

Organische Gas-Festkörperreaktionen: Additionen von HX an *N*-Vinylphthalimid und Substitutionen bei dessen Hydrat

Gerd Kaupp* und Doris Matthies

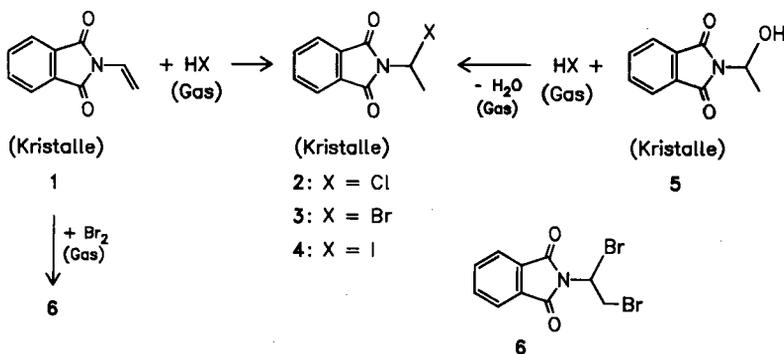
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 4. März 1986

Organic Gas-Solid Reactions: Additions of HX to *N*-Vinylphthalimide and Substitutions of its Hydrate

Gas-solid additions of *N*-vinylphthalimide (1) and gas-solid substitutions of its isolable hydrate 5 with the dipolar gases HCl, HBr, HI yield quantitatively and surprisingly rapidly the reactive halogeno compounds 2, 3, 4, respectively. Their hydrolysis, depending on the conditions (gas: static, flow; liquid), gives 5 and the ether 7, alcoholysis and acetolysis the alkoxy (acetoxy) derivatives 8. Also gaseous bromine and (catalytically) water is added to crystalline 1. The mechanism of the [1,2/2,1]rearrangement of *N*-(2-bromoethyl)- into *N*-(1-bromoethyl)phthalimide is established as a sequence of HBr-elimination and -addition.

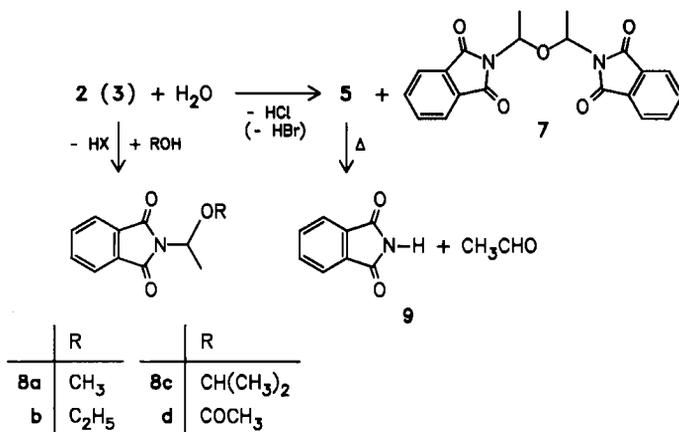
Gas-Festkörperreaktionen werden in der organischen Chemie sehr selten angewendet. Sie blieben auch in jüngeren Übersichten zur organischen Festkörperchemie¹⁾ auf wenige Reaktionstypen und wenige Beispiele (überwiegend Bromadditionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen und 1,2-Diarylethylene) beschränkt. Völlig ungeprüft blieb die Frage, ob sich auch dipolare Gase HX für organische Gas-Festkörperreaktionen einsetzen lassen.



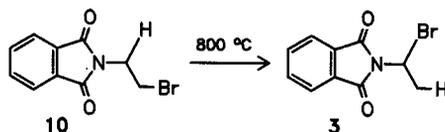
Läßt man auf kristallisiertes *N*-Vinylphthalimid (1) gasförmigen Chlor-, Brom- oder Iodwasserstoff einwirken, so entstehen schnell (≤ 30 min) und nahezu quantitativ ohne zwischenzeitliches Schmelzen die kristallisierten Halogenide 2, 3 bzw. 4. Dabei ist es unerheblich, ob rohes Kondensat (77 K), Abdampfrückstand (CH_2Cl_2), Kristallisat (EtOH) oder Sublimat von 1 eingesetzt wird (s. Exp. Teil). Da radiolytische Polymerisationen von 1 (drei Modifi-

kationen) sehr ineffizient verlaufen²⁾, ist es nicht verwunderlich, daß keine säurekatalysierte Festkörperpolymerisation von 1 eintritt, jedoch überrascht der außerordentlich glatte Reaktionsverlauf unter den ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen (die Additionen von HCl und HBr in Lösung sind weniger effizient, s. Exp. Teil)³⁾.

