

CHELATE VON β -DICARBONYLVERBINDUNGEN UND IHREN DERIVATEN—XXXI¹

NMR- UND UVS-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MESO-ALKYLSUBSTITUIERTEN THIODIBENZOYLMETHANEN UND α -PHENYL- β -MERCAPTOZIMTALDEHYDEN

G. KLOSE, K. ARNOLD, U. ECKELMANN² und E. UHLEMANN²
Sektion Physik der Karl-Marx-Universität, Leipzig (DDR)

(Received 10 August 1972; Received in the UK for publication 26 September 1972)

Zusammenfassung—Zur Ermittlung der vorliegenden Tautomeriegleichgewichte wurden die Protonenresonanzspektren einer Reihe α -Phenyl- β -mercaptozimtaldehyde (1) und meso-alkylsubstituierter Thiodibenzoylmethane (2) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Danach treten bei den Verbindungen 1 die wasserstoffbrückengebundene *cis*-Enolform und die *trans*-Enthiolform nebeneinander auf, während bei den Substanzen 2 die tautomeren *trans*-Enol- und *trans*-Enthiolformen dominieren. Beim Erwärmen der Lösung kann auch die Bildung der Keto-Thioketoform beobachtet werden.

Abstract—The ¹H NMR spectra of some α -phenyl- β -mercaptocinnamaldehydes (1) and meso-alkyl substituted thiodibenzoylmethanes have been studied in their dependence on temperature to determine the existing tautomeric equilibria. It is concluded that in compounds 1 the H-bonded *cis* enol form and the *trans* enthiol form are both present, while in substances 2 the tautomeric *trans* enol and *trans* enthiol forms predominate. On heating the solution, formation of the keto-thioketo form can be observed.

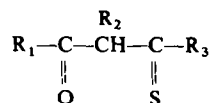
EINLEITUNG

BISHER sind von uns NMR-spektroskopische Untersuchungen im wesentlichen an solchen Monothio- β -diketonen vorgenommen worden, bei denen in Lösung die tautomere Form mit intramolekularer $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$ -Brücke dominiert.³⁻⁶ Systeme mit solchen Wasserstoffbrückenbindungen sind auch aus der Literatur^{7,8} bekannt. In anderen Arbeiten⁹⁻¹¹ wurden dagegen Untersuchungen mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung angegeben, bei denen eine Enolisierung zum Schwefel (Enthiolform $\text{O} \cdots \text{H} - \text{S}$) erfolgt. Eine Diskussion der bisherigen Ergebnisse ist in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel¹² zu finden.

Die eindeutige Entscheidung mittels der NMR-Methode, welche tautomeren Formen, welche Gleichgewichte und Austauschprozesse im speziellen Fall in Lösung vorliegen, wird meistens dadurch erschwert, dass durch die auftretenden schnellen* Austauschprozesse und/oder stark unterschiedlichen Konzentrationen der vorhandenen tautomeren Formen nur ein Signal für das enolisierende Proton im NMR-Spektrum beobachtet wird.¹³ Zur weiteren Klärung dieser Probleme können solche Thio- β -dicarbonylverbindungen grosse Hilfe leisten, die gleichzeitig in nicht

* Im Sinne der Kernresonanzzeitskala, d.h. langsamer Austausch zwischen 2 Lagen ergibt getrennte Signale, schneller Austausch ein verschmelzendes Signal.

zu unterschiedlichen Konzentrationen in der Enol- und Enthiolform vorliegen. Wir haben gefunden, dass dieser Fall bei Verbindungen des folgenden Typs auftritt:



	R ₁	R ₂	R ₃
1a	H	Phenyl	Phenyl
1b	H	Phenyl	p-Tolyl
1c	H	Phenyl	p-Methoxyphenyl
2a	Phenyl	Methyl	Phenyl
2b	Phenyl	Äthyl	Phenyl
2c	Phenyl	n-Propyl	Phenyl
2d	Phenyl	i-Propyl	Phenyl

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte nach den bereits früher beschriebenen Methoden.¹⁴⁻¹⁶

Messergebnisse

Für alle Experimente wurde wie früher^{4,5} als Lösungsmittel CS₂ verwendet. Das Lösungsmittel wurde zusätzlich gereinigt und getrocknet. Die Messungen wurden bei Konzentrationen von etwa 1 Mol % mit externem TMS-Standard (abgeschmolzene Kapillaren) bei 100 MHz (HA-100) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen wurden nachträglich auf internen Standard umgerechnet.

