker HX 90 R-Spektrometer bei 90 MHz bzw. 22.64 MHz und die ^{13}C -NMR-Spektren des Thiotropons **2** (91 scans) und 1,2-Dithiol-3-ons **5** mit einem Bruker WP 200-Spektrometer bei 50.33 MHz gemessen. Als Lösungsmittel diente für alle Messungen CDCl_3 . Die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen.

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale für die sp^2 -hybridisierten C-Atome des Cyclohept-2-enons **10** erfolgte wie bei **1** durch die ν_2 -variable off-resonance zur ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelation auf der Basis der durch das Kopplungsbild eindeutigen ^1H -Signalzuordnung für H-2 und H-3. Die Signalzuordnung der olefinischen C-Atome des Cyclohepta-2,4-dienons **12** wurde in Analogie zu acyclischen konjugierten Dienonen vorgenommen,^{7,32} während die Zuordnung für alle gesättigten C-Atome anhand von Vergleichsmaterial erfolgte. $\delta(^{13}\text{C})$ von **5**: 195.5(C-3), 153.7(C-5), 121.7(C-4); **10**: 203.3(C-1), 132.5(C-2), 146.1(C-3), 30.2(C-4), 21.9(C-5), 26.3(C-6), 43.5(C-7); **12**: 201.2(C-1), 126.4(C-2), 140.4(C-3), 131.1(C-4), 137.8(C-5), 22.1(C-6), 41.4(C-7).

DANK

Herrn Dr. H. Meyer, ehemals Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, sind wir für die ^{13}C -NMR-Messung des Thiotropons zu Dank verpflichtet.

Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. F. Krech von derselben Einrichtung für die Überlassung einer Probe Fluorsulfonsäure.

LITERATUR

1. H. Poleschner, R. Radeglia und E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.*, **323**, 737 (1981).
2. J. F. Bagli und M. St-Jaques, *Can. J. Chem.*, **56**, 578 (1978).
3. L. Knothe und H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 687.
4. M. J. Loots, L. R. Weingarten und R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4571 (1976).
5. T. Machiguchi, Y. Inagaki, M. Hoshino und Y. Kitahara, *Chem. Lett.*, **1974**, 497.
6. E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C-NMR Spectroscopy, Weinheim-New York, 2. Aufl. 1978, Verlag Chemie, S. 73, 161.
7. R. Wolff und R. Radeglia, *Z. Phys. Chem./Leipzig*, **263**, 199 (1982).
8. H.-O. Kalinowski, L. H. Franz und G. Maier, *Org. Magn. Reson.*, **17**, 6 (1981).
9. E. Breitmaier und G. Jung, *Organische Chemie II*, Stuttgart-New York 1983, G. Thieme Verlag, S. 100.
10. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Stuttgart-New York 1984, G. Thieme Verlag, S. 136.
11. D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 499 (1979).
12. B. Birdsall, N. J. M. Birdsall und J. Feeney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 316.
13. H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.*, **86**, 43 (1974); *Org. Magn. Reson.*, **6**, 305 (1974).
14. B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, 223 (1978).
15. C. Copeland, R. J. Conway, J. J. Patroni und R. V. Stick, *Aust. J. Chem.*, **34**, 555 (1981).
16. E. Kleinpeter, R. W. Widera und M. Mühlstädt, *Finn. Chem. Lett.*, **1982**, 53.
17. E. R. Cullen, F. S. Guziec, Jr., C. J. Murphay, T. C. Wong und K. K. Andersen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 473.
18. R. G. Sutherland, A. Piorko und C. C. Lee, *Organometallics*, **1984**, 331.
19. R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.*, **7**, 209 (1967).
20. M. Cavazza, G. Morganti, A. Guerriero und F. Pietra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 199.
21. N. Plavac, I. W. J. Still, M. S. Chauhan und D. M. McKinnon, *Can. J. Chem.*, **53**, 836 (1975); I. W. J. Still, N. Plavac, D. M. McKinnon und M. S. Chauhan, *Can. J. Chem.*, **54**, 280 (1976).
22. W. V. Turner und W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.*, **39**, 1935 (1974).
23. G. A. Olah, T. Nakajima und G. K. Surya Prakash, *Angew. Chem.*, **92**, 837 (1980).
24. T. Machiguchi und Y. Kitahara, *Jpn.-Pat.*, 77 23.045, C.A. **87**, 134084k (1977).
25. H. Hartmann und R. Mayer, DDR-WP 12 0/136 489, C.A. **74**, 53302j (1971).
26. E. Meinetsberger, A. Schöffner und H. Behringer, *Synthesis*, **1977**, 802.
27. R. Mayer und J. Faust, *Chem. Ber.*, **96**, 2702 (1963).
28. W. Treibs und P. Grossmann, *Chem. Ber.*, **92**, 267 (1959).
29. E. W. Garbisch, *J. Org. Chem.*, **30**, 2109 (1965).
30. H. O. House und T. V. Lee, *J. Org. Chem.*, **44**, 2819 (1979).
31. K. E. Hine und R. F. Childs, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3289 (1973).
32. K. Müllen, S. Bender, E. Kotzamani, H. Schmickler, B. Frei und H. R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3513 (1981).
33. H. O. Krabbenhoft, *J. Org. Chem.*, **44**, 4285 (1979).
34. G. E. Hawkes, K. Herwig und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **39**, 1017 (1974).