Da mehrere mechanistische Möglichkeiten existieren, haben wir auch gasförmiges Brom an kristallisiertes 1 addiert (Bildung von 6) und das aus 3 gewonnene Hydrat von 1 (5) für Gas-Festkörperreaktionen eingesetzt. Hierbei gelangen – ebenso glatt wie bei 1 – erstmalig aliphatische Gas-Festkörper-Substitutionen mit (nahezu) quantitativer Bildung von 2, 3 bzw. 4. Dabei verdrängt ein Gas (HX) ein im Kristall kovalent gebundenes anderes Gas (H₂O). Auch die Umkehrung dieser Substitution ist im Kristall möglich, jedoch läßt sich nun (geprüft wurden 2 und 3) wegen der Hygroskopizität von HCl und HBr eine Benetzung der Produktkristalle mit flüssigem HX/H₂O nicht vermeiden. Das unterschiedliche Ergebnis bei statischer Reaktionsführung (5 + 7) und bei der Strömungstechnik (nur 5) spricht hier für zusätzliche Flüssigkeit-Festkörperreaktionen (s. Exp. Teil). Durch Kombination von Substitution und Addition läßt sich folgerichtig von 3 vermittelt gasförmiges Wasser katalytisch an kristallisiertes 1 (mit 13% 3) addieren mit Bildung von 5 (s. Exp. Teil).



Die Konstitution der Produkte 2⁴⁾, 3, 4, 5, 6⁵⁾ und 7 wird durch analytische und die spektroskopischen Daten (Tab. 1) belegt. 5 wurde bisher nur als vermeintlich labiles Zwischenprodukt postuliert⁵⁾. Es entsteht besonders einfach durch hydrolysierende Chromatographie von 3 an nicht aktiviertem Kieselgel und zerfällt beim Erhitzen der Kristalle ohne zu schmelzen in Phthalimid (9) und vermutlich Acetaldehyd. Die hochreaktiven Acetaldehyd-Derivate 2, 3 und 4 sind durch die Gas-Festkörperreaktionen präparativ leicht zugänglich geworden. Ihre Umsetzung mit Alkoholen oder Eisessig führt, wie anhand von 3 exemplifiziert, quantitativ zu den Alkoxy-(Acetoxy-)Derivaten 8a–d.



Schließlich geben die Gas-Festkörperreaktionen den entscheidenden Hinweis zur Aufklärung des Mechanismus der [1,2/2,1]-Umlagerung⁶⁾ von 10 zu 3. Die Reaktion verläuft

eindeutig über die Zwischenprodukte HBr und **1**. Diese kondensieren nebeneinander in der Kühlfalle bei 77 K. Wird das HBr beim Auftauen abgepumpt, so isoliert man 86% **1** (daneben 13% **3**). Unterläßt man das Abpumpen beim Auftauen, so erhält das offensichtlich kristallisierte Kondensat **1** die Chance zur [1,2]-Addition des HBr, und es entstehen 84% **3** (daneben 16% **1**), obwohl hierfür nur kurze Zeit zur Verfügung steht⁷⁾.

Die hier vorgestellten Gas-Festkörper-Reaktionen erweitern deren noch enge Palette auf Enamide und erstmals auf dipolare Gase sowie aliphatische Substitutionen. Die hohen Geschwindigkeiten und vollständigen Umsätze sprechen eher für Gasdiffusion in die vollständig zu durchdringenden Kristallgitter als für Oberflächenreaktionen zu gasdurchlässigen, immer dicker werdenden Deckschichten. Die Reaktionen sollten nach den gängigen Vorstellungen^{1,8)} an Störstellen einsetzen, jedoch darf durch sie die weitere Diffusion nicht beeinträchtigt werden. Wie bei den Bromadditionen an Chalcone⁹⁾ ist die Klärung dieser Fragen schwierig, jedoch bieten unsere Systeme wegen der Variabilität der Gase vielleicht bessere Erfolgsaussichten bei röntgenographischen Untersuchungstechniken. Sehr wichtig erscheint die Suche nach weiteren Beispielen, obwohl sie mangels mechanistisch-kristallographischer Leitlinie derzeit rein empirisch geschehen muß.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Experimentiertechnik und präparative Schichtchromatographie (DC): s. Lit.⁶⁾. — IR-Spektren: Beckman, Acculab 4. — NMR-Spektren: Bruker WP 80. — UV-Messungen, Massenspektren und Elementaranalysen: s. Lit.⁶⁾. — *N*-(2-Bromethyl)phthalimid (**10**) (97proz., Schmp. 81–84°C) wurde von Aldrich-Chemie bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. HCl und HBr wurden Stahlzylindern entnommen und in evakuierten Apparaturen gehandhabt. Die Entwicklung von HI wurde in evakuierten Zweikammerkollben (100 ml) durch Einwirkung überschüssiger konz. H₂SO₄ (mit 1% SO₃) auf KI erreicht. Kühlfalle: Höhe 26 cm, Innen-(Außen)-Rohrdurchmesser 1.5 (3.5) cm.

