

EPR-UNTERSUCHUNGEN AN RADIKALANIONEN SUBSTITUIERTER OXALSÄUREAMIDE

J. VOSS

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Received in Germany 24 December 1971; Received in the UK for publication 14 January 1972)

Zusammenfassung—Eine Reihe verschiedener N-substituierter Oxamide und Oxamidsäureester werden durch *interne Elektrolyse* zu Radikalanionen (“Aminosemidionen”) reduziert, deren Struktur insbesondere an Hand der EPR-spektroskopischen Kopplungskonstanten diskutiert wird. Für die beobachteten *g*-Wert-Verschiebungen wird eine Deutung vorgeschlagen.

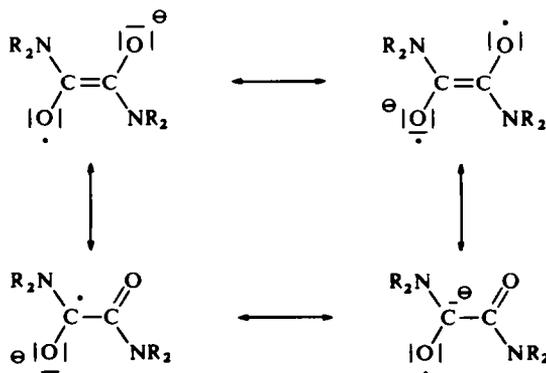
Abstract—A series of various N-substituted oxamides and ethyloxamates is reduced by *internal electrolysis* to the corresponding radical anions (“aminosemidiones”). The structure of the latter is discussed especially with regard to the EPR-spectroscopic coupling constants.—An explanation is suggested for the observed *g*-value shifts.

EINLEITUNG

WÄHREND THIOAMIDE auch ohne elektronenanziehende Gruppen relativ beständige Radikalanionen bilden,¹ konnten in der Amidreihe bisher nur Verbindungen mit zusätzlichen anionenstabilisierenden Resten, z.B. Derivate der 4-Nitrobenzoesäure² sowie der Benzol-³⁻⁷ und Naphthalin-^{3,8} di- und -tetracarbonsäuren EPR-spektroskopisch untersucht werden. Über Radikalanionen von Amiden der Benzoesäure ist zwar in der Literatur berichtet worden,⁶ jedoch ohne dass die erhaltenen EPR-Spektren näher charakterisiert wurden.

Wie wir feststellten, ergeben *Oxalsäureamide* bestimmten Substitutionstyps Radikalanionen (“Diaminosemidione”)—siehe Schema 1—, deren EPR-Spektren Aussagen über die Struktur dieser Spezies erlauben.

Das α -Dicarbonylsystem der Oxalsäurederivate lässt eine Einelektronenreduktion offenbar leichter zu als die Carbonylfunktion der einfachen Amide, was wegen der



SCHEMA 1. Elektronendelokalisierung im Oxalsäureamid-Radikalanion

Elektronendelokalisierung (Schema 1) und der damit verbundenen Resonanzstabilisierung in den eingeebneten Radikalanionen verständlich ist. Dies war schon in der Oxalesterreihe aufgefallen⁹ und ist noch wesentlich deutlicher ausgeprägt bei den Dithiooxamiden, über die demnächst gesondert berichtet wird.

Unvollständig substituierte Oxamide

Abbildung 1 zeigt die EPR-Spektren der Radikalanionen von *N,N'*-Diisopropyl-oxamid (3) und *N,N'*-Di-*tert*-butyloxamid (4), wie sie nach *in-situ*-Elektrolyse bei Raumtemperatur in DMF erhalten werden. Die Interpretation der Spektren ist

