

ORGANISCHE SCHWEFELVERBINDUNGEN—VI¹

THIAXANTHONSYNTHESE DURCH PHOTOUMLAGERUNG VON DIARYL- α -KETOSULFIDEN (THIOLESTERN), EINE NEUE LICHTINDUZIERTE AROMATISCHE SUBSTITUTIONSREAKTION

J. MARTENS² und K. PRAEFCKE*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D 1000 Berlin 12, Strasse des 17.
Juni 135, Bundesrepublik Deutschland

(Received in Germany 30 November 1973; Received in the UK for publication 18 February 1974)

Abstract—4'-Tolyl-2-methylsulfonylthio-benzoate (1) undergoes a new type of photorearrangement to give 2-methylthioxanthone (4). The isomeric 3-methylsulfonylthio-benzoate (2) suffers cleavage of the S-benzoyl bond, giving rise to the corresponding thiyl and benzoyl radicals. The resulting radicals form bis-4'-tolyl disulfide (5) by dimerization and 3-methylsulfonyl-benzaldehyde (6) by hydrogen abstraction respectively. No thia-photo-Fries products are formed by the photolysis of 1 and 2. In contrast to 1 4'-tolyl-2-methylsulfonyl-benzoate (3) displays the normal photo-Fries reaction and affords the benzophenone derivative 8. A mechanism for the photorearrangement of thiol ester 1 into thioxanthone derivative 4 is discussed.

Zusammenfassung—Aus 2-Methylsulfonylthiobenzoessäure-S-*p*-Tolylester (1) entsteht durch eine neuartige Photoumlagerung 2-Methylthioxanthon (4). Der isomere 3-Methylsulfonylthiobenzoessäureester (2) erleidet bei UV-Bestrahlung Spaltung der S-Benzoyl-Bindung unter Bildung der entsprechenden Thiyl- und Benzoyl-Radikale, die durch Dimerisierung Di-*p*-Tolyl-disulfid (5) bzw. durch Wasserstoff-Abstraktion 3-Methylsulfonyl-benzaldehyd (6) ergeben. Bei den Photolysen von 1 und 2 werden keine Thia-Photo-Fries-Produkte erhalten. Im Unterschied zu 1 zeigt 2-Methylsulfonyl-benzoessäure-*p*-Tolylester (3) normale Photo-Fries-Reaktion unter Bildung des Benzophenon-Derivates 8. Für die Photoumlagerung des Thiolesters 1 in das Thioxanthon-Derivat 4 wird ein Mechanismus vorgeschlagen und diskutiert.

In Fortsetzung unserer Arbeiten^{1,3} über Nachbargruppeneinflüsse bei Reaktionen von Diaryl- α -ketosulfiden unter Elektronenstoss^{1,3b,c} resp. UV-Bestrahlung^{3a,b} synthetisierten wir die bisher nicht beschriebenen Ester 1, 2 und 3, um ihr photochemisches Verhalten zu vergleichen.

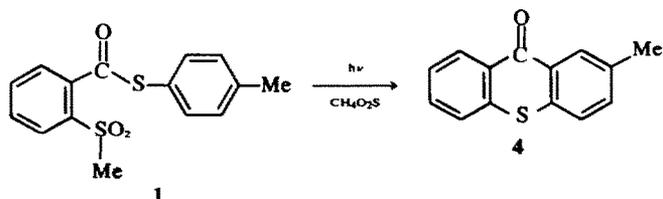
Die leichte Spaltung der S-Benzoylbindung von 1 und 2 unter Elektronenstoss lässt nach unseren Erfahrungen mit Diaryl- α -ketosulfiden⁴ auch bei UV-Bestrahlung in Lösung erwarten, dass α -Spaltung (Bruch der S-Benzoylbindung) eintritt.⁵ Die Intensitäten der Molpeaks sind beim *ortho* substituieren Thiolester 1 < 1%,⁶ beim *meta* substituieren Thiolester 2 ca 11%⁶ und beim Sauerstoffester 3 < 1% bezogen auf das in den Massenspektren von 1, 2 und 3 den Basispeak bildende Benzoylfragment (*m/e* 183).

