

267. ^{14}N -kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an *o*-substituierten N-Äthylpyridiniumkationen

von W. Giger, P. Schauwecker und W. Simon

Organisch-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(2. X. 71)

Summary. In a series of 17 *o*-substituted N-ethylpyridinium salts the pyridinium nitrogen-14 chemical shifts were determined by heteronuclear double resonance. A shift range of about 30 ppm was observed. No shift correlation was obtained with total electron densities calculated by the Extended *Hückel* Theory. By comparison with carbon-13 shifts in analogously substituted aromatic systems a similar substituent dependence of ^{14}N and ^{13}C shifts could be established.

1. Einleitung. – Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-13-Kerne in substituierten Benzolen und Pyridinen sind ausführlich untersucht worden [1] [2] [3]. Lineare Korrelationen mit *Hammett*'schen Substituentenkonstanten einerseits und semiempirisch berechneten Ladungsdichten andererseits deuten darauf hin, dass die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ aromatischer Kohlenstoffe weitgehend von der lokalen Elektronendichte abhängig sind.

Die chemischen Verschiebungen des ^{14}N -Kernes in einer Reihe von N-Heterocyclen und substituierten Pyridinen wurden ermittelt [4], doch waren die Messgenauigkeiten wegen der grossen Linienbreiten zum Teil unbefriedigend. Die Daten für die halogen-substituierten Pyridine ergaben eine lineare Korrelation mit den mittels der *Hückel*-MO-Theorie berechneten π -Elektronendichten [5].

Grobe Abschätzungen der chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ substituierter Pyridine auf Grund der Theorie von *Karplus & Pople* [6] sowie Parametern aus der Kernquadrupolspektroskopie [7] ergaben eine zumindest qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Resultate dieser Arbeiten [5] [7] unterstützen das Postulat, dass auch die chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ des Stickstoffs in aromatischen Systemen hauptsächlich durch die Elektronenverteilung bestimmt wird und dass Änderungen der Anregungsenergie elektronischer Übergänge [6] von sekundärer Bedeutung sind.

Um den Einfluss des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs auszuschalten, wurde eine Reihe von *m*- und *p*-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden untersucht [8] [9]. Die mittels heteronuclearer Doppelresonanz erhaltenen chemischen Verschiebungen des ^{14}N -Kernes zeigen lineare Korrelationen sowohl mit den empirischen *Hammett*'schen Substituentenkonstanten als auch mit totalen Elektronendichten, welche nach dem «Extended-*Hückel*»-Verfahren [10] ermittelt wurden.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluss von *o*-Substituenten auf die chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ des Pyridiniumstickstoffs in N-äthylierten Pyridiniumkationen berichtet. Diese Verbindungsklasse wurde gewählt, weil die gut beobachtbare Kopplung zwischen dem relativ langsam relaxierenden Pyridiniumstickstoff und den Methylprotonen der N-Äthylgruppe die Anwendung der heteronuklearen Doppelresonanztechnik ermöglicht.

2. Resultate und Diskussion. – In Tab.1 sind die chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ des Pyridiniumstickstoffs von 17 *o*-substituierten N-Äthylpyridiniumkationen zusammengestellt. Die $\Delta\delta^{14}\text{N}$ -Werte bedeuten die relativen chemischen Verschiebun-

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen $\Delta\delta^{14}\text{N}$, Aufnahmetemperaturen T und Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ der $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}\}$ -INDOR-Signale von *o*-substituierten N-Äthylpyridiniumkationen*

Verbindung Nr.	Substituenten R	R'	$\Delta\delta^{14}\text{N}^b)$ [ppm]	T [°C]	$\Delta\nu_{1/2}^c)$ [Hz]
1	H	H	0	90	10
2	F	H	$17,6 \pm 0,6$	90	80
3	Cl	H	$0,3 \pm 0,2$	25	18
4	Br	H	$-2,3 \pm 0,3$	25	24
5	J	H	$-4,9 \pm 0,3^a)$	25	30
6	CN	H	$-0,6 \pm 0,2$	90	16
7	OCH_3	H	$23,5 \pm 0,8$	90	70
8	CH_3	H	$1,3 \pm 0,1$	25	15
9	C_2H_5	H	$2,0 \pm 0,4$	25	40
10	C_2H_3	H	$6,0 \pm 0,5$	25	70
11	N_3	H	$20,3 \pm 2,0$	90	80
12	CHO	H	$4,4 \pm 0,7$	25	80
13	COCH_3	H	$4,5 \pm 0,2$	90	15
14	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	$2,8 \pm 0,2$	25	22
15	CH_3	CH_3	$1,2 \pm 0,4$	90	50
16	Cl	Cl	$2,3 \pm 0,5$	90	70
17	Br	Br	$-1,8 \pm 1,2$	90	65

a) Gegenion Jodid im Falle des Substituenten J; bei allen anderen Verbindungen wurden die Tetrafluorborate verwendet.

b) Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach höherem Feld.

c) Der prozentuale Fehler der Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ beträgt ca. $\pm 20\%$.

gen bezüglich des unsubstituierten N-Äthylpyridiniumkations. Für die Umrechnung auf den in der ^{14}N -Kernresonanzspektroskopie üblichen Nitrat-Standard gilt folgende Beziehung:

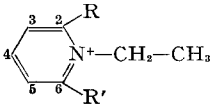
$$\delta^{14}\text{N}(\text{NO}_3^-) = 161,0 + \Delta\delta^{14}\text{N}.$$

Das unsubstituierte N-Äthylpyridiniumkation gelangte sowohl mit Jodid als auch mit Tetrafluorborat als Anion zur Messung. Dabei konnte kein Einfluss des Gegenions auf die chemische Verschiebung des Pyridiniumstickstoffs festgestellt werden. Im Falle des *o*-Chlor-N-äthylpyridiniumtetrafluorborats ergaben sich für drei Konzentrationen (3, 1 und 0,5 *m* Lösungen in D_2O) keine signifikanten Konzentrationseffekte. Um Entkopplungs-INDOR-Messungen zu ermöglichen bzw. um deren Genauigkeit zu erhöhen [9], wurden 9 Verbindungen bei 90°C untersucht. Der Temperatureinfluss auf die chemische Verschiebung bleibt dabei vernachlässigbar klein. Für die 2-Amino- und 2,6-Diazo-N-äthylpyridiniumkationen gelang es infolge zu rascher Quadrupolrelaxation auch bei erhöhter Temperatur nicht, die ^{14}N -Resonanzfrequenzen mittels heteronuklearer Entkopplung zu bestimmen.

Die Genauigkeit der Messungen der chemischen Verschiebungen liegt bei 0,1 bis 2,0 ppm. Die Ursache für die zum Teil grossen Messfehler liegt darin, dass oft nur minimale Verbreiterungen der Protonensignale für INDOR-Messungen benutzt werden konnten. Je mehr nämlich eine Stickstoffkopplung durch die Quadrupolrelaxation aufgehoben wird, umso breiter werden auch die entsprechenden Stickstoff-Resonanzlinien und die mittels Entkopplungs-INDOR beobachteten Signale. Die Halbwertsbreiten der INDOR-Signale, welche ebenfalls in Tab.1 aufgeführt sind, betragen 10 bis 90 Hz. Diese Linienbreiten dürfen aber nur näherungsweise als Mass für die Stickstoffrelaxationszeit betrachtet werden, weil die Aufnahmebedingungen (Einstellung der Beobachtungsfrequenz ν_1 , Amplitude des Entkopplungsfeldes H_2 , Durchlaufgeschwindigkeit der Entkopplungsfrequenz ν_2) die Halbwertsbreiten der INDOR-Signale sehr wesentlich beeinflussen.

Um die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ von der totalen Elektronendichte am Pyridiniumstickstoff zu überprüfen, wurde das «Extended-Hückel»-Verfahren von *Hoffmann* [10] angewendet. Als *Coulomb*-Integrale dienten die negativen Valenzionisationspotentiale [11], von denen auch die Resonanzintegrale abgeleitet wurden. Die Daten zur Erfassung der Geometrie der berechneten Verbindungen stammen aus der Literatur [12]. Deformationen des Pyridiniumrings [13] und sterische Hinderung der Konjugation [14] wurden nicht berücksichtigt, obwohl diese Effekte bei *o*-Substitution auftreten dürften. Die berechneten totalen Elektronendichten des Pyridiniumstickstoffs und der beiden *ortho*-Kohlenstoffe sind in Tab.2 aufgeführt.