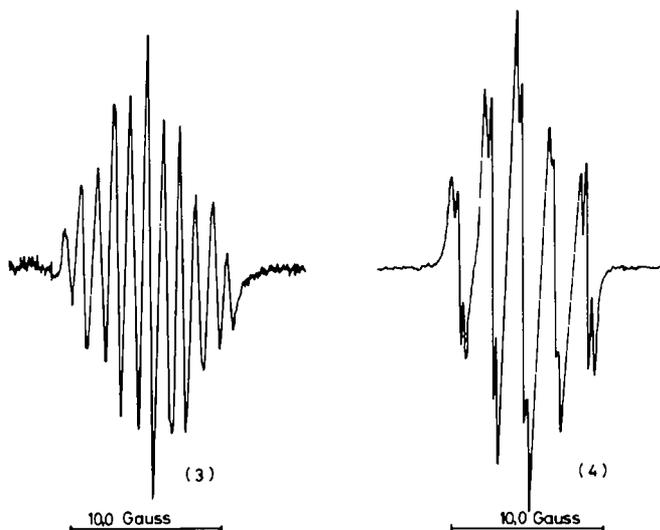
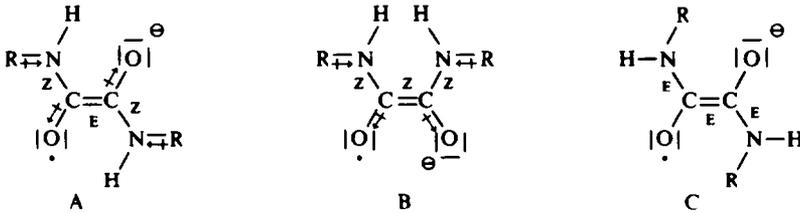


Abb 1. EPR-Spektren der Radikalanionen von *N,N'*-Diisopropyl-oxamid (3) und *N,N'*-Di-*tert*-butyloxamid (4)

einfach. Man beobachtet Spinkopplung mit jeweils zwei äquivalenten ¹⁴N-Kernen und zwei Protonen, die bei 3 auf Grund zufälliger Entartung ($a^N \approx 2a^H$, vgl. Tab. 1) zu einem Spektrum von 11 Linien mit relativen Intensitäten im Verhältnis 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 und bei 4 zu einem Quintett (1:2:3:2:1) von Triplets (1:2:1) führt. Ebenso einfach sind die Quintetts bei 1 und 2 sowie die sechs Linien bei 5 im Sinne der in Tabelle 1 angegebenen Kopplungen zu deuten. Stets liegt nur jeweils eine Spezies, kein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren, vor. Wir nehmen an, dass es sich um die *Z/E/Z*-Form A handelt, da diese wegen der Kompensation der Bindungs-

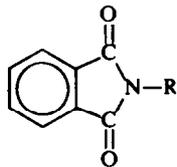
TABELLE 1. EPR-PARAMETER VON OXAMID-RADIKALANIONEN MIT NH-GRUPPEN

Verbindung	Nr.	Kopplungskonstanten [Gauss]	<i>g</i> -Wert
CH ₃ NH—CO—CO—NHCH ₃	1	$a^N = 2.2$ (2N)	2.0037
C ₂ H ₅ NH—CO—CO—NHC ₂ H ₅	2	$a^N = 2.1$ (2N)	2.0039
(CH ₃) ₂ CHNH—CO—CO—NHCH(CH ₃) ₂	3	$a^N = 2.15$ (2N), $a^H = 1.08$ (2H)	2.0037
(CH ₃) ₂ CNH—CO—CO—NHC(CH ₃) ₃	4	$a^N = 2.16$ (2N), $a^H = 0.68$ (2H)	2.0041
C ₂ H ₅ O—CO—CO—NH ₂	5	$a^N = 2.78$ (1N), $a^H = 0.54$ (1H)	2.0051