Die UV-Bestrahlung des 2-Methylsulfonyl-

thiobenzoessäureesters 1 in benzolischer Lösung unter Stickstoff lieferte neben nur dünnschichtchromatographisch nachweisbaren Mengen Di-*p*-Tolyl-disulfid (5) als einziges isolierbares Produkt eine gelbe, kristalline Substanz (Schema 1), die sich, wie wir durch Vergleiche der physikalischen Daten mit denen authentischen Materials⁷ zeigen konnten, als 2-Methylthioxanthon (4) erwies. Das abgebildete NMR-Teilspektrum bestätigt eindeutig die 2-Stellung der Methylgruppe im Photoprodukt 4.

Zur Prüfung der Frage, ob die bei der Photolyse von 1 entdeckte neuartige aromatische Substitutionsreaktion auf die *Ortho*-stellung der Methylsulfonylgruppe beschränkt ist, bestrahlten wir den 3-Methylsulfonylthio-benzoessäureester 2 unter gleichen Bedingungen wie 1.

Bei der Aufarbeitung des Bestrahlungsproduktes



(I)

von 2 wurden keine Verbindungen isoliert, die auf der Substitution der Methylsulfonylgruppe basierten. Neben wenig unverändertem 2 wurden nur Dip-tolyl-disulfid (5) und 3-Methylsulfonylbenzaldehyd (6) als Folgeprodukte einer α -Spaltung¹ von 2 in freie Benzoyl- und Thiokresyl-Radikale erhalten (Schema II).

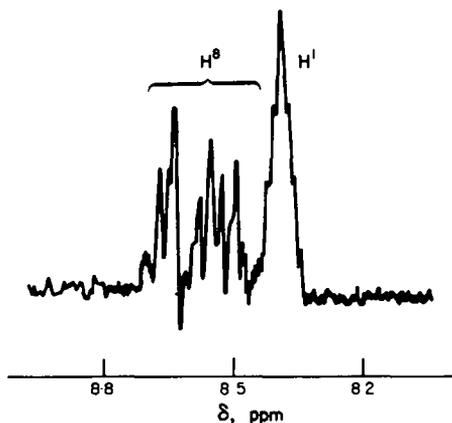
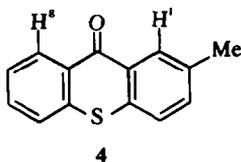
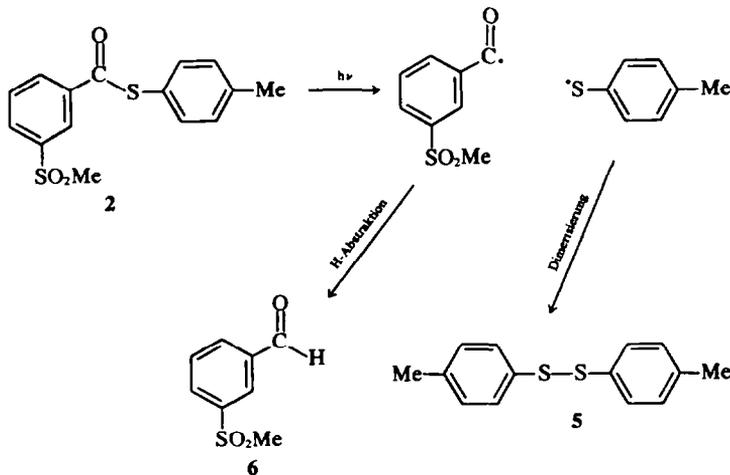


Abb 1. NMR-Teilspektrum von 4. Die anderen ¹H-Resonanzen sind im Versuchsteil angegeben.