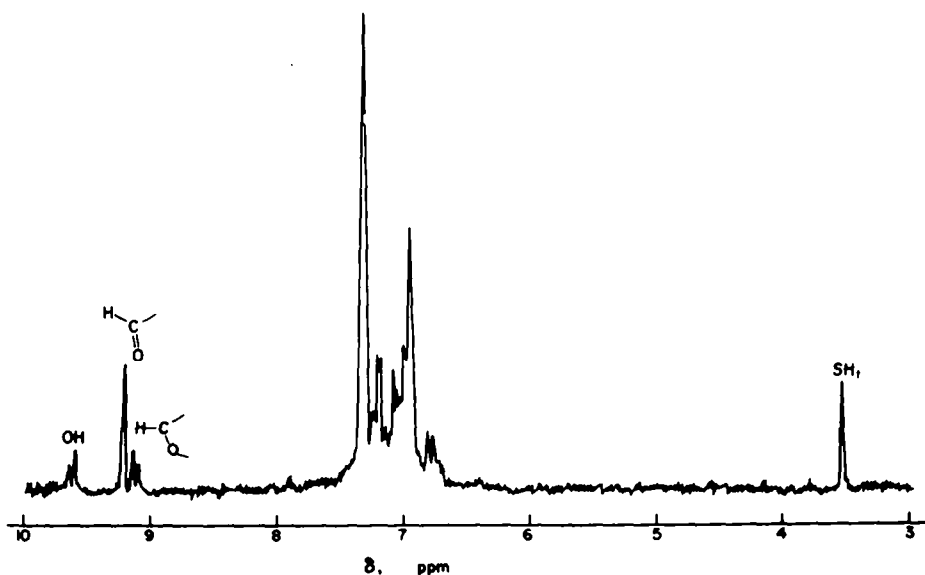


ABB 1. NMR-Spektrum von α -Phenyl- β -mercaptozimtaldehyd (1a) bei 100 MHz

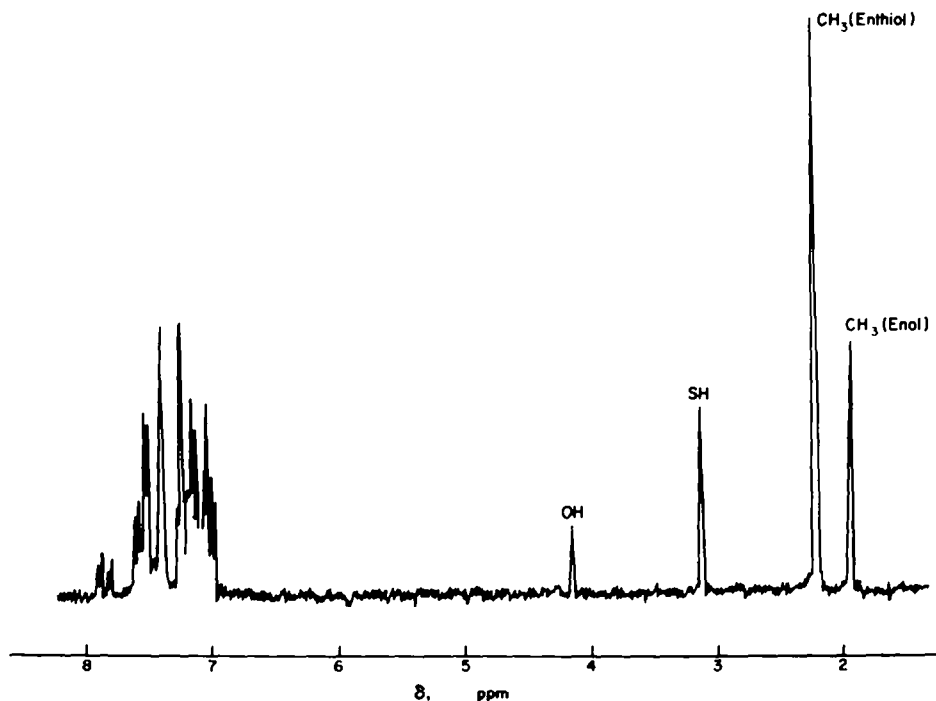


Abb 2. NMR-Spektrum von meso-Methyl-thiodibenzoylmethan (**2a**) bei 100 MHz

Einige Messergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt; die Linienzuordnung ist eindeutig.