dipolmomente gegenüber einer *cis*-Form B und wegen der geringeren sterischen Behinderung gegenüber der E/E/E-Form C (die β -ständige CO-Gruppe in C kommt dem Rest R näher als die α -ständige in A!) energetisch begünstigt ist. Die sterischen Verhältnisse sind ähnlich wie bei den neutralen Verbindungen, wo es zusätzliche experimentelle Hinweise gibt: Oxamid (R = H) weist nach Röntgenstruktur-¹⁰ und IR-Untersuchungen¹¹ die ebene *trans*-Konfiguration auf. Auch bei N,N'-disubstituierten Oxamiden wurde aus dem Auftreten nur einer CO-Valenzschwingung, das auch wir für eine grosse Reihe von Derivaten bestätigen konnten (vgl. Tab. 2), auf das Vorliegen der *trans*-Form geschlossen.¹² Eine direkte Entscheidung über die Orientierung der Reste R (gemäss A oder C) kann aber nicht getroffen werden, da man jeweils nur eine NH-Valenzschwingung und einen Satz von NMR-Signalen beobachtet (vgl. Tab. 2), so dass keine Zuordnung möglich ist.

Die Beträge der ¹⁴N-Kopplungskonstanten bewegen sich in dem Bereich, der auch bei anderen Amidien gefunden wurde (vgl. z.B. Schema 2). Eine Ermittlung



R =	H	Me	Et	n-Bu
a^N	2.40	2.62	2.55	2.55
a_R^H	0.41	0.91	0.57	0.57

SCHEMA 2. Kopplungskonstanten [Gauss] in Radikalanionen verschiedener Phthalimide.^{4,5}

genauer, absoluter Beträge der Spinpopulationen ist schwierig, da allgemeingültige, der McConnell-Gleichung entsprechende Proportionalitätsbeziehungen zwischen der Spindichte am Stickstoff, ρ_N , und der Kopplungskonstanten a^N nicht existieren.^{5,13,14} Unabhängige MO-Rechnungen haben wir nicht durchgeführt, da nur schwierig realistische Modelle für das an Heteroatomen reiche und entscheidend auch von σ -Bindungen geprägte Oxamidssystem zu erhalten sind. So ist z.B. bei den Phthal-⁵ und Naphthalimid-Radikalanionen⁸ für die funktionelle Gruppe nur eine sehr bescheidene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt worden.

Es kann jedoch abgeschätzt werden, dass ein erheblicher Teil der Gesamtspindichte an den "blinden" C- und O-Atomen des zentralen Molekülgerüsts lokalisiert sein muss. Unter Annahme eines K_N^N -Faktors von etwa 20 Gauss (für Nitrile ist $K_N^N = 18.9$ Gauss vorgeschlagen worden¹³) erhält man nach $\rho_N = a^N/K_N^N$ Spinpopulationen an den N-Atomen in der Grössenordnung von 0.1. Dieser nicht zu vernachlässigende Betrag kann durch Beteiligung der Grenzformeln D/E am Bindungssystem

TABELLE 2. ÜBERSICHT ÜBER DARSTELLUNG UND IR- SOWIE NMR-SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN OXAMIDE

R ¹	R ¹ R ² N—CO—CO—NR ³ R ⁴			Nr	Ausbeute [% d.Th.]	Fp. (Kp.) (Lösgm.) ^a	Literatur- angabe	IR-Banden [cm ⁻¹]			NMR-Signale ^d		Lösg- mittel	Lit.
	R ²	R ³	R ⁴					ν_{NH} ^b	ν_{CO} ^c	α -CH	β -, γ -CH	NH ^e		
Me	H	H	H		88	229–30° (A.)	227–29°	3404 ^f 3510 ^f	1656	7·30 d		1·33 1·96 2·22	DMSO	19
Me	Me	H	H		87	101–3° (Bzl.)	104°	3402 3528	1648 1697	7·01 7·16		2·10 2·30	DMSO	20
Me	H	Me	H	1	61	202° (W.)	209–10°	3417	1663	7·11 d		2·38	CDCl ₃	21
Et	H	Et	H	2	70	178–81° (A.)	175°	3406	1656	6·60 m	8·80 t	2·00	CDCl ₃	22
CH ₂ =CH—CH ₂	H	CH ₂ =CH—CH ₂	H		68	157–58·5° (A.)	155–56°	3406	1653	6·01 t	4·36 t	1·98	CDCl ₃	23
Bz	H	Bz	H		85	221–24° (HOAc)	216°	3403	1661		unlöslich			24
i-Pr	H	i-Pr	H	3	80	194–97° (A.)	212° ^g	3393	1658	5·90 m	8·78 d	2·46	CDCl ₃	25
c-C ₄ H ₇	H	c-C ₄ H ₇	H	9	56	222–24° (A.)	—	3420 3394	1658	5·60 m	7·90 m	2·31	CDCl ₃	—
c-C ₆ H ₁₁	H	c-C ₆ H ₁₁	H		60	272° (Bzl.)	273°	3386 ^f	1653		unlöslich			26
t-Bu	H	t-Bu	H	4	37	174–76° (A.)	176°	3383	1666		8·60	2·60	CDCl ₃	27