(II)

Im Unterschied zu einigen anderen Diaryl- α -ketosulfiden, die bei UV-Bestrahlung in benzolischer Lösung u.a. Benzile ergaben,⁵ wurde ausgehend von 2 kein 3,3'-Bis-methylsulfonylbenzil,

das Dimerisierungsprodukt des 3-Methylsulfonylbenzoyl-radikals, beobachtet.

Das Ergebnis der Bestrahlung des Benzoesäureesters 3, des Sauerstoffanalogons zu 1, in benzolischer Lösung zeigt, dass die Methylsulfonyl-Funktion—obgleich *ortho* ständig wie in 1—durch die *O-p*-Kresylgruppe nicht substituierbar ist (Schema III).

Man isoliert kein zu 1 analoges 2-Methylxanthon (7), sondern als einzige definierte Verbindung das normale Photo-Fries-Produkt 8, das chelatisiert vorliegt und dessen Konstitution durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten sichergestellt ist.

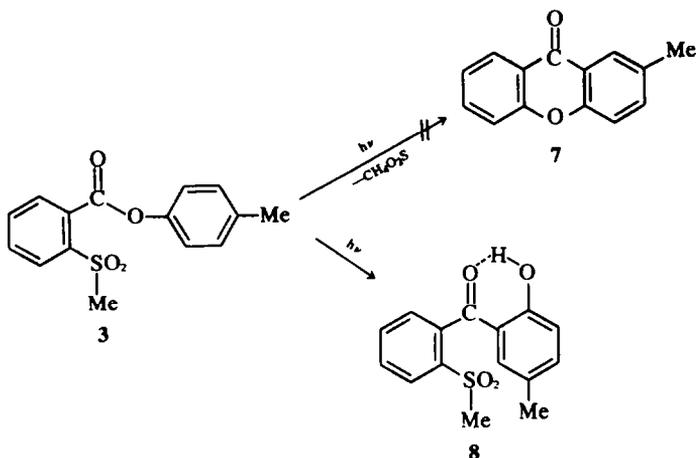
Das Massenspektrum von 8 unterscheidet sich von denen der anderen methylsulfonylsubstituierten Verbindungen 1, 2, 3 und 6 hinsichtlich der Spaltung der C—SO₂CH₃-Bindung dadurch, dass nur bei 8 Eliminierung von CH₃O₂S beobachtet wird; das Fragment der Masse 211 bildet den Basispeak.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nach unserer Kenntnis ist das Bestrahlungsergebnis nach Schema I nicht nur das erste Beispiel der Synthese dieses heterozyklischen Systems auf photochemischem Wege, sondern zugleich die erste lichtinduzierte aromatische Substitution von SO₂-R gegen S-Aryl. Andere photoinduzierte aromatische Substitutionen bei Arylsulfonen bzw. Arylsulfonsäuren oder Arylsulfonsäure-Derivaten unter Bruch der C—S-Bindung sind bekannt.⁸

Das photochemische Verhalten des Diaryl- α -ketosulfides 2⁵ ist vergleichbar mit dem verschiedener aromatischer Ketone, von denen als typische Vertreter Benzoinäther genannt seien,⁹ die unter

UV-Bestrahlung ebenfalls α -Spaltung erleiden und deren Bruchstücke sich analog den Folgereaktionen im Schema II) entweder durch Wasserstoff-Abstraktion oder durch Dimerisierung stabilisieren.