Zwei typische Spektren der Verbindungen **1** und **2** sind in den Abb 1 und 2 wiedergegeben. Diese Spektren zeigen deutlich die gleichzeitige Anwesenheit der Enol- und Enthiolform. Weitere tautomere Formen sind nicht unmittelbar aus den Spektren ersichtlich. In der Enolform der Verbindungen **1** führt die Spin-Spin-Kopplung zwischen dem OH- und benachbarten Methinproton zum Auftreten eines AB-Spektrums (Abb 1). Die relativ grosse chemische Verschiebung des OH-Protons weist auf die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung hin. Dagegen treten die Signale für das SH-Proton von **1** und für die OH- und SH-Protonen von **2** in Bereichen auf (Tab. 1 und 2), die für "freie" OH- bzw. SH-Gruppen (*trans*-Form) charakteristisch sind. (SH-Verschiebungen s.z.B. ^{17, 18}).

Dass die entsprechenden Linien von **2** auf 2 verschiedene OH- bzw. SH-*trans*-Formen zurückzuführen sind, ist aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. Um weitere Informationen zu erhalten, untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der Spektren. Die chemische Verschiebung der OH-Protonen von **1** nimmt bei Temperaturerniedrigung zu (Abb 3 und 4). Eine analoge Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die HCOH-Kopplungskonstante (Abb 5). Ab -50° tritt eine Verbreiterung der OH-Linie auf, wobei aber die Dublettaufspaltung bei der CH-Gruppe weiter erhalten bleibt (Abb 3). Die SH-Linie zeigt keine temperaturabhängigen Veränderungen. Eine Änderung der Konzentrationsverhältnisse der Enol- zur Enthiolform konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet werden.

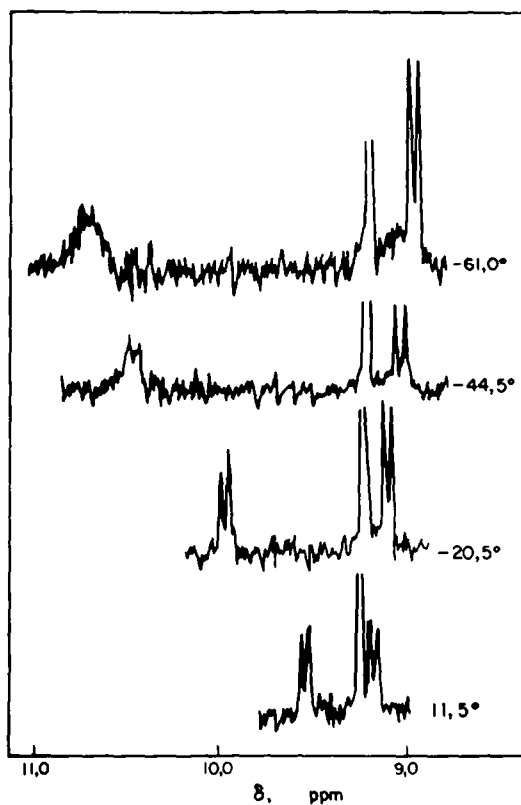


ABB 3. Teilspektrum der Verbindung 1a in Abhängigkeit von der Temperatur

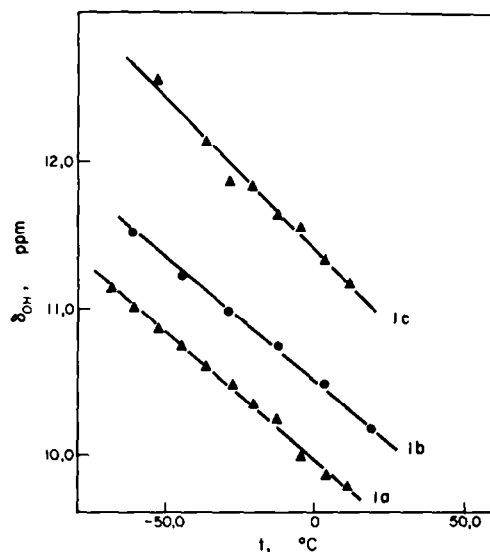


ABB 4. Chemische Verschiebung der OH-Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur

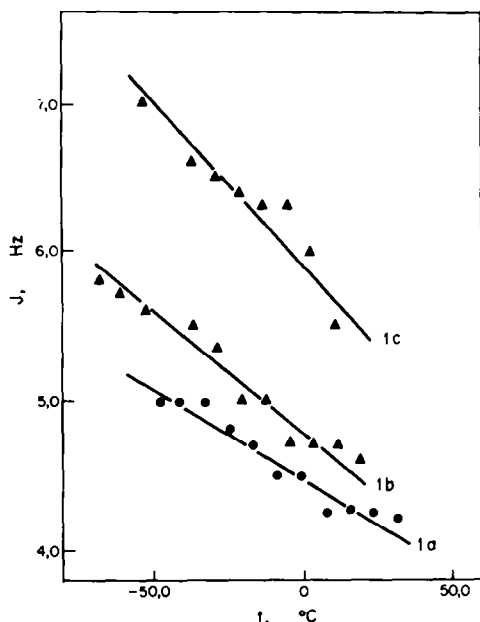
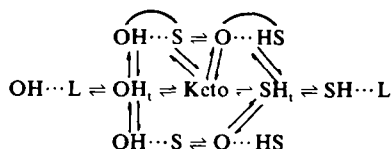


Abb 5. HCOH-Kopplungskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den Verbindungen **2** verschiebt sich die OH-Resonanz mit abnehmender Temperatur ebenfalls zu grösseren δ -Werten, allerdings mit einem um ungefähr den Faktor $\frac{1}{3}$ kleineren Temperaturgradienten ($\Delta\delta_{\text{OH}}/\Delta t \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$ ppm/grd) als bei den Verbindungen **1**. Dagegen zeigt die SH-Resonanz praktisch keine Verschiebung im untersuchten Temperaturgebiet (wie bei den Verbindungen **1**).

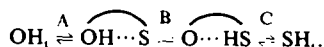
DISKUSSION

Im allgemeinen muss für die in Lösung vorliegenden Austauschprozesse der Thio- β -diketone folgendes kompliziertes Reaktionsmodell angenommen werden:¹³



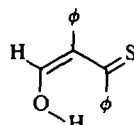
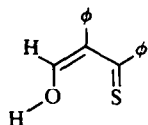
Hierbei bedeuten: Keto = Keto-Form; OH_t und SH_t = nicht wasserstoffbrückengebundene (freie, *trans*) Formen; $\text{OH} \cdots \text{S}$ und $\text{O} \cdots \text{HS}$ = Formen mit intramolekularer (*cis*) Wasserstoffbrückenbindung, $\text{OH} \cdots \text{S}$, $\text{O} \cdots \text{HS}$ = Formen mit zwischenmolekularer Wasserstoffbrückenbindung und $\text{OH} \cdots \text{L}$, $\text{SH} \cdots \text{L}$ = Komplexe mit dem Lösungsmittel. In welchen Konzentrationen die tautomeren Formen im speziellen Fall vorliegen, welche Austauschprozesse dominieren usw., hängt wesentlich von den Substituenten R_1 , R_2 , R_3 , dem Lösungsmittel und der Temperatur ab.

Wenn wir von einer Komplexbildung mit dem inerten Lösungsmittel CS_2 , die bei β -Diketonen zu maximalen Verschiebungen des Enolprotons von 0.3 ppm führt,¹⁹ und wenn wir wegen der geringen Konzentration der gelösten Moleküle auch von einer zwischenmolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den gelösten Molekülen absehen, dann stehen bei den untersuchten Molekülen Austauschprozesse zwischen den vier tautomeren Formen OH_t , $\text{OH}\cdots\text{S}$, $\text{O}\cdots\text{HS}$ und SH_t zur Diskussion. Wegen des verwendeten nicht polaren Lösungsmittels lassen wir auch die Diketo-Form ausser Betracht,¹⁹ so dass sich folgendes vereinfachte Austauschmodell ergibt:



Da bei den untersuchten Verbindungen in den NMR-Spektren für diese vier tautomeren Formen 2 Linien beobachtbar sind, muss ein Austauschprozess langsam*, und die anderen Austauschprozesse müssen schnell* sein.