Me	Me Me	H	85	(70°/0.2 Torr)	(139°/22)	3419	1645 1670	6.74 7.02 7.16d	1.88	CDCl ₃	20	
Me	Me Me	Me 6	47	78–80° (PAe.)	80°	—	1650 1660	7.26 7.23	—	CDCl ₃ + Bzl.	20	
Me	Ph Me	Ph	67	112–13° (A.)	111–11.5°	—	1650 1665	6.64 6.74 7.04	2.55 2.67 m 3.08 m	—	DMSO	28
EtO—CO—CO—NH ₂		5	75	114–15° (A.)	114–15°	3534 3414	1690 1738	5.58 q	8.58 t	3.03 3.40	CDCl ₃	29
EtO—CO—CO—NMe ₂		7	83	(84°/0.3 Torr)	(129.5°/18)	—	—	5.70 q 7.06 7.13	8.75 t	—	flüssig	20
N≡C—CO—NMe ₂			67	(120°/20 Torr)	(202–3°/760)	—	1684	6.76 6.97	—	—	CDCl ₃	30

^a Zum Umkristallisieren verwendetes Lösungsmittel: A = Äthanol, Bzl = Benzol, W = Wasser

^b gemessen in 10⁻⁴-molarer Lösung in CCl₄

^c gemessen an KBr-Presslingen oder als Film,

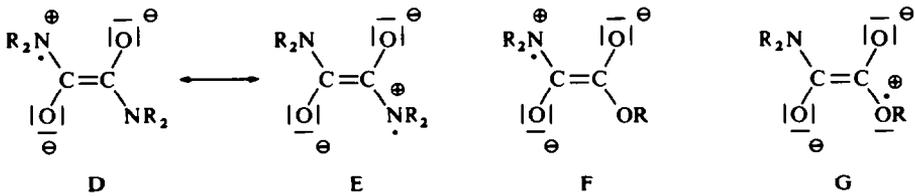
^d chemische Verschiebungen τ in ppm, bezogen auf TMS ($\tau = 10.00$ ppm) als Standard: d, t, q, m: durch Kopplung entstandene Dubletts, Triplets, Quadrupletts und Multipletts,

^e die NH-Signale sowie die durch Kopplung mit den NH-Protonen verursachten Aufspaltungen der CH-Signale verschwinden beim Austausch mit D₂O,

^f CDCl₃ statt CCl₄ als Lösungsmittel,

^g den Lit.-Fp. 212° konnten wir nicht reproduzieren; unser Präparat war aber nach IR- und NMR-Spektrum sowie Elementaranalyse (C₈H₁₆N₂O₂, MG = 172.2; Ber. C, 55.79; H, 9.36; N, 16.26; gef. C, 55.95; H, 9.32; N, 16.28%) einheitlich und eindeutig charakterisiert.

symbolisiert werden. Im Radikalanion des Oxamidesters **5** ist die ^{14}N -Kopplungskonstante signifikant höher als bei den Oxalsäurediamiden. Dies führen wir darauf zurück, dass wegen der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Sauerstoff die Elektronenverteilung **F** gegenüber **G** begünstigt ist und sich



auf die Amidhälfte von **5** mehr Spindichte konzentriert als auf eine der symmetrischen Amidhälften in den Diamid-Radikalanionen.