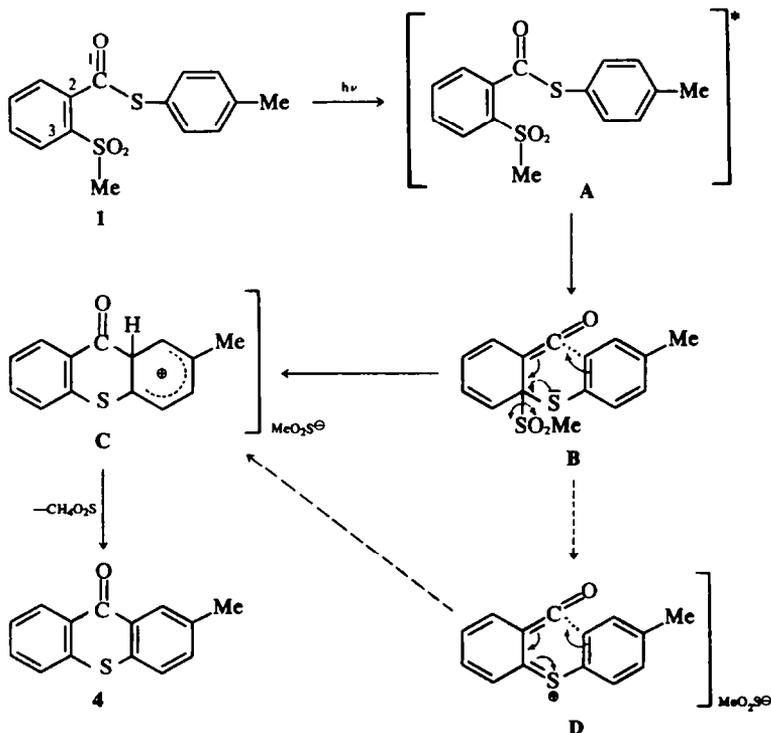


Weniger vergleichbar sind Dialkyl¹⁰ und Alkylaryl- α -ketosulfide,^{4b,11} deren Photolyseschemata, bedingt durch die sich aus den Konstitutionen der durch Homolyse der S-Acyl-Bindung gebildeten Acyl- bzw. Thiyl-Radikale ergebenden grösseren Zahl ihrer Stabilisierungsmöglichkeiten, komplizierter sind.

Hinsichtlich des Mechanismus dieser neuen, im Schema I) formulierten, unter Cyclisierung verlaufenden aromatischen Substitutionsreaktion erhebt sich die Frage, ob 4 nur formal oder tatsächlich als

Folgeprodukt einer Photo-Fries-Umlagerung des Thioesters 1 anzusehen ist. Angesichts der Tatsache, dass bisher bei Thioestern noch nie Photo-Fries-Umlagerungen beobachtet worden sind^{11,12}—von einer Ausnahme abgesehen,¹³ die als *intermolekulare* Photo-Fries-Reaktion gedeutet wird¹¹—haben wir erhebliche Zweifel, ob die photochemische Bildung von 4 tatsächlich über eine Thia-Photo-Fries-Zwischenstufe verläuft.

Wir schlagen daher für die Photoreaktion 1→4 folgenden Mechanismus vor:



Der erste Schritt wäre eine 1,3-Verschiebung des Thylrestes aus dem angeregten *A* unter Bildung der reaktiven Ketenzwischenstufe *B*. Voraussetzung hierfür ist, dass in Position 3 (vgl. 1, Schema IV) eine Elektronenakzeptor vorliegt, der die Elektronendichte dieser Position hinreichend senkt, damit das Thyl-Radikal, dessen Spindichte seinerseits, wie ESR-Messungen ergeben haben,¹⁴ grösstenteils am Schwefel lokalisiert ist, unter Knüpfung einer neuen C—S-Bindung in diese "Lücke" wandern kann. Anschliessend erfolgt entweder direkt oder über die Zwischenstufe *D* Cyclisierung—die auch radikalisch verlaufen könnte—unter Bildung von 4. Es wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, festzustellen, in welcher Form $\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$ eliminiert wird.