N-Vinylphthalimid (**1**): 5.0 g (19.1 mmol) 97proz. *N*-(2-Bromethyl)phthalimid (**10**) werden bei 10⁻³ Torr/Badtemp. 130–140°C im Verlauf von 2 h über in einem Quarzrohr auf 800°C geheizte Holzkohlestücke (Kantenlänge 0.5–2 cm, Füllhöhe 30 cm) geleitet. Das Pyrolysat wird in einer Kühlfalle bei 77 K gesammelt und unter Abpumpen des entstandenen HBr in eine Kühlfalle (77 K) aufgetaut. Die titrimetrische HBr-Ausbeute beträgt 87%. Man erhält 2.85 g (86%) **1** neben 0.63 g (13%) **3** (¹H-NMR-Analyse des kristallisierten Gemisches). **1** läßt sich durch präp. DC (400 g SiO₂, Benzol/Essigester 4:1) rein erhalten (nach Abdampfen aus Dichlormethan Schmp. 80°C), aus Ethanol umkristallisieren (Schmp. 86°C) und i. Vak. sublimieren (Badtemp. 80°C, Schmp. 86°C; Lit.²⁾ 86, 75, 82°C für drei Polymorphe von **1**). Die IR-Spektren der unterschiedlich erzeugten Kristalle von **1** zeigen keine Unterschiede der Bandenlagen.

N-(1-Bromethyl)phthalimid (**3**)

a) Wird beim wie oben durchgeführten Versuch vor dem Auftauen über ein Trockenrohr belüftet und das HBr nicht abgesaugt, so erhält man ein kristallisiertes Gemisch aus **1** und **3** mit 16 bzw. 84% Ausbeute. Die Umwandlung von **1** in **3** wird durch Evakuieren und Füllen mit HBr (1 bar) in weniger als 30 min bei 25°C vervollständigt. Nach Absaugen des HBr Schmp. 104°C.

b) 100 mg (0.58 mmol) zerriebene Kristalle von **1** (aus Dichlormethan oder Ethanol oder sublimiert) werden bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß mit 100 ml HBr-Gas (Ein-

strömen in einen evakuierten Rundkolben gegen ein Sicherheitsventil) behandelt. Schon nach 30 min Stehenlassen haben die Kristalle durchreagiert. Das HBr wird abgesaugt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse: < 5% 1-Gehalt, Spuren von 5 und 7 vermutlich durch Hydrolyse bei der $^1\text{H-NMR}$ -Probenbereitung.

c) Entsprechend wird 3 aus 100 mg (0.52 mmol) kristallisiertem 5 und 100 ml HBr in 30 min bei Raumtemp. spektroskopisch rein erhalten, nachdem HBr und das entstandene Wasser abgesaugt wurden. Schmp. 104°C.

d) 100 mg (0.58 mmol) 1 werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Man leitet 30 min gasförmiges HBr ein, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und bestimmt das Verhältnis 1/3 zu 16:84 mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

IR- und $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. Wegen hoher Hydrolyseempfindlichkeit der Kristalle in der Luft wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Tab. 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen 2–8. IR in KBr; UV in CH_2Cl_2 ; $^1\text{H-NMR}$: 80 MHz, in CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$: 20 MHz, in CDCl_3 ; MS: 70 eV