Die Spektren der Methyl- und Äthyl-derivate **1** und **2** sind sehr intensitätsschwach und deshalb nicht genügend aufgelöst, um ausser den Stickstoffquintetts noch weitere Hyperfeinstrukturen erkennen zu lassen.

Von einer grösseren Zahl anderer Oxamide (vgl. Tab. 2) waren bei Raumtemperatur überhaupt keine Radikalanionen nachweisbar. Bei der Elektrolyse von N,N -Dimethyl-, $\text{N,N}'$ -Dicyclobutyl-, $\text{N,N}'$ -Diphenyl- und $\text{N,N,N}'$ -Trimethyloxamid beobachteten wir zwar jeweils zwei sehr schwache EPR-Linien im Abstand von etwa 5 Gauss, können diese aber nicht bestimmten Spezies zuordnen.

Vollständig substituierte Oxamide

Oxalsäureäthylester-dimethylamid **6** und Tetramethyloxamid **7** ergaben wie **1–5** bei elektrolytischer Reduktion Radikalanionen, deren EPR-Spektren (vgl. Abb. 2) schwieriger zu analysieren sind.

Die ungerade Zahl von neun Hyperfeinstrukturlinien im Spektrum von **6** kann nur auf einen geradzahigen Satz von Protonen zurückgeführt werden. Die Kopplungs-

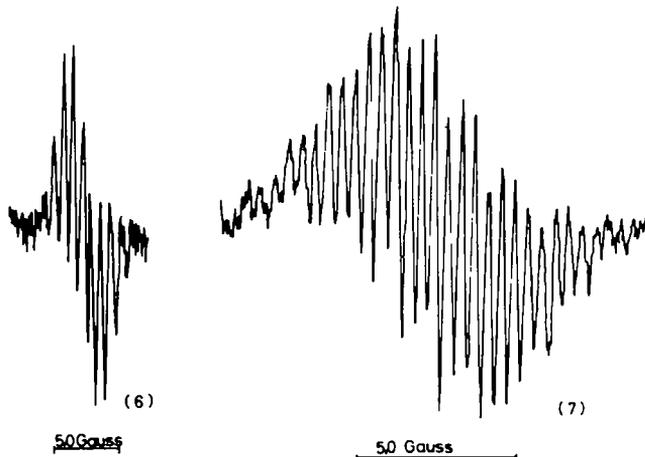
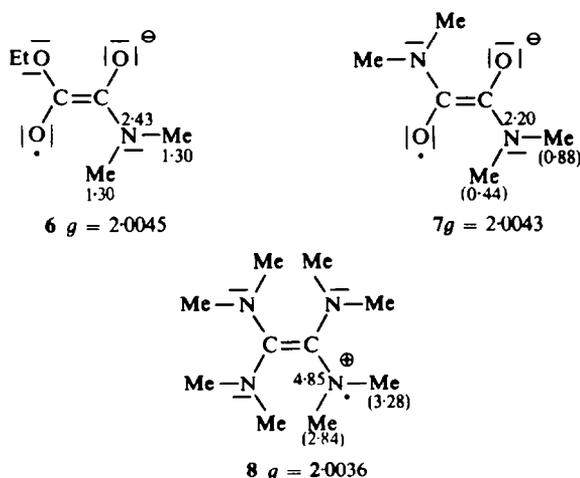