Die dem Sulfoniumion in *D* analogen Ketenimine werden bei photochemischen Umwandlungen von 4-Oxo-benzo- bzw. naphthol[2.3.-d]-1, 2, 3-triazinen unter Stickstoff-Eliminierung in Acridone als Zwischenstufen diskutiert.¹⁵ Bei Elektronendonatoren in Position 3 (vgl. 1 im Schema IV), z.B. bereits Wasserstoff (s. Verbindung 2, Schema II), Alkyl, Methoxy, Alkylmercapto u.a. bleibt der Schritt *A* → *B* aus.²

Wir können noch nicht entscheiden, ob der Schritt *A* → *B* bei 1 (Elektronenakzeptor in Position 3, Schema IV) intermolekular über freie Radikale verläuft, oder einen intramolekularen, konzertierten, symmetrierlaubten Prozess darstellt, wie er für die Photo-Fries-Umlagerung (vgl. Beispiel des Schemas III) vorgeschlagen worden ist.¹⁶ Sollte sich Letzteres bei weiteren Versuchen herausstellen, dann wäre unsere Umlagerung auch mechanistisch hinsichtlich des Schrittes *A* → *B* das erste Beispiel einer im umgekehrten Sinne zur Photo-Fries-Reaktion verlaufenden Umlagerung, bei der im Unterschied zur Wanderung des Acylteiles in die *ortho*- (oder *para*-)Stellung des im Gegensatz zum Thyl-Radikal stark mesomeriefähigen Aryloxy-Radikals, das Arylthio-Radikal mit dem einsamen Elektron am Schwefel¹⁴ an die besetzte, niedrigste Elektronendichte aufweisende *ortho*-Position des Benzoylteiles tritt.

Sterische Faktoren scheinen hierbei keine dominierende Rolle zu spielen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei 4-*tert*-Butyl-2,6-dichlorphenylacetat,¹⁷ 2,4-Dimethoxyphenylacetat¹⁸ und 2,4-Dimethoxyacetanilid¹⁹ neben Photo-Fries-Reaktionen über die unbesetzte *ortho*-Position^{18,19} auch solche unter Angriff der besetzten *ortho*-Position und Austausch der Substituenten (in diesem Falle Donator: Chlor bzw. Methoxy gegen Akzeptor: Acyl) beobachtet worden sind.

Während in unserem Falle die sterische Behinderung in der *ortho*-Position des Benzoylteiles durch Erniedrigung der Elektronendichte an derselben Stelle überspielt wird, ist die Beteiligung der besetzten *ortho*-Position im Aryloxyteil bei der Photo-Fries-Reaktion zwar auch möglich, nur muss

ein Substituent in diesem Falle umgekehrt die Elektronendichte an dieser Stelle ausreichend erhöhen, um die besetzte *ortho*-Position neben der unbesetzten zum Zuge kommen zu lassen.

Bei Richtigkeit dieser Betrachtung liesse sich die Photo-Fries-Reaktion tatsächlich als "elektrophile"²⁰ und unsere Reaktion umgekehrt als "nucleophile Photoumlagerung" kennzeichnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 9, die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 oder DP 60 in CDCl_3 gegen TMS (δ -Skala) und die MS-Spektren mit dem Varian-Mat CH 7 bzw. 711 bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen. Hochauflösungen wurden mit dem Varian MAT 711 ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

3-Methylsulfonobenzoylchlorid aus 3-Methylsulfonbenzoesäure mit Thionylchlorid in üblicher Weise; Ausbeute: 98% bei 0.1-molarem Ansatz. Schmp. 85°, farblose Kristalle; IR (in KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1748/cm; MS (75°): *m/e* 218 (< 2%, M^{\oplus}), 183 (100%, $\text{M}^{\oplus} - \text{Cl}$). Hochauflösung: M^{\oplus} 217.9808 (theor. 217.9804); NMR: Ar—H m 7.58 bis 8.67 (4H), Me—SO₂ s 3.17 ppm (3H).

Die Ester 1, 2 und 3 wurden nach üblichem Verfahren aus den entsprechenden Säurechloriden und *p*-Kresol resp. *p*-Thiokresol in absol. Diäthyläther/Pyridin hergestellt.

