

ESR-Untersuchungen an Carbonsäureestern, 12¹⁾

Bildung von 9-Fluorenon-Radikalanionen durch Elektrolyse von sterisch gehinderten Biphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylestern

Ronald Edler und Jürgen Voß*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 2. Dezember 1988

Key Words: ESR, biphenyl-2-carbodithioates / 9-Fluorenones, sterical hindrance / Radical anions

Nach Elektroreduktion der *tert*-butylierten Biphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylester **1** und **2** in Dimethylformamid oder Acetonitril beobachteten wir neben den ESR-Spektren der entsprechenden Radikalanionen die Signale von Radikalanionen der 9-Fluorenone **4** und **5**. Ein Mechanismus für die Bildung der 9-Fluorenon-Ketyle wird vorgeschlagen.

Formation of 9-Fluorenone Radical Anions During Electroreduction of Sterically Hindered Methyl Biphenyl-2-dithiocarboxylates

ESR signals due to the radical anions of the 9-fluorenones **4** and **5** are observed besides the spectra of the radical anions of the *tert*-butylated methyl biphenyl-2-dithiocarboxylates **1** and **2** if the latter are electroreduced in dimethylformamide or acetonitrile. A mechanism for the observed reaction is suggested.

Vor kurzem berichteten wir über ungewöhnliche ESR-Signale²⁾ von sterisch gehinderten Dithiobenzoesäureestern. Biphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylester zeigen ein unterschiedliches Verhalten während der In-situ-Elektrolyse. Wie schon bei den Dithiobenzoesäure-methylestern konnten auch bei den Radikalanionen der Dithioester **1** und **2** Signale zweier Spezies beobachtet werden. Es gab jedoch einen signifikanten Unterschied. Während es sich im Fall der Dithiobenzoesäureester bei beiden Radikalen um schwefelhaltige Verbindungen mit nahezu gleichem *g*-Faktor von 2.0072 handelte, zeigten die beiden aus den Biphenyl-2-dithiocarbonsäureestern **1** und **2** gebildeten Spezies jeweils deutlich unterschiedliche *g*-Faktoren.

tersuchungen geschehen ist^{3,4)}. Eine teilweise Übertragung von Spindichte auf den benachbarten Phenylring, wie an ungehinderten Biphenyl-4-dithiocarbonsäure-methylestern beobachtet⁵⁾, wurde nicht gefunden.

Neben dem Signal des Dithioesters ist ein zu höherem Feld verschobenes Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 0.061 mT zu erkennen. Der *g*-Faktor dieser Verbindung von 2.0038 deutet an, daß es sich nicht mehr um eine Verbindung mit Thiocarbonylgruppe handelt. Einen *g*-Faktor dieser Größe zeigen zum Beispiel die Radikalanionen von Thiobenzoesäure-*S*-methylester⁶⁾, die durch Entschwefelung aus den Dithioestern entstehen könnten. Diese Reaktion kann jedoch ausgeschlossen werden, da sie unter den Bedingungen in der ESR-Meßzelle unwahrscheinlich ist und bisher auch nicht beobachtet wurde. Radikalanionen der Fluorenone, die bereits des öfteren ESR-spektroskopisch untersucht wurden⁷⁻¹¹⁾, haben ebenfalls *g*-Faktoren von etwa 2.0038. Ein aus dem Dithioester **1** entstandenes 9-Fluorenon sollte die Struktur **4** haben. Die in dieser Verbindung enthaltenen zwei Paare von äquivalenten Protonen sollten eigentlich Anlaß zu neun Linien im ESR-Spektrum geben.

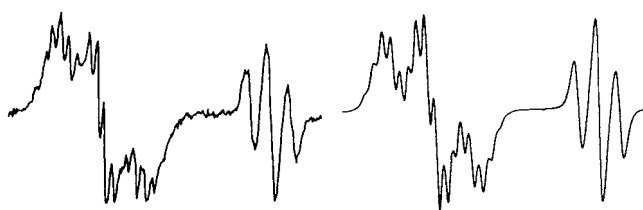
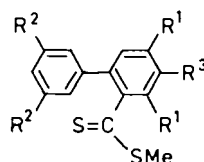