3:	IR: $\nu = 1780, 1725, 1710 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.7$ (4H); 6.36 (1H, q, $J = 6.8$ Hz); 2.36 (3H, d, $J = 6.8$ Hz)
2:	IR: $\nu = 1770, 1715, 1700 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.7$ (4H); 6.26 (1H, q, $J = 6.8$ Hz); 2.20 (3H, d, $J = 6.8$ Hz)
4:	IR: $\nu = 1770, 1720, 1705 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.7$ (4H); 6.59 (1H, q, $J = 7.1$ Hz); 2.41 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)
5:	IR: $\nu = 1780, 1725, 1715 \text{ cm}^{-1}$. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 285$ (sh), 292, 298 (sh) nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.7$ (4H); 5.61 (1H, q, $J = 6.2$ Hz); 1.73 (3H, d, $J = 6.2$ Hz). – MS: $m/z = 191$ (M^\oplus , 4%), 190 (35), 175 (30), 174 (100), 173 (10), 160 (9), 148 (19), 147 (27), 130 (25)
7:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.6$ (8H); 5.72 (2H, q, $J = 6.2$ Hz); 1.83 (6H, d, $J = 6.2$ Hz)
8a:	IR: $\nu = 1780, 1715, 1710 \text{ cm}^{-1}$. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 285$ (sh), 293, 300 (sh) nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.95\text{--}7.65$ (4H); 5.48 (1H, q, $J = 6.2$ Hz); 3.35 (3H, s); 1.80 (3H, d, $J = 6.2$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 168.0$ (2C); 134.3 (2C); 131.7 (2C); 123.5 (2C); 79.7; 56.2; 18.9. – MS: $m/z = 205$ (M^\oplus , 3%), 190 (38), 175 (36), 174 (100), 148 (9), 147 (27), 130 (41)
8b:	IR: $\nu = 1775, 1715, 1705 \text{ cm}^{-1}$. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 285$ (sh), 291, 298 (sh) nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.9\text{--}7.6$ (4H); 5.58 (1H, q, $J = 6.2$ Hz); 3.53 (2H, q, $J = 6.8$ Hz); 1.80 (3H, d, $J = 6.2$ Hz); 1.20 (3H, t, $J = 6.8$ Hz). – MS: $m/z = 204$ ($\text{M} - 15$, 7%), 190 (10), 176 (19), 175 (68), 174 (100), 160 (16), 148 (42), 147 (52), 130 (57)
8c:	IR: $\nu = 1775, 1715, 1705 \text{ cm}^{-1}$. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 285$ (sh), 292, 298 (sh) nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.95\text{--}7.6$ (4H); 5.65 (1H, q, $J = 6.2$ Hz); 3.66 (1H, hept, $J = 6.0$ Hz); 1.77 (3H, d, $J = 6.2$ Hz); 1.22 (3H, d, $J = 6.0$ Hz); 1.10 (3H, d, $J = 6.0$ Hz). – MS: $m/z = 218$ ($\text{M} - 15$, 2%), 190 (12), 176 (23), 175 (60), 174 (100), 160 (9), 148 (32), 147 (36), 130 (44)
8d:	IR: $\nu = 1810$ (sh), 1780, 1760, 1720 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 285$ (sh), 292, 300 (sh) nm. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.6$ (4H); 6.74 (1H, q, $J = 6.4$ Hz); 2.09 (3H, s); 1.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz). – MS: $m/z = 233$ (M^\oplus , 1%), 218 (1), 191 (42), 190 (58), 176 (17), 175 (23), 174 (100), 173 (20), 160 (6), 149 (36), 148 (59), 147 (55), 130 (63)
6:	IR: 1780, 1725, 1710 (sh) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.0\text{--}7.7$ (4H); 6.34 (1H, XBA, $J = 11.8$; 4.6 Hz); 4.89 (1H, BAX, $J = 11.8$; 10.6 Hz); 3.98 (1H, ABX, $J = 10.6$; 4.6 Hz)

N-(1-Chlorethyl)phthalimid (**2**): Wie bei **3** werden 100 mg (0.58 mmol) kristallisiertes **1** bzw. 100 mg (0.52 mmol) kristallisiertes **5** in 30 min praktisch quantitativ mit HCl-Gas umgesetzt. Schmp. 110°C (Lit.⁴) 110–111°C).

In die Lösung von 100 mg (0.58 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan leitet man 30 min einen kräftigen Strom von HCl. Man verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und bestimmt das 1/2-Verhältnis ¹H-NMR-spektroskopisch zu 25:75.