ABB 2. EPR-Spektren der Radikalanionen von Oxalsäureäthylesterdimethylamid (**6**) und Tetramethyloxamid (**7**)

konstanten der sechs Methylprotonen müssen also innerhalb der Linienbreite die allerdings mit 0.3 Gauss relativ hoch ist, gleich sein. Damit ergibt sich mit $a^N \approx 2a_{Me}^H$ ein theoretisches Intensitätsverhältnis der HFS-Komponenten von 1:6:16:26:31:32:31:26:16:6:1, das mit dem gefundenen, 6:16:28:31:31:31:26:16:6 (Durchschnitts-Peakhöhen aus mehreren Spektren), befriedigend übereinstimmt; die schwachen äusseren Linien gehen im Rauschen unter. Die 29 beobachtete Komponenten im Spektrum von 7 ordnen wir Kopplungen mit zwei Sätzen von je sechs Protonen sowie zwei ^{14}N -Kernen, $a^N:a_1^H:a_2^H \approx 5:2:1$, zu. Von den dann zu erwartenden 39 Linien sind die fünf äusseren auf beiden Flügeln des Spektrums zu schwach, um nachgewiesen werden zu können, da sie weniger als 5% der Intensität der zentralen Linie aufweisen würden.

In Schema 3 sind die gemessenen Kopplungskonstanten angegeben. Im EPR-Spektrum von 7 kommt also die Anisochronie der *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen schon bei Raumtemperatur deutlich zum Ausdruck.



SCHEMA 3. Kopplungskonstanten [Gauss] und g -Werte der Radikalanionen von Oxalsäure-äthylester-dimethylamid 6. Tetramethyloxamid 7 und Tetrakis [dimethylamino] äthylen 8.¹⁴

Tetrasubstituierte Oxamide sind wegen sterischer Behinderung nicht planar gebaut – ein weiterer Anhaltspunkt dafür, dass auch in N,N' -disubstituierten Oxamiden die N -Alkylgruppen in der *E/E/E*-Form C den Carbonylgruppen so nahe kommen würden, dass diese Form nicht auftritt (vgl. oben). Aus Dipolmomentmessungen wurde z.B. für 7 ein Verdrehungswinkel der beiden Molekülhälften von $\Theta = 85^\circ$ ermittelt,¹⁵ und im NMR-Spektrum des Tetrabenzoyloxamids treten bei tiefer Temperatur für die Methylenprotonen zwei AB-Quadrupletts auf,¹⁶ was nur erklärlich ist, wenn eine um die zentrale $C-C$ -Bindung verdrehte Konformation, in der die Methylgruppen prochiral sind, angenommen wird. Aus der Temperaturabhängigkeit konnte eine Rotationsbarriere von 9.7 kcal/Mol und durch Berechnung der Konformationsenergie ein Torsionswinkel $\Theta = 80^\circ$ ermittelt werden.¹⁶

Im Diaminosemidion 7 muss jedoch der Doppelbindungscharakter der zentralen $C-C$ -Bindung im Vergleich zum neutralen Molekül erhöht und die Einebnung begünstigt sein (vgl. Schema 1), während die $C-O$ - und $C-N$ -Bindungen geringere

Bindungsordnungen aufweisen sollten. Dies System kann deshalb der sterischen Behinderung ausweichen, indem die N-Methylgruppen aus der Molekülebene etwas herausgedreht oder -geklappt werden, wobei ihre Nichtäquivalenz noch nicht aufgehoben ist. Bei den neutralen Molekülen ist das wegen der hohen Amid-Mesomerieenergie nicht möglich; bei den Radikalanionen aber erlaubt, da die Einebnung der Schlüsselatome der ausschlaggebende Effekt ist. Das Semidion 7 kann dem isoelektronischen Tetrakis-dimethylamino-äthylen-Radikalkation 8 an die Seite gestellt werden, das ebenfalls ein planares Molekülgerüst aufweist und zwei verschiedene Methylkopplungen zeigt (vgl. Schema 3).¹⁴

N,N'-Dimethyloxanilid dagegen scheint nicht mehr in der Lage zu sein, sich einzuebenn, denn es liefert kein nachweisbares Radikalanion. Im NMR-Spektrum dieses Amids (DMSO als Lösungsmittel) beobachtet man drei Methylsignale (vgl. Tab. 2), die von mindestens zwei verschiedenen Isomeren herrühren müssen, über deren Struktur aber bislang keine näheren Aussagen gemacht werden können.