Bei den Verbindungen 1 ergibt sich aus der chemischen Verschiebung des SH_t -Protons von ungefähr 3.6 ppm (charakteristischer Bereich für SH_t -Resonanzen),^{17, 18} dass der Austauschprozess C langsam ist, und die anderen beiden Austauschprozesse A und B schnell verlaufen müssen. Die SH_t -Form liegt mit einem Anteil von ungefähr 70% in der Lösung vor. Um Hinweise zu erhalten, welche der 3 übrigen tautomeren Formen zu dem AB-Spektrum führen, wendeten wir das Verfahren von Garbisch²⁰ für einen Zweistufenaustauschprozess† an. Dabei wurden die Molenbrüche P_i der tautomeren Formen für die schnellen Gleichgewichte A und B einmal aus der chemischen Verschiebung und einmal aus der Kopplungskonstanten abgeschätzt. Ausser den gemessenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Abb 4 und 5) verwendeten wir folgende Grenzwerte: $\delta(\text{OH}_t) = 4$ ppm, $\delta(\text{OH}\cdots\text{S}) = 16$ ppm, $\delta(\text{O}\cdots\text{HS}) = 7$ ppm,^{9, 10} $J(\text{OH}_t) = 2.5$ Hz,^{4, 23} $J(\text{OH}\cdots\text{S}) = 13$ Hz,^{7, 20, 23, 24} $J(\text{O}\cdots\text{HS}) = 0$ Hz.^{20, 25} Es ist jedoch zu beachten, dass sich die Kopplungskonstante $J(\text{OH}_t)$ der freien OH-Form selbst u.U. wieder als Mittelwert über die Werte verschiedener Formen, z.B.



ergibt, und deshalb auch temperaturabhängig sein kann.

Die Linienverbreiterung der OH-Resonanz bei tiefen Temperaturen zeigt an, dass sich möglicherweise ein anderer Austauschprozess (z.B. A) im Spektrum ausprägt. Aus Gründen zu kleiner Nachweisempfindlichkeit bei den notwendigen geringen Konzentrationen konnten die Spektren nicht bei tieferen Temperaturen aufgenommen werden, so dass keine weiteren Schlüsse möglich sind. Bei einer Reihe anderer Substanzen tritt im gleichen Temperaturbereich wie bei den Verbindungen 1 eine

* Im Sinne der Kernresonanzzeitskala, d.h. langsamer Austausch zwischen 2 Lagen ergibt getrennte Signale, schneller Austausch ein verschmelzendes Signal.

† Bei Behandlung des Problems mittels Doppelminimum-Potential müsste über eine Reihe von angeregten Zuständen gemittelt werden.^{23, 24}

Linienverbreiterung auf,^{5, 26} die gleichzeitig von einem "Sprung" in der chemischen Verschiebung begleitet wird. Die Autoren^{5, 26} zogen daraus den Schluss, dass diese Effekte auf den Austauschprozess A und zwar auf eine Rotation um die C—C-Einfachbindung zurückzuführen sind. Dass eine *trans*-Form an diesen Prozessen wesentlich beteiligt ist, zeigt der Lösungsmiteleinfluss auf die Linienverbreiterung und -Verschiebung.⁵ Die bei β -Diketonen und anderen Verbindungen mit $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken beobachteten Verbreiterungen der Protonenresonanzlinie der OH-Gruppe wurden ebenfalls auf Gleichgewichte mit *trans*-Formen zurückgeführt.²⁷

Bei den Substanzen 2 dominieren die tautomeren *trans*-Formen OH_t und SH_t , (bei 2 a 73 %) wie aus den entsprechenden chemischen Verschiebungen folgt (Tab. 2). In CDCl_3 findet man SH_t 70%. Die Molenbrüche dieser beiden Formen ändern sich im untersuchten Temperaturbereich von -30° bis $+40^\circ$ nicht merklich, so dass die Umwandlungsenthalpie $\Delta H \approx 0$ betragen muss. Bei Annahme desselben vereinfachten Austauschmodells wie für die Substanzen 1 kommt die Verschiebung der OH-Resonanz bei den Verbindungen 2 durch die schnellen Austauschprozesse A und B zustande, wobei die $\text{OH}\cdots\text{S}$ - und $\text{O}\cdots\text{HS}$ -Formen nur schwach besetzt sein können. Der Austauschprozess C muss wieder langsam sein, da getrennte Signale für die OH_t - und SH_t -Form beobachtbar sind. Die CH_3 -Protonen der SH_t - und OH_t -Form zeigen eine weitreichende Kopplung mit dem enolisierenden Proton von ungefähr 0.6 Hz. Das Auftreten von *trans*-Formen ist auf den sterischen Einfluss der Alkylgruppen zurückzuführen.