Abb. 1. ESR-Spektren von **1**^{•-} und **4**^{•-}, die man nach Elektroreduktion von **1** erhält; rechts: Simulation

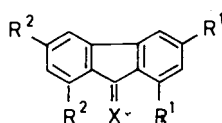
Abb. 1 zeigt die beiden ESR-Spektren, die nach Elektroreduktion des Dithioesters **1** beobachtet werden. Dem nur mäßig aufgelösten Spektrum des Dithioester-Radikalanions, zu erkennen an dem größeren *g*-Faktor von 2.0070, ist eine Kopplung von 0.10 mT für zwei äquivalente Protonen zu entnehmen, die typisch für eine Kopplung *meta*-ständiger Wasserstoffatome in Dithiobenzoesäureestern ist. Zusätzlich war eine kleine Kopplung von 0.02 mT für neun äquivalente Protonen zu erkennen, die wir der *tert*-Butylgruppe in *ortho*-Stellung zuschreiben, wie dies auch schon in früheren Un-



1: $R^1 = R^2 = tBu$, $R^3 = H$

2: $R^1 = tBu$, $R^2 = R^3 = H$

3: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = tBu$



4: $R^1 = R^2 = tBu$, $X = O$

5: $R^1 = tBu$, $R^2 = H$, $X = O$

6: $R^1 = R^2 = H$, $X = O$

7: $R^1 = R^2 = H$, $X = S$

In der Literatur^{7,12)} werden für die 2,7-Position in Dimethylformamid oder Acetonitril Kopplungen in der Größe von ≈ 0.0 mT und für die 4,5-Position von 0.064 mT angegeben. Dies stimmt sehr gut mit den von uns gefundenen Werten überein und erklärt, warum nur ein einfaches Triplett zu sehen ist.

Der Dithioester **2** zeigt ein zu **1** analoges Verhalten. In diesem Fall konnten aus dem Spektrum des Radikalanions wegen der schlechten Auflösung des Signals keine Kopplungen entnommen werden, wie in Abb. 2 zu sehen ist. Die für das 9-Fluorenol **5** gefundenen Protonen-Kopplungskonstanten entsprechen den Werten aus der Literatur¹²⁾. Da die Fluorenol-Radikalanionen eine deutlich größere Halbwertszeit als die Dithioester-Radikalanionen haben, konnten etwa 30 Minuten nach dem Ende der Elektrolyse die ESR-Spektren der reinen Fluorenole erhalten werden. Da bei der Synthese von **2** 1,3-Di-*tert*-butyl-9-fluorenol (**5**) als Nebenprodukt angefallen war, ließ sich durch die ESR-Messung dieser Verbindung (Abb. 2) und Vergleich mit dem aus **2** erhaltenen Spektrum endgültig beweisen, daß bei der Elektrolyse der Dithioester **1** und **2** 9-Fluorenole entstehen (vgl. Tab. 1).

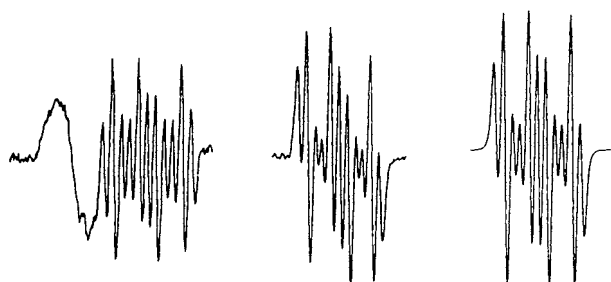


Abb. 2. ESR-Spektren nach Elektroreduktion von **2** (links) und **5** (Mitte) sowie Simulation ($5^{\cdot-}$, rechts)

Tab. 1. Protonen-Kopplungskonstanten [mT] der 9-Fluorenol-Ketylen und -Thiokeylen $4^{\cdot-}$ – $7^{\cdot-}$

	$a_{1,8}^H$	$a_{2,7}^H$	$a_{3,6}^H$	$a_{4,5}^H$	g-Faktor
$4^{\cdot-}$	-	0.0	-	0.061	2.00389
$5^{\cdot-}$	0.170	0.0	0.286	0.061	2.00389
$6^{\cdot-}$	0.189	0.0	0.300	0.064	2.00382
$7^{\cdot-}$	0.225	0.040	0.270	0.060	2.00827

Anders als **1** und **2** verhält sich dagegen der Dithioester **3**. Es konnte in diesem Fall nur das Signal des Dithioester-Radikalanions nachgewiesen werden (Abb. 3). Die großen *ortho*- und *para*-Kopplungen von 0.30 und 0.36 mT erzeugen wegen der schlechten Auflösung ein breites Triplett. Dieses ist weiter durch eine kleine Kopplung aufgespalten, die von γ -ständigen Protonen der *tert*-Butylgruppe verursacht wird.