2-Methylsulfo - thiobenzoessäure - S - *p*-tolylester (1). Ausbeute bei 0.02-molarem Ansatz 79%; IR (in CCl_4): $\nu_{\text{C=O}}$ 1692/cm, (in KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1682/cm; MS (80°): *m/e* 306 (< 1%, M^{\oplus}), 183 (100%), 155 (< 1%), 123 (11%); NMR: Ar—H m 7.30 bis 8.22 (8H), Me—SO₂ s 3.22 (3H), Ar—Me s 2.38 ppm (3H); Schmp. 121° (farblose Prismen aus Diäthyläther).¹ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$ (306.39) Ber: C 58.80, H 4.61; S 20.93%; Gef: C 58.64, H 4.70; S 20.57%.

3-Methylsulfo - thiobenzoessäure - S - *p*-tolylester (2). Ausbeute bei 0.1-molarem Ansatz 85%; IR (in KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1670/cm; MS (105°): *m/e* 306 (11%, M^{\oplus}), 183 (100%), 155 (9%), 123 (4%); NMR: Ar—H m 7.12 bis 8.55 (8H), Me—SO₂ s 3.05 (3H), Ar—Me s 2.38 ppm (3H); Schmp. 142–143° (farblose Nadeln aus Aceton). $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$ (306.39) Ber: C 58.80; H 4.61; S 20.93%; Gef: C 58.52; H 4.58; S 20.81%.

2-Methylsulfo - benzoessäure - *p*-tolylester (3). Ausbeute bei 0.05-molarem Ansatz 86%; IR (in CCl_4): $\nu_{\text{C=O}}$ 1758/cm; MS (20°): *m/e* 290 (< 1%, M^{\oplus}), 183 (100%), 155 (< 1%); NMR: Ar—H m 7.22 bis 8.25 (8H), Me—SO₂ s 3.30 (3H), Ar—Me s 2.35 ppm (3H); Schmp. 112° (farblose Nadeln aus verd. Äthanol). $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (290.32) Ber: C 62.07; H 4.86; S 11.05%; Gef: C 62.14; H 4.95; S 10.95%.

Photolyse der Ester 1, 2 und 3. 0.01-molare benzolische Lösungen (Verwendung handelsüblichen Benzols, das durch wasserfreies MgSO_4 filtriert wurde) von 1, 2 resp. 3 wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe des Typs Philips HPK 125W durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarzglas unter Stickstoff (reinst) und Rühren mit einem Magnetrührer bei ca 18° 70 Stunden bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Erwärmen im Vakuum am Rotavapor abgedampft und die verbliebenen, fast schwarzen, sehr viskosen Öle an je 100 g Kieselgel (ϕ 0.15 bis 0.3 mm) chromatographiert.

Elution von 2-Methyl - thioxanthon (4) aus dem Be-

strahlungsrohprodukt von 1. Mit 1.25 Litern Benzin (30–70°) erhielt man 340 mg gelbes Öl, das laut Dünnschichtchromatogramm Di-(*p*-tolyl)-disulfid enthielt. Anschließend eluierte man mit 2 Litern Benzin (30–70°)/Benzol 1:1 und Umkristallisieren aus Diäthyläther 770 mg (34%) 4. Schmp. 117–119° (sintern ab 100°, klare Schmelze bei 123°), Lit.⁷: "Schmp. bei 123° unter vorherigem Erweichen". Mischschmp. mit authentischem Material (synthetisiert nach F. Mayer⁷): keine Depression. Beide Proben lösen sich wie angegeben⁷ mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz in konz. Schwefelsäure. IR-, MS- und NMR-Spektren dieses Photoproduktes sind identisch mit denen authentischen Materials synthetisiert nach F. Mayer.⁷ IR (in CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1640/cm; MS (Raumtemp.): *m/e* 226 (100%, M⁺), 225 (9%, M⁺-H), 197 (45%, 225-CO), 165 (16%, 197-S), 123 (47%), 105 (13%) 91 (25%); NMR (s.auch abgebildetes Teilspektrum): Ar-H¹ m 8.41 (1H), Ar-H⁸ m 8.60 (1H), J₆ ~ 7.5, J₄ ~ 2 cps, Ar-H⁷ m 7.40 bis 7.65 (5H), Ar-Me s (verbreitert) 2.47 ppm (3H).