Hinweise auf das Auftreten einer Diketoform erhielten wir bei 2a. Bei längerem Erwärmen (3h) von 2a auf 60° in CDCl_3 tritt ein Farbumschlag nach Rot auf, und im NMR-Spektrum erscheinen zusätzliche Linien (Dublett bei $\delta = 1.78$ ppm und Quadruplett bei $\delta = 5.73$ ppm mit $J = 6.5$ Hz), die der Diketoform (ungefährer Anteil 2%) zugeschrieben werden können. Bei Abkühlung verschwinden diese und weitere Linien nicht vollständig, was zeigt, dass gleichzeitig teilweise Zersetzung der Substanz eingetreten ist. Die Ergebnisse der NMR-Untersuchung werden durch das Auftreten einer charakteristischen temperaturabhängigen Absorption im sichtbaren Spektralbereich bestätigt. Meso-Methyl-thiodibenzoylmethan weist zunächst nur eine schwache Absorption bei 565 nm auf, beim Stehenlassen bzw. Kochen der methanolischen Lösung unter Sauerstoffabschluss wird aber bei dieser Bande in Abhängigkeit von der Zeit eine Zunahme der Extinktionswerte beobachtet (Abb 6), die einer Konzentrationserhöhung des Thiocarbonylchromophors entspricht. Da das Konzentrationsverhältnis von SH_t - und OH_t -Form keine merkliche Temperaturabhängigkeit zeigt, ist die Absorptionsbande bei 565 nm auf das Vorliegen der Keto-Thioketo-Form zurückzuführen. Die analogen Verbindungen meso-Isopropyl-thiodibenzoylmethan und α -Phenyl- β -mercaptozimtaldehyd zeigen den hier geschilderten Effekt in gleicher Weise.

Für das unsubstituierte Thiodibenzoylmethan findet man eine entsprechende Absorption bei 510 nm (Abb 7). Diese hypsochrome Verschiebung (C=S)-Bande erklärt sich aus der beim Thiodibenzoylmethan vorliegenden intramolekularen Wasserstoffbrücke $\text{OH}\cdots\text{S}$. Die gleiche charakteristische Verschiebung der Thiocarbonylabsorption um ca 60 nm wurde auch beim Vergleich von Thiobenzophenon und 2-Hydroxythiobenzophenon beobachtet.²⁸

Im Gegensatz zum meso-Methyl-thiodibenzoylmethan führt das Erwärmen einer Lösung von Thiodibenzoylmethan zu einer Intensitätsabnahme der Thiocarbonyl-

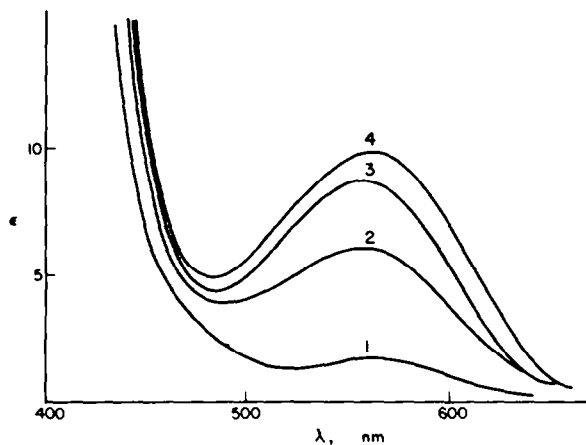


ABB 6. Absorptionsspektrum von *meso*-Methyl-thiodibenzoylmethan in Methanol

- 1 nach dem Lösen
- 2 nach einstündigem Stehen
- 3 nach dreistündigem Stehen
- 4 nach dreistündigem Kochen

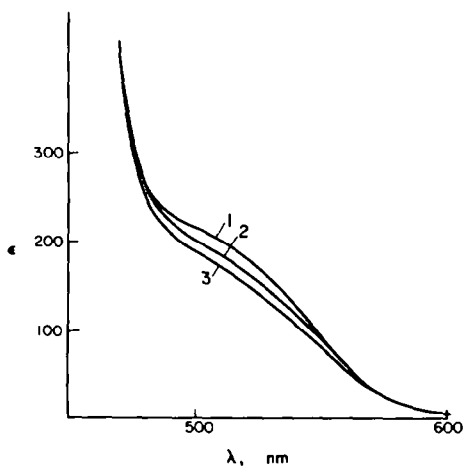


ABB 7. Absorptionsspektrum von Thiodibenzoylmethan in Diphenylmethan bei 25° (1), 40° (2) und 50° (3)

bande²⁹ (vgl. Abb 7). Dies entspricht einer verstärkten Beteiligung der Enthiolform am Tautomeriegleichgewicht, wie sie auch aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Chelatprotons zu folgern ist.