Die Beträge der Kopplungskonstanten bei 6 und 7 unterscheiden sich nicht wesentlich von denen bei 1 bis 5. Das Esteramid 6 weist wie 5 eine erhöhte ¹⁴N-Hyperfeinstrukturaufspaltung auf, die wie oben interpretiert werden kann.

g-Faktoren

Die bei etwa 2·0040 liegenden *g*-Werte der Diaminosemidione 1–4 (vgl. Tab. 1) sind signifikant niedriger als die der Amino-Alkoxysemidione 5 (*g* = 2·0051) und 6 (*g* = 2·0045) sowie der analog gebauten Dialkoxysemidione (*g* = 2·0044).⁹ Diese Unterschiede sind schwierig zu interpretieren, da in die Abweichung Δg vom *g*-Wert des freien Elektrons (*g* = 2·0023) gemäss folgender Gleichung¹⁷

$$\Delta g = \frac{2\xi \cdot \rho}{\Delta E}$$

zwei in den vorliegenden Fällen nicht bekannte und schwer bestimmbare Parameter, die Spinpopulation ρ und die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie ΔE , eingehen. Den Ausschlag für den Effekt dürften aber die unterschiedlichen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ geben; denn Bandenverschiebungen $\Delta E_1 - \Delta E_2$ betragen bekanntlich nur kleine Bruchteile der Anregungsenergien ΔE selbst, so dass allein hieraus resultierende Unterschiede $\Delta g_1 - \Delta g_2$ in den *g*-Wert-Abweichungen verschwindend klein bleiben:

$$\Delta g_1 - \Delta g_2 = \frac{2\xi \cdot \rho(\Delta E_1 - \Delta E_2)}{\Delta E_1 \cdot \Delta E_2}$$

Die Kopplungskonstanten ξ differieren dagegen beträchtlich ($\xi_N = 70 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_O = 152 \text{ cm}^{-1}$)¹⁸ und führen auch bei konstanten ΔE und ρ nach:

$$\Delta g_1 - \Delta g_2 = \frac{2\rho(\xi_1 - \xi_2)}{\Delta E}$$

zu erheblichen Verschiebungen. Nimmt man an, dass die Spinpopulationen an den Heteroatomen der betrachteten Spezies nicht sehr voneinander abweichen, so können die beobachteten kleineren *g*-Werte der Diaminosemidione auf die geringere Zahl an "schweren" Sauerstoffatomen zurückgeführt werden. Systematische Unter-

suchungen über die Veränderung der g -Werte organischer Radikale bei Substitution mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Resten wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben, so dass genauere als die obigen, qualitativen Aussagen nicht gemacht werden können. Unerklärt muss auch der relative hohe Wert für **7** ($g = 2.0043$) bleiben, während die in Schema 3 zum Vergleich herangezogene Verbindung **8** mit $g = 2.0036$ ¹⁴ erwartungsgemäss wegen der vier Stickstoffatome besonders niedrig liegt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der untersuchten Verbindungen. Oxamid und Oxanilid waren im Handel erhältlich, alle übrigen Amide ausser **9** wurden nach den in Tabelle 2 angegebenen Literaturvorschriften aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen dargestellt.

N,N'-Dicyclobutylloxamid (**9**): 2.15 g (0.02 Mol) Cyclobutylamin-hydrochlorid³¹ wurden in 20 ml trockenem Pyridin unter Rühren und Feuchtigkeitsschluss mit 1.27 g (0.01 Mol) Oxalylchlorid versetzt und dann 2 Std. unter Rühren auf 40° erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Mischung in überschüssige verd. Salzsäure gegeben, das ausgeschiedene Amid abfiltriert, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und aus EtOH/Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 1.1 g farblose Nadeln (56% d.Th.). (C₁₀H₁₆N₂O₂ Ber.: C, 61.20; H, 8.22; N, 14.27; MG = 196.3 Gef.: 61.24; H, 8.18; N, 14.61%).