Tabelle 2. Totale Elektronendichten q und Elektronendichtedifferenzen Δq in *o*-substituierten *N*-Äthylpyridiniumkationen^{a)}

							
Verbindungs Nr.	Substituenten R	R'	q_N	Δq_N	$q_{C(2)}$	$\Delta q_{C(2)}$	$q_{C(6)}$
1	H	H	5,5168	0	3,6351	0	3,6351
2	F	H	5,5286	-0,0118	2,7169	0,9182	3,6436
6	CN	H	5,5033	0,0135	3,4419	0,1932	3,6119
7	OCH ₃	H	5,5513	-0,0345	2,8825	0,7526	3,6489
8	CH ₃	H	5,5495	-0,0327	3,3974	0,2377	3,6566
9	C ₂ H ₅	H	5,5460	-0,0292	3,4206	0,2145	3,6556
10	C ₂ H ₃	H	5,5393	-0,0225	3,4759	0,1592	3,6419
11	N ₃	H	5,5460	-0,0292	3,0955	0,5396	3,6469
12	CHO	H	5,4966	0,0202	3,5505	0,0846	3,6005
13	COCH ₃	H	5,4995	0,0173	3,5472	0,0879	3,6160
14	CO ₂ C ₂ H ₅	H	5,4966	0,0202	3,5374	0,0977	3,6116
15	CH ₃	CH ₃	5,5867	-0,0610	3,4095	0,2256	3,4095

^{a)} Das verwendete Programm stellt eine Modifikation [15] des ursprünglichen, von *Hoffmann* [10] ausgearbeiteten Computerprogramms dar. Da nur Elemente der ersten kleinen Periode zugelassen sind, konnten nicht alle Verbindungen rechnerisch erfasst werden.

In Fig. 1 sind die chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^{14}\text{N}$ gegen die entsprechenden Ladungsdifferenzen des Pyridiniumstickstoffs aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade entspricht der im Falle der *m*-/*p*-substituierten N-Methylpyridiniumjodide erhaltenen Regressionsgeraden [8]. Für die *o*-Substitution ist offensichtlich keine lineare Regression mehr zu beobachten. Wird der vertikale Abstand eines Messpunktes zur Geraden als zusätzlicher *ortho*-Effekt aufgefasst, so zeigen die drei alkylsubstituierten Verbindungen einen solchen Effekt in Richtung tieferes Feld, während für alle anderen Verschiebungen nach höherem Feld zu beobachten sind.

Die Ladungsdichten am C(6)-Zentrum variieren in den einfach substituierten Verbindungen nur wenig; hingegen ergeben sich relativ grosse Δq -Werte für das C(2)-Atom, welches den Substituenten R trägt. Die Elektronendichtedifferenzen Δq beziehen sich hierbei auf das unsubstituierte N-Äthylpyridiniumkation. Die Verbindungen 2, 7 und 11 mit den grössten $\Delta q_{\text{C}(2)}$ -Werten zeigen auch die grössten *ortho*-Effekte (Fig. 1). Der *ortho*-Effekt für die Verbindung 15 mit zwei *o*-Methylsubstituenten scheint sich additiv aus zwei Beiträgen von Methylgruppen zusammensetzen.

Die Beziehungen zwischen den chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ *o*-substituierter N-Äthylpyridiniumkationen und den Elektronendichten der unmittelbaren Nachbaratome des Stickstoffs deuten darauf hin, dass eine genauere Analyse der Resultate der MO-Rechnung möglicherweise eine Interpretation der *ortho*-Verschiebungen ermöglichen könnte. Vor allem müsste auch der Einfluss des $\sum_B Q_{AB}$ -Terms, welcher Ele-

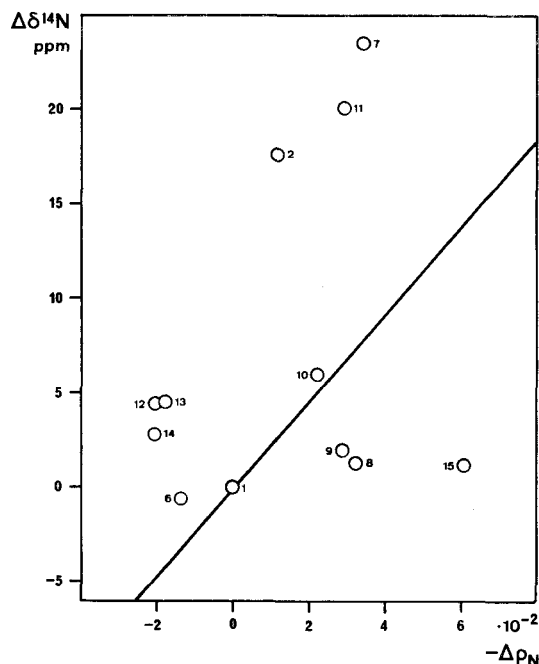


Fig. 1. Korrelation der Pyridiniumstickstoffverschiebungen $\Delta\delta^{14}\text{N}$ in *o*-substituierten N-Äthylpyridiniumkationen mit den Ladungsdichtedifferenzen Δq_N am Stickstoff^{a)}