Die bisher untersuchten Thio- β -dicarbonylverbindungen und ihre Derivate können entsprechend den in nicht polaren Lösungsmitteln dominierenden tautomeren Formen nach den Substituenten in eine Reihe von Gruppen eingeteilt werden (Tab. 3).

Die Gruppen A, B und C unterscheiden sich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der OH-Resonanzen.^{4, 5, 7}

Fluorierte Substituenten können die Verhältnisse wesentlich ändern, wie die

Arbeit¹⁰ zeigt, in der bei Hexafluor-monothioacetylaceton als dominierende tautomere Formen Monothio keto- und Enthiolform gefunden wurden. Der Enthiolform muss jedoch dabei die *trans*-Struktur zugeordnet werden.³⁰

Nach unseren Untersuchungen der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der NMR-Spektren von Thio- β -diketonen (vgl.^{4,5}) ist der von Belcher *et al.*¹¹ gezogene Schluss über die vorliegenden dominierenden tautomeren Formen nicht zutreffend. Sicher ist, dass bei Thioacetylaceton für die $\text{OH}\cdots\text{S}$ -Form eine Protonenverschiebung des Chelat-H von ungefähr 16 ppm charakteristisch ist⁵ (bei -100° 15.7 ppm). Für die $\text{O}\cdots\text{HS}$ -Form dieser Verbindung liegt dagegen kein Wert für die chemische Verschiebung des Chelat-H vor. Nimmt man dafür einen Wert zwischen 7 und 8 ppm an, der für β -Thio ketoester charakteristisch ist⁹ und setzt man ein schnelles Gleichgewicht zwischen $\text{OH}\cdots\text{S}$ - und $\text{O}\cdots\text{HS}$ -Form voraus, dann ergibt sich aus der von Belcher *et al.*¹¹ am Thioacetylaceton gefundenen Verschiebung bei uns unbekannter Temperatur für die wasserstoffbrückegebundene Form eine Zusammensetzung aus ungefähr 70% Enol und 30% Enthiol.

Um eindeutige Aussagen über die in Thio- β -diketonen vorliegenden Gleichgewichte mittels der Protonenresonanz zu gewinnen, ist unbedingt eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit notwendig.

TABELLE 1. CHARAKTERISTISCHE CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER ENOL- UND DER ENTHIOLFORM UND IHRE KONZENTRATIONSVERHÄLTNISSE

	$\delta_{\text{Aldehyd.}}^a$	δ_{SH}	δ_{CH}	δ_{OH}	Enol [%]
1a	9.33	3.53	9.22 ^b	9.77 ^b	32
1b	9.31	3.58	9.11 ^c	10.17 ^c	31
1c	9.29	3.66	8.90	11.17 ^c	28

^a Chemische Verschiebung in ppm bezüglich TMS.

^b Bei 11° .

^c Bei 20° .

TABELLE 2. CHARAKTERISTISCHE CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER ENOL- UND ENTHIOLFORM

	δ_{SH}^a	δ_{OH}	$\delta_{\text{CH}_3}(\text{Enthiol})$	$\delta_{\text{CH}_3}(\text{Enol})$
2a	3.06	4.09	2.24	1.95
2b	2.85	3.05	—	—
2c	2.97	3.14	—	—
2d	2.95	3.40	1.28	1.05

^a Chemische Verschiebung in ppm bezüglich TMS bei 30° .