N-(1-Iodethyl)phthalimid (**4**): Wie bei **2** und **3** werden 100 mg (0.58 mg) **1** bzw. 100 mg (0.52 mmol) **5** mit trockenem HI (ca. 200 ml, 0.5 bar) in 2 h praktisch quantitativ umgesetzt. Schmp. 98–100°C. – IR- und ¹H-NMR: s. Tab. 1. – Wegen hoher Hydrolyseempfindlichkeit der Kristalle in der Luft wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

N-(1-Hydroxyethyl)phthalimid (**5**)

a) Bei der chromatographischen Reinigung von **1** wird das vorhandene **3** vollständig zu **5** hydrolysiert. Man eluiert 460 mg (13%) **5** und kristallisiert aus Tetrachlormethan um. Schmp. (nach Festkörperzerersetzung beim Aufheizen) 234–235°C (Phthalimid: Schmp.- und IR-Vergleich).

b) 500 mg des zerriebenen rohen Kristallgemischs aus **1** und **3** (86:13) in einer Porzellanschale sowie 100 ml Wasser in einer Kristallisier-Schale werden in einem Exsikkator evakuiert und 3 h stehengelassen. Danach werden die Kristalle im Hochvak. getrocknet. Im ¹H-NMR-Spektrum läßt sich nur **5** nachweisen (Ausb. 520 mg, 100%). – IR, UV, ¹H-NMR, MS: s. Tab. 1.

Mit reinem sublimiertem **1** ließ sich unter denselben Bedingungen keine Wasseraddition nachweisen.

c) 100 mg (0.39 mmol) **3** oder 100 mg (0.47 mmol) **2** werden auf einer Absaugfritte 2 h mit wassergesättigter Luft umströmt (Wasserstrahlpumpe). Die etwas feuchten Kristalle werden im Hochvak. getrocknet. Sie bestehen ausschließlich aus **5** (¹H-NMR-Analyse).

C₁₀H₉NO₃ (191.2) Ber. C 62.82 H 4.75 N 7.33 Gef. C 62.90 H 4.78 N 7.08

d) In wasserhaltigem Chloroform entstehen aus **3** bei kurzem Stehenlassen **5** und der Ether **7** ungefähr im Verhältnis 2:1.

e) 100 mg (0.39 mmol) **3** in einer Porzellanschale und 100 ml Wasser in einer Kristallisierschale werden in einem Exsikkator evakuiert und 3 h dort belassen. Die mit flüssigem HBr/H₂O benetzten Kristalle werden im Hochvak. getrocknet. Laut ¹H-NMR-Analyse sind **5** und **7** im Verhältnis von ca. 3:2 entstanden.

f) Die entsprechende Umsetzung des Chlorids **2** liefert **5** und **7** ungefähr im Verhältnis 1:1 (Produktkristalle mit flüssigem HCl/H₂O benetzt). Wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit konnte 1,1'-Bis(*N*-phthaloyl)diethylether (**7**) noch nicht völlig von **5** getrennt werden. ¹H-NMR: s. Tab. 1.

N-(1,2-Dibromethyl)phthalimid (**6**): 1.41 g (8.8 mmol) Brom werden in einem 100-ml-Kolben auf 77 K gekühlt. Man evakuiert, verbindet mit einem evakuierten 100-ml-Kolben, der 100 mg (0.58 mmol) zerriebenes **1** (sublimiert) enthält, und läßt das Brom auftauen. Nach Stehenlassen über Nacht werden überschüssige Bromdämpfe abgepumpt. Man erhält 190 mg (99%) kristallisiertes **6**, Schmp. 122°C (Lit.⁵) 124°C). – IR, ¹H-NMR: s. Tab. 1.

N-(1-Methoxyethyl)-(8a), *N*-(1-Ethoxyethyl)-(8b) und *N*-(1-Isopropoxyethyl)phthalimid (8c): 2.5 g **3** werden in 50 ml wasserfreiem Methanol oder Ethanol bzw. Isopropylalkohol gelöst. Man verdampft das Lösungsmittel i. Vak., löst den Rückstand in 100–200 ml Di-

chlormethan und schüttelt mit Wasser durch, um restliche Säure zu entfernen. Der Rückstand (2.0 g, 99% bzw. 2.1 g, 98% bzw. 2.2 g, 96%) ist nahezu reines Alkoxyderivat. Man kristallisiert **8a** aus Methanol (Schmp. 114 °C, Lit.⁵⁾ 113–113.5 °C), **8b** aus Ethanol (Schmp. 61 °C, Lit.⁹⁾ 63.5–64.5 °C) und **8c** aus Isopropylalkohol (Schmp. 64.5 °C, Lit.⁹⁾ 62 bis 63.5 °C). — IR, UV, NMR, MS: s. Tab. 1.