Diese Ergebnisse legen nahe, daß die besondere sterische Hinderung im Falle von **1** und **2** für die Bildung der 9-Fluorenol-Radikalanionen verantwortlich ist. Wir nehmen an, daß sie entsprechend der in Schema 1 angegebenen

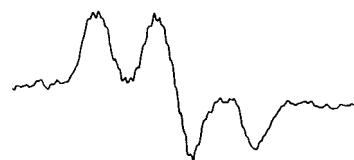
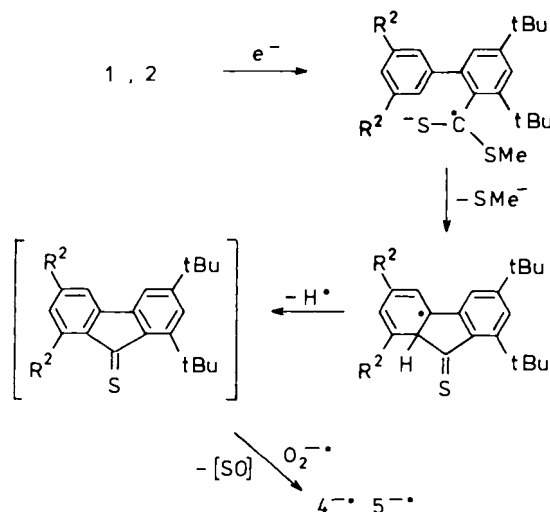


Abb. 3. Experimentelles ESR-Spektrum von $3^{\cdot-}$

Reaktionsfolge abläuft. Das intermediäre Auftreten von Cyclohexadienyl-Radikalen ähnlicher Struktur während der reduktiven Cyclisierung von *ortho*-Chlorbenzaniliden zu Phenanthridonen wurde auch schon von Grimshaw et al.^{13,14)} postuliert. Diese Cyclisierung scheint jedoch bei den Biphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylestern nur unter dem sterischen Einfluß einer raumerfüllenden *tert*-Butylgruppe in *ortho*-Position möglich zu sein. Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem Cyclohexadienyl-Radikal führt zum 9-Thiofluorenol. Diese äußerst reaktive Verbindung^{10,15–19)} wird dann zum 9-Fluorenol-Radikalanion oxidiert. Intramolekulare Cyclisierungen zu Fluorenolen auf elektrochemischem Weg sind in der Literatur²⁰⁾ erwähnt; jedoch waren die Edukte Benzophenoncarbonsäuren, und die Reaktionen erfolgten an der Anode.

Schema 1



Bei ESR-Untersuchungen am 9-Thiofluorenol-Radikalanion, vor allem in Dimethylformamid, wird zwar von Zersetzung der Substanz gesprochen¹⁰⁾, jedoch das Auftreten von 9-Fluorenol-Ketylen bisher nicht erwähnt. Während der ESR-Messung wurde von uns in keinem Fall das Auftreten eines 9-Thiofluorenol-Radikalanions beobachtet, obgleich diese Verbindung nach Schema 1 als Zwischenprodukt entstehen sollte. Nach einer bekannten Vorschrift¹⁶⁾ hergestelltes 9-Thiofluorenol (**7**) wurde in der Meßzelle sofort zu 9-Fluorenol (**6**) oxidiert, dessen Radikalanion dann beobachtet wurde. Erst als das Spülen der Meßzelle mit Argon auf 30 Minuten verlängert und das 9-Thiofluorenol im Argongegenstrom in die Meßzelle gebracht wurde, konnte ein Spektrum des 9-Thiofluorenol-Radikalanions erhalten werden (Abb. 4, Tab. 1), in guter Übereinstimmung

mit der Literatur¹⁰⁾, doch ließ sich auch so die Bildung des 9-Fluorenon-Radikalanions nach längerer Meßzeit nicht mehr unterdrücken (Abb. 4).