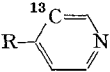
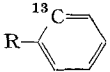
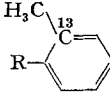
a) Die eingezeichnete Gerade mit einer Steigung von 229 ppm/ π -Elektron entspricht der für die *m*-/*p*-substituierten N-Methylpyridiniumkationen gefundenen Korrelationsgeraden [8].

mente der Bindungsordnungsmatrix zu den Nachbaratomen enthält, berücksichtigt werden [6].

In der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie von substituierten Benzolen und Pyridinen sind für die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne in *o*-Stellung zum Substituenten ähnliche Effekte beobachtet worden. *Spiesecke & Schneider* [2] interpretierten die *ortho*-Verschiebungen auf Grund des Modells der magnetischen Anisotropie. *Lauterbur* [3] hingegen postulierte, dass Verschiebungen in der Grössenordnung der *ortho*-Effekte nicht allein dem magnetischen Anisotropiebeitrag des Substituenten zugeschrieben werden können. Die von *Lazzaretti & Taddei* [16] gefundenen Korrelationen zwischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und totalen Elektronendichten ergeben für den Fall der *o*-Substitution ein ähnliches Bild, wie dies aus Fig. 1 für die ^{14}N -Verschiebungen ersichtlich ist.

Mit Hilfe der in Tab. 3 zusammengestellten ^{13}C -Daten soll abgeklärt werden, wie weit die ^{14}N -Verschiebungen mit den entsprechenden *ortho*-Substitutionseffekten in der ^{13}C -Kernresonanz vergleichbar sind. Die $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Werte in der Tab. 3 bedeuten die

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen der dem substituierten C-Atom benachbarten ^{13}C -Kerne in *p*-substituierten Pyridinen und einfach substituierten Benzolen, sowie des ^{13}C -Kerns in 1-Stellung von *o*-substituierten Toluolen^{a)}

Verbindung Nr.	Substituent R	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ [ppm]		
				
1	H	0	0	0
2	F	—	14,3	—
3	Cl	—	—0,2	—
4	Br	—3,3	—3,3	—
5	I	—	—9,9	—3,9
6	CN	—2,2	—4,3	—
7	OCH ₃	—	14,7	11,7
8	CH ₃	—1,3	—0,3	0,6
9	C ₂ H ₅	1,4	2,7	—
10	C ₆ H ₅	3,1	0,8	2,2
12	CHO	1,7	—1,2	—
13	COCH ₃	2,6	—0,2	0,1
14	CO ₂ -Alkyl	—	—0,6 ^{b)}	0,6 ^{b)}
		$\delta^{13}\text{C} \left(\text{Pyridine} \right) =$ 69,2 ppm bez. CS ₂	$\delta^{13}\text{C} \left(\text{Benzene} \right) =$ 65,0 ppm bez. CS ₂	$\delta^{13}\text{C} \left(\text{Toluene} \right) =$ 56,0 ppm bez. CS ₂

a) Die $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Werte beziehen sich auf die unsubstituierten Verbindungen und sind der Literatur entnommen [1] [2] [3] [14].

b) Der Unterschied zwischen einem Methoxycarbonyl- und einem Äthoxycarbonylsubstituenten wurde vernachlässigt.

relativen chemischen Verschiebungen der aromatischen ^{13}C -Kerne in *ortho*-Stellung zum Substituenten R für die Verbindungsklassen der *p*-substituierten Pyridine, der einfach substituierten Benzole und der *o*-substituierten Toluole. Die chemische Verschiebung des *ortho*- ^{13}C -Kernes der Verbindungen mit R=H wurde jeweils gleich Null gesetzt.

In Fig. 2 sind die $\Delta\delta^{14}\text{N}$ -Werte gegen die analogen ^{13}C -Verschiebungen aufgetragen. In allen drei Fällen ergibt sich eine Parallelität zwischen den beiden Verschiebungs-