Elution von Di-*p*-tolyl-disulfid (5) und 3-Methylsulfonyl-benzaldehyd (6) aus dem Bestrahlungsprodukt von 2. Mit 1 Liter Benzin (30–70°) erhielt man 520 mg (42%) 5, Schmp. 46° (Lit.²¹: 47°). NMR: Ar-H m 6.95 bis 7.44, Ar-Me s 2.31 ppm (Protonenverhältnis 4:3). Durch weiteres Eluieren mit 3 Litern Benzin (30–70°) separierte man 810 mg eines gelben, nicht charakterisierten Photoproduktes und mit 1 Liter Benzin (30–70°)/Benzol 1:1 390 mg eines braunen, nicht definierten Öles. Mit 0.5 Litern Benzol eluierte man 300 mg eines braunen Öles, aus dem bei Zugabe von 5 ml Diäthyläther 50 mg 2 auskristallisierten, Schmp. 140–142° (Mischschmp. mit authentischem Material: keine Depression). Weitere 1 Liter Benzol eluierten schliesslich 580 mg (32%) nach Zugabe von 5 ml Wasser bei Raumtemp. über Nacht kristallisierendes 6, Schmp. 91° (Lit.²²: Schmp. 90–91°). IR (in HCCL₃): $\nu_{C=O}$ 1702, ν_{SO_2} 1140/cm (Lit.²²: $\nu_{C=O}$ 1710, ν_{SO_2} 1140/cm). MS (60°): *m/e* 184 (Basispeak, M⁺). NMR: Aldehyd-H s 10.12 (1H), Ar-H m 7.10 bis 8.47 (4H), Me-SO₂ s 3.10 ppm (3H).

Elution von 2-Hydroxy-4-methyl-2'-methylsulfonyl-benzophenon (8) aus dem Bestrahlungsprodukt von 3. Mit 5 Litern einer Mischung aus Benzin (30–70°)/Benzol 4:1 wurden 830 mg nicht charakterisiertes Öl und anschließend mit 1.75 Litern Benzol 1.97 g farbloser Feststoff erhalten, der in Diäthyläther aufgenommen und mit wässriger Kalilauge gewaschen wurde. Die ätherische Phase enthielt 1.34 g (46%) 3, Schmp. und Mischschmp. 112°. Aus der alkalischen, wässrigen Phase isolierte man nach Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Diäthyläther 620 mg (21%) 8 in farblosen Prismen, Schmp. 191°. IR (in KBr): $\nu_{C=O}$ 1635/cm; MS (110°): *m/e* 290 (54%, M⁺), 211 (100%, M⁺-SO₂-Me), 183 (35%), 135 (63%); NMR: OH (chelatisiert) s (breit) 11.81 (1H), Ar-H m 6.12 bis 7.51 (7H), Me-SO₂ s 3.52 (3H), Ar-Me s 2.45 ppm (3H). C₁₅H₁₄O₄S (290.32) Ber: C 62.07; H 4.86; S 11.05%; Gef: C 62.49; H 5.05, S 11.03%.