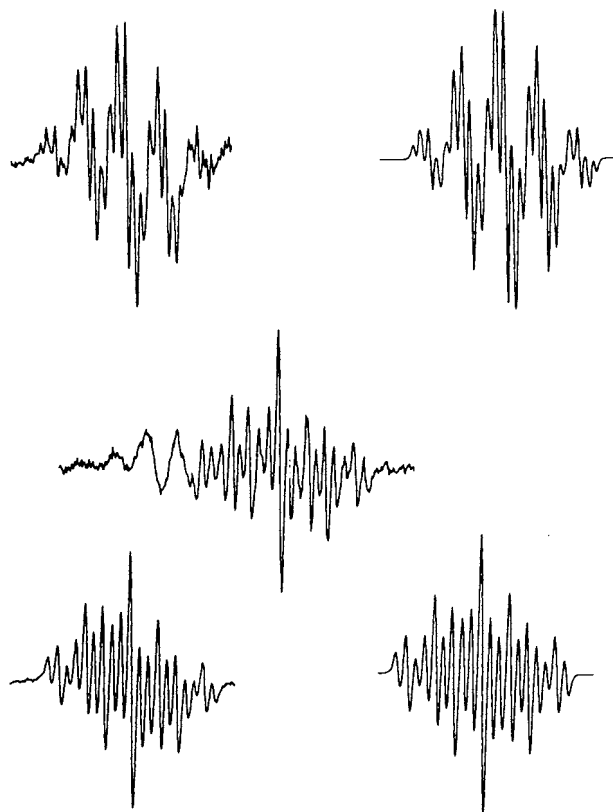


Abb. 4. Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum von 7⁻ (oben), nach längerer Meßzeit (Mitte) sowie von 6⁻ (unten, mit Simulation)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren⁵⁾: Perkin-Elmer 297 und 399. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 270 und WM 400, Tetramethylsilan als interner Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker 420 s mit Kernresonanz-Feldstärke- und Mikrowellenfrequenz-Meßgerät. — Erzeugung der Radikalanionen: wie früher von uns beschrieben^{2,21)}.

2-Brom-3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl: Eine Lösung von 1.53 g (4.0 mmol) 3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl²²⁾ in 25 ml Dichlormethan wurde mit 1.6 g (10.0 mmol) Brom versetzt. Es wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt und dann ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Überschüssiges Brom wurde durch Waschen mit verd. Natronlauge entfernt. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und danach das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Petrolether (60–70°C) umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 165–173°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, 9H), 1.38 (s, 18H), 1.60 (s, 9H), 7.20 (s, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.52 (s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.4, 31.4, 31.6, 34.8, 35.0, 37.5, 37.7, 120.6, 124.3, 126.5, 142.9, 145.9, 147.6, 149.2, 149.8. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 460 (1.0), 459 (4.5), 458 (14.5), 456 (14.4), 443 (31), 441 (35.1).

2-Brom-3,5-di-tert-butylbiphenyl: Zu 30 g (0.106 mol) 1-Amino-2-brom-3,5-di-tert-butylbenzol²³⁾ in 250 ml Benzol wurden 12.4 g (0.106 mol) Isoamylnitrit getropft. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß gekocht, das Benzol danach i. Vak. abdestilliert und das schwarzbraune Rohprodukt über eine Kieselsäule mit Petrolether (60–70°C) als Laufmittel gereinigt. Zunächst wurde 1-Brom-2,4-di-tert-butylbenzol (15%) isoliert. Als zweite farblose Fraktion erhielt man 2-Brom-3,5-di-tert-butylbiphenyl, Ausb. 9.0 g (25%) farblose Kristalle (Petrolether 60–70°C), Schmp. 86.5–87°C. — IR (KBr): 3050 cm⁻¹, 2950, 1600, 1580, 1560, 1470, 1395, 1360, 1240, 750, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (s, 9H), 1.58 (s, 9H), 7.15 (d, 1H), 7.32 (m, 5H), 7.5 (d, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.4, 31.4, 34.8, 37.7, 120.2, 124.3, 126.3, 127.7, 129.7, 144.0, 145.1, 147.7, 149.2. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 347 (3.5), 346 (46.0), 344 (47.6), 331 (100), 329 (98.4), 178 (13.2).