TABELLE 3. Einteilung der β -Thiodicarbonylverbindungen nach den dominierenden tautomeren Formen in nichtpolaren Lösungsmitteln

Gruppe	R ₁	R ₂	R ₃	OH(SH) ^a	$\Delta\delta/\Delta T^b$	dominier. tautom. Formen	Di- keto- Form	Liter.
A	CH ₃ , CF ₃ , Aryl	H	Aryl	15–17 ^c	1–1.4	$\text{OH}\cdots\text{S}$	nein	4
B	CH ₃ , Aryl	H	CH ₃	15–17 ^c	1.4	$\text{OH}\cdots\text{S}$	nein	5
C	CH ₃	H, CH ₃ , Aryl	SR''	14–16 ^c	0	$\text{OH}\cdots\text{S}$	ja	7
D	H	Aryl	Aryl	10 u. 3–6 ^d	1.8 0	$\text{OH}\cdots\text{S}$, $\text{O}\cdots\text{HS}$ SH_t	ja ^e	diese Arbeit
E	OR'	H, COOC ₂ H ₅	CH ₃ , Aryl CH ₂ –R''	7–8	?	$\text{O}\cdots\text{HS}$	ja	9
F	Aryl	CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , i-C ₃ H ₇	Aryl	3–4 und 3 ^d	0.5 0	OH _t , SH _t	nein	diese Arbeit

^a In ppm.^b Mittlere Temperaturgradienten von δ im linearen Bereich in 10⁻² ppm/grd.^c Bei –80°.^d Bei 30°.^e In CDCl₃ (s.Text).

LITERATUR

- ¹ XXX. Mitt. D. Rehorek, Ph. Thomas und E. Uhlemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck
- ² Pädagogische Hochschule Potsdam
- ³ G. Klose, Ph. Thomas, E. Uhlemann und J. Märki, *Tetrahedron* **22**, 2695 (1965)
- ⁴ K. Arnold, G. Klose, Ph. Thomas und E. Uhlemann, *Ibid.* **25**, 2957 (1969)
- ⁵ K. Arnold und G. Klose, *Ibid.* **25**, 3775 (1969)
- ⁶ S. Böttcher, Diplomarbeit Leipzig (1970)
- ⁷ M. Sagnet und A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8**, 2841 (1967)
- ⁸ E. P. Dudek und G. Dudek, *J. Org. Chem.* **32**, 823 (1967)
- ⁹ F. Duus und S.-O. Lawesson, *Arkiv Kemi* **29**, 127 (1968)
- ¹⁰ E. Bayer und H. P. Müller, *Tetrahedron Letters* No. 6, 533 (1971)
- ¹¹ R. Belcher, W. J. Stephen, I. J. Thomson und P. C. Uden, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1017 (1972)
- ¹² A. J. Kolzov und G. M. Cheifez, *Uspechi Chimii* **40**, 1646 (1971)
- ¹³ G. Klose und K. Arnold, *Herbstschule Hochfrequenzspektroskopie*. Binz (1971)
- ¹⁴ M. Weissenfels und M. Pulst, *Tetrahedron Letters* 3045 (1968)
- ¹⁵ E. Uhlemann, G. Hinsche, H. Braunschweig und M. Weissenfels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **377**, 321 (1970)
- ¹⁶ E. Uhlemann und U. Eckelmann, *Ibid.* **383**, 321 (1971)
- ¹⁷ S. H. Marcus und S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3719 (1966)
- ¹⁸ V. K. Pogorelij und J. P. Gragerov, *Dokl. Akad. Nauk* **186**, 610 (1969)
- ¹⁹ M. T. Rogers und J. L. Burdett, *Canad. J. Chem.* **43**, 1516 (1965)
- ²⁰ E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1696 (1963)
- ²¹ N. Muller und R. C. Reiter, *J. Chem. Phys.* **42**, 3265 (1965)
- ²² Maung Myint Way, Diplomarbeit, Leipzig (1972)
- ²³ R. R. Fraser, M. Kaufmann und P. Morand, *Canad. J. Chem.* **47**, 403 (1969)
- ²⁴ S. T. Yoffe, P. V. Petrovski, E. J. Fedin, K. V. Vatsuro, P. S. Burenko und M. J. Kabaschnik, *Tetrahedron Letters* No. 2, 4525 (1967)

- ²⁵ E. W. Garbisch, Jr. und J. G. Russel, *Ibid.* No. 2, 29 (1967)
- ²⁶ K. Arnold, Dissertation, Leipzig (1968)
- ²⁷ D. C. Nonhebel, *Tetrahedron* **24**, 1889 (1968)
- ²⁸ P. Brocklehurst und A. Buraway, *Ibid.* **16**, 118 (1960)
- ²⁹ H. Müller, Dissertation, Leipzig (1969)
- ³⁰ E. Bayer, Privatmitteilung