Danksagungs—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin für finanzielle Unterstützungen und der Ciba-Geigy AG., Basel, für die Überlassung von 3-Methylsulfonyl-benzoesäure. Frau Dr U. Faass in unserem Institut danken wir für die Elementaranalysen.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹V. Mitteilung: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Tetrahedron Letters* 3707 (1973)
²Teil der Diplomarbeit, TU Berlin, eingereicht am 31. August 1973 und neuere Ergebnisse
^{3a}K. Praefcke, *Tetrahedron Letters*, 973 (1973); ^bH. Schwarz, K. Praefcke und J. Martens, *Tetrahedron* 29, 2877 (1973); ^cJ. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Ogr. Mass. Spectrom.* 8, 317 (1974)
^{4a}Loc. cit.^{1,3}. Siehe auch die kürzlich erschienene Mitteilung über Thiobenzoesäure-S-alkylester: ^bY. Ogata, K. Takagi und Y. Takayanagi, *J. C. S. Perkin I*, 1244 (1973)
⁵Über die photochemische α -Spaltung von Diaryl- α -ketosulfiden in Lösung² werden wir in Kürze berichten
⁶Zum Vergleich der Molpeakintensitäten von *ortho*- und *meta*-Nitrothiobenzoesäure-S-*p*-tolylester siehe loc. cit.^{3c}
⁷Dargestellt nach F. Mayer, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 43, 584 (1910)
⁸C. Walling und B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4187 (1957); W. Meier, D. Meusche und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 46, 1929 (1963); N. Kharasch und A. I. A. Khodair, *J. C. S. Chem. Commun.* 98 (1967); R. J. Mulder, A. M. Van Leusen und J. Strating, *Tetrahedron Letters* 3057 (1967); R. Hagen, E. Heilbronner und P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* 51, 45 (1968); R. H. Shapiro und K. Tomer, *J. C. S. Chem. Commun.* 460 (1968); G. G. Wubbels, D. M. Tollefsen, R. S. Meredith und L. A. Herwaldt, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3820 (1973)
⁹H.-G. Heine, *Liebigs Ann. Chem.* 732, 165 (1970); H.-G. Heine, *Tetrahedron Letters*, 1473 (1971); *Ibid.* 3411 und 4755 (1972); S. P. Papas und A. Chattapadhyay, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6484 (1973)
¹⁰J. E. Gano und H. G. Corkins, *J. C. S. Chem. Commun.* 294 (1973)
¹¹J. R. Grunwell, N. A. Marron und S. I. Hanhan, *J. Org. Chem.* 38, 1559 (1973)
^{12a}E. Block, *Quarterly Rep. on Sulfur Chem.* 4, 237 (1969), dort S. 293; ^bJ. R. Grunwell, *J. C. S. Chem. Commun.* 1437 (1969); ^cH.-G. Heine und W. Metzner, *Liebigs Ann. Chem.* 724, 223 (1969); ^dD. Belluš, *Adv. Photochem.* 8, 109 (1971)
¹³E. L. Loveridge, B. R. Beck und J. S. Bradshaw, *J. Org. Chem.* 36, 221 (1971)
¹⁴V. Schmidt, *Organosulfur Chemistry*, M. J. Janssen, Hrsg., S. 86, Interscience, New York und London, 1967. Vgl. auch loc. cit. 12a sowie A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, S. 353, Academic Press, London und New York, (1968)
¹⁵G. Ege und F. Pasedach, *Chem. Ber.* 101, 3089 (1968) und darin zitierte frühere Arbeiten
¹⁶M. R. Sander, E. Hedaya und D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7249 (1968)
¹⁷H. Kobsa, *J. Org. Chem.* 27, 2293 (1962)
¹⁸J. S. Bradshaw, E. L. Loveridge und L. White, *Ibid.* 33, 4127 (1968)
¹⁹J. S. Bradshaw, R. D. Knudsen und E. L. Loveridge, *Ibid.* 35, 1219 (1970)
²⁰Loc. cit. 12d, S. 129
²¹I. M. Dawson, A. M. Mathieson und J. M. Robertson, *J. Chem. Soc. [London]* 322 (1948)
²²B. Eistert, W. Schade und H. Selzer, *Chem. Ber.* 97, 1470 (1964)