C₂₀H₂₅Br (345.3) Ber. C 69.56 H 7.30 Br 23.14
Gef. C 69.46 H 7.30 Br 23.13

2-Brom-4-tert-butylbiphenyl: Synthese wie vorstehende Verbindung aus 1-Amino-2-brom-4-tert-butylbenzol²⁴⁾. Ausb. 37% farblose Kristalle, Schmp. 47–48°C (Petrolether 60–70°C). — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2960, 1600, 1540, 1480, 1440, 1380, 1360, 1260, 730, 695. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9H), 7.20 (d, 1H), 7.28–7.48 (m, 6H), 7.65 (s, 1H). — ¹³C-NMR: δ = 31.2, 34.5, 122.4, 124.4, 127.3, 127.8, 129.4, 130.1, 130.8, 139.6, 141.0, 152.0. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 291 (9), 290 (47.8), 288 (46.3), 275 (100), 273 (98.8), 194 (30.2).

C₁₆H₁₇Br (289.3) Ber. C 66.45 H 5.92 Br 27.63
Gef. C 66.36 H 5.92 Br 27.62

3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylester (1): Eine Lösung von 1.3 g (2.8 mmol) 2-Brom-3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl in 20 ml absol. Diethylether wurde tropfenweise mit 4 ml (6 mmol) *n*-Butyllithium (1.5 N in Hexan) versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und der Ansatz dann im Stickstoffstrom in einen Tropftrichter dekantiert. Die Aryllithiumverbindung wurde bei –15°C innerhalb von 15 min zu 10 ml Kohlenstoffdisulfid getropft. Es wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Zum Reaktionsansatz gaben wir das gleiche Volumen Eis und einen leichten Überschuß Iodmethan. Es wurde 1 h heftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Das braune, ölige Rohprodukt konnte über eine Kieselsäule mit Petrolether (60–70°C) als Laufmittel gereinigt werden. Ausb. 0.50 g (38%) orange Kristalle, Schmp. 146–147°C. — IR (KBr): 2950 cm⁻¹, 1600, 1475, 1360, 1240, 1040, 715. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18H), 1.35 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.34 (s, 3H), 7.12 (d, 2H), 7.20 (d, 1H), 7.25 (dd, 1H), 7.58 (d, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8, 31.4, 33.1, 34.9, 35.0, 38.1, 119.7, 124.2, 125.0, 125.3, 140.8, 140.9, 142.3, 145.1, 148.8, 150.3, 237.3 (C=S). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 469 (1.7), 468 (4.4), 422 (14.8), 421 (48.0), 365 (17).

C₃₀H₄₄S₂ (468.8) Ber. C 76.86 H 9.46 S 13.68
Gef. C 76.93 H 9.37 S 13.49

3,5-Di-tert-butylbiphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylester (2): Synthese wie 1 aus 3.0 g (8.7 mmol) 2-Brom-3,5-di-tert-butylbiphenyl. Ausb. 0.62 g (20%) zähes, oranges Öl. — IR (Film): 3025 cm⁻¹, 2960, 1590, 1470, 1395, 1360, 1245, 1050, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 2.36 (s, 3H), 7.09 (d, 1H), 7.15–7.30 (m, 5H), 7.58 (d, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8, 31.3, 33.1, 34.8, 38.1, 124.4, 125.5, 126.4, 126.8, 130.2, 139.6, 142.2, 145.2, 150.4, 236.8 (C=S). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 358 (1.6), 356 (18.2), 310 (22.5), 309 (100.0).

4-tert-Butylbiphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylester (3): Synthese wie **1** aus 3.0 g (10.4 mmol) 2-Brom-4-tert-butylbiphenyl. Ausb. 1.45 g (46%) oranger Feststoff, Schmp. 98.5–99.5°C. – IR (KBr): 2960 cm⁻¹, 1480, 1220, 1080, 700. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (s, 9H), 2.52 (s, 3H), 7.20–7.50 (m, 8H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.6, 31.2, 34.5, 124.8, 126.7, 126.8, 127.8, 129.0, 130.3, 135.9, 140.6, 146.6, 150.0, 233.7 (C=S). – MS (70 eV): m/z (%) = 301 (9.9), 300 (29.7), 253 (75.3), 208 (12.9), 207 (12.0), 187 (12.0).