Messungen. IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 257 (KBr-Presslinge und Filme) und Perkin-Elmer 421 (verd. Lösungen in CCl₄ und CHCl₃); NMR-Spektren mit dem Spektrometer Varian T 60 aufgenommen.

Die interne Elektrolyse und die Aufnahme der EPR-Spektren erfolgte in der früher beschriebenen Weise^{1,9} in Dimethylformamid am Spektrometer ER 402 der Bruker-Physik AG. Das Potential der Quecksilberkathode wurde so eingestellt, dass maximale Signalintensitäten erhalten wurden: es betrug in der Regel -2.7 bis -3.0 V gegen die interne Ag/AgJ-Elektrode. Verfärbungen des Elektrolyten wurden nicht beobachtet.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich herzlich für die Gewährung einer Sachbeihilfe sowie Frau Brigitte Schlichting für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ J. Voss und W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 1 (1970)
- ² A. H. Maki und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1852 (1961)
- ³ R. E. Sioda und W. S. Koski, *Ibid.* **89**, 475 (1967)
- ⁴ M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1557 (1967)
- ⁵ S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5256 (1967)
- ⁶ L. Horner und R.-J. Singer, *Tetrahedron Letters* 1545 (1969)
- ⁷ P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2811 (1962)
- ⁸ S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5925 (1967)
- ⁹ J. Voss, *Tetrahedron* **27**, 3753 (1971)
- ¹⁰ E. M. Ayerst und J. R. C. Duke, *Acta Cryst.* **7**, 588 (1954)
- ¹¹ T. A. Scott Jr. und E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* **30**, 465 (1959)
- ¹² B. Miligan, E. Spinner und J. M. Swan, *J. Chem. Soc.* 1919 (1961)
- ¹³ K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, S. 186-188. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970)
- ¹⁴ K. Kuwata und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2101 (1964)
- ¹⁵ H. Lumbroso, *Fourth Symposium on Organic Sulphur Chemistry*, Venedig (1970)
- ¹⁶ R. E. Carter und J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* (im Druck)*
- ¹⁷ H. M. McConnell und R. E. Robertson, *J. Phys. Chem.* **61**, 1018 (1957)
- ¹⁸ D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **17**, 905 (1949)
- ¹⁹ O. Wallach und P. West, *Liebigs Ann. Chem.* **184**, 57 (1877)

* Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Sandström, Lund, für die Überlassung einer Kopie seines Manuskripts.

- ²⁰ A. P. N. Franchimont und H. A. Rouffaer, *Rec. Trav. Chim.* **13**, 331 (1894)
- ²¹ O. Wallach und A. Böhringer, *Liebigs Ann. Chem.* **184**, 50 (1877)
- ²² O. Wallach, *Ibid.* **184**, 33 (1877)
- ²³ T. Ozeki und T. Fuchibuchi, *Jap. Pat.* 6 910 770 (1969); *C.A.* **71**, 70341 (1969)
- ²⁴ J. Strakosch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **5**, 692 (1872)
- ²⁵ O. C. Dermer und J. W. Hutcheson, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.* **23**, 60 (1943); *C.A.* **38**, 2006² (1944)
- ²⁶ M. Grunfeld, *Ann. Chimie* [10], **20**, 304, und zwar 360 (1933)
- ²⁷ M. Brander, *Rec. Trav. Chim.* **37**, 67 (1918)
- ²⁸ Th. Figeo, *Ibid.* **34**, 289 und zwar 308 (1915)
- ²⁹ A. Weddige, *J. Prakt. Chem.* [2], **10**, 193 (1874)
- ³⁰ H. M. Atkinson, *J. Chem. Soc.* **105**, 1290 (1914)
- ³¹ N. W. Werner und J. Casanova Jr., *Organic Synthesis* **47**, 28 (1967)