8a: C₁₁H₁₁NO₃ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 N 6.83 Gef. C 64.18 H 5.27 N 6.79

8b: C₁₂H₁₃NO₃ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.75 H 5.88 N 6.22

8c: C₁₃H₁₅NO₃ (233) Ber. C 66.93 H 6.48 N 6.01 Gef. C 66.62 H 6.31 N 6.40

N-(1-Acetoxyethyl)phthalimid (**8d**): 500 mg (1.97 mmol) **3** werden in 10 ml Eisessig gelöst. Das Lösungsmittel wird zusammen mit dem entstandenen HBr i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (450 mg, 98%) ist ¹H-NMR-spektroskopisch reines **8d**. Schmp. 107–108 °C (Aceton) (Lit.⁵⁾ 108.5–109.5 °C). — IR, UV, ¹H-NMR, MS: s. Tab. 1.

CAS-Registry-Nummern

1: 3485-84-5 / 2: 2017-95-0 / 3: 101981-11-7 / 4: 101981-12-8 / 5: 22158-95-8 / 6: 20622-86-0 / 7: 15059-10-6 / **8a**: 22156-23-6 / **8b**: 15059-11-7 / **8c**: 22156-26-9 / **8d**: 22156-21-4 / 10: 574-98-1

¹⁾ A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, S. 666ff., Wiley, New York, 1984; Y. Ohashi, Nippon Kessho Gakkaishi **24**, 43 (1982) [Chem. Abstr. **97**, 215086w (1982)]; J. M. Thomas, S. E. Morsi und J. P. Desvergne, Adv. Phys. Org. Chem. **15**, 63 (1977).

²⁾ M. Kerekes und J. Varga, Proc. Tihany Symp. Radiat. Chem. **4**, 631 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 74617v (1978)]; K. Murata, J. Polymer Sci. A-1 **5**, 2942 (1967); M. Kerekes, J. Varga und G. Hardy, Period. Polytech., Chem. Eng. **22**, 221 (1978) [Chem. Abstr. **90**, 104397j (1979)]; J. Menczel, J. Varga und G. Hardy, ebenda **22**, 231 (1978) [Chem. Abstr. **90**, 122129c (1979)]; J. Varga, M. Kerekes, G. Hardy, F. Cser und E. Takacs, Magy. Kem. Foly. **86**, 481 (1980) [Chem. Abstr. **94**, 66186n (1981)].

³⁾ Vorläufige Versuche zeigen, daß auch durch Sublimation gereinigtes (Schmp. 129 °C) *N*-Vinylsaccharin (**1** mit SO₂ anstelle einer der CO-Gruppen: H. Hettler, Adv. Heterocyc. Chem. **15**, 233 (1973)) gasförmiges HCl, HBr und Br₂ zu den bisher unbekanntenen Produkten analog **2**, **3** bzw. **6** addiert [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.2–7.7 (4H); 6.32 (1H, q, *J* = 6.9 Hz); 2.26 (3H, d, *J* = 6.9 Hz) sowie 8.2–7.7 (4H); 6.41 (1H, q, *J* = 7.0 Hz); 2.41 (3H, d, *J* = 7.0 Hz) bzw. 8.2–7.7 (4H); 6.19 (1H, XBA, *J* = 10.5; 4.8 Hz); 4.73 (1H, BAX, *J* = 11.6; 10.5 Hz); 4.03 (1H, ABX, *J* = 11.6; 4.8 Hz)].

⁴⁾ K. Kato, Kogyo Kagaku Zasshi **59**, 1006 (1956) [Chem. Abstr. **52**, 10002a (1958)].

⁵⁾ K. Kato und M. Yoshida, Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Hokoku **329**, 73 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 106159u (1969)].

⁶⁾ G. Kaupp, Chem. Ber. **118**, 4271 (1985).

⁷⁾ HBr: Schmp. –87 °C; Sdp. –67 °C.

⁸⁾ M. D. Cohen in G. M. J. Schmidt et al. Solid State Photochemistry, Monographs in Modern Chemistry **8**, 233ff., Hrsg. D. Ginsburg, Verlag Chemie, Weinheim, 1976; B. S. Green, D. Rabinovich, Z. Shakked, H. Hope und K. Swanson, Acta Cryst. Sect. B **37**, 1376 (1981).

⁹⁾ K. Kato, Kogyo Kagaku Zasshi **60**, 421 (1957) [Chem. Abstr. **53**, 9133f (1959)].