C₁₈H₂₀S₂ (300.5) Ber. C 71.95 H 6.71 S 21.34

Gef. C 72.07 H 6.82 S 21.36

1,3-Di-tert-butyl-9-fluorenol (5): Synthese wie **2**. Die Abtrennung dieses Produktes gelang bei der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C) als Laufmittel. Als Ausgangsverbindung wurden 3.0 g (8.7 mmol) 2-Brom-3,5-di-tert-butylbiphenyl eingesetzt. Ausb. 0.10 g (4%) leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 175–176°C. – IR (KBr): 2960 cm⁻¹, 1705, 1620, 1600, 1460, 1360, 690. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 7.25–7.60 (m, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.6, 31.1, 35.6, 35.9, 115.5, 119.1, 123.8, 124.2, 128.7, 133.9, 143.7, 147.1, 152.8, 158.8, 193.8 (C=O).

CAS-Registry-Nummern

1: 119337-37-0 / **1⁻:** 119337-42-7 / **2:** 119337-38-1 / **2⁻:** 119337-44-9 / **3:** 119337-39-2 / **3⁻:** 119337-43-8 / **4⁻:** 119366-28-8 / **5:** 119337-40-5 / **5⁻:** 119337-41-6 / **6⁻:** 3101-67-5 / **7⁻:** 34493-34-0 / 2,3,5-Br(tBu)₂C₆H₂C₆H₃(tBu)₂-3,5: 119337-36-9 / 2,3,5-Br(tBu)₂C₆H₂Ph: 117828-84-9 / 1,2,3,5-H₂NBr(tBu)₂C₆H₂: 63316-20-1 / 2,4-Br(tBu)C₆H₃Ph: 70729-01-0 / 1,2,4-H₂NBr(tBu)C₆H₃: 103273-01-4 / 2,3,5-Li(tBu)₂C₆H₂C₆H₃(tBu)₂-3,5: 119366-27-7 / 3,5-

(tBu)C₆H₃C₆H₃(tBu)₂-3,5: 31590-68-8 / 1,2,4-Br(tBu)₂C₆H₃: 80438-66-0

- ¹¹ Mitteilung: A. Sawluk, J. Voss, *Angew. Chem.*, im Druck.
- ² R. Edler, J. Voß, *Chem. Ber.* **122** (1989) 187.
- ³ C.-P. Klages, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg, 1975.
- ⁴ C.-P. Klages, W.-D. Malmberg, J. Voß, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 160; (*M*) 2072.
- ⁵ R. Edler, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1988.
- ⁶ U. Debacher, W. Schmäser, J. Voß, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 74; (*M*) 876.
- ⁷ P. B. Ayscough, R. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5412.
- ⁸ R. S. Davidson, P. F. Lambeth, F. A. Younis, R. Wilson, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2203.
- ⁹ R. Dehl, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1793.
- ¹⁰ L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti, G. Placucci, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 162.
- ¹¹ S. W. Mao, K. Nakamura, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5341.
- ¹² T. Takeshita, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6421.
- ¹³ J. Grimshaw, R. Hamilton, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 229.
- ¹⁴ J. Grimshaw, R. J. Haslett, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 2448.
- ¹⁵ A. Alberti, F. P. Colonna, M. Guerra, B. F. Bonini, G. Mazzanti, Z. Dinya, G. F. Pedulli, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) 47.
- ¹⁶ E. Campaigne, W. B. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 769.
- ¹⁷ R. Huisgen, Li Xiangya, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4185.
- ¹⁸ W. Ried, H. Klug, *Chem. Ber.* **94** (1961) 368.
- ¹⁹ A. Schönberg, K. H. Brosowski, E. Singer, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1910.
- ²⁰ P. B. Bunyan, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1962**, 324, 2771.
- ²¹ J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.
- ²² G. Häfelinger, M. Beyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2012.
- ²³ A. J. de Koning, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **96** (1977) 149.
- ²⁴ M. H. Klouwen, H. Boelens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **79**, (1960) 1022.

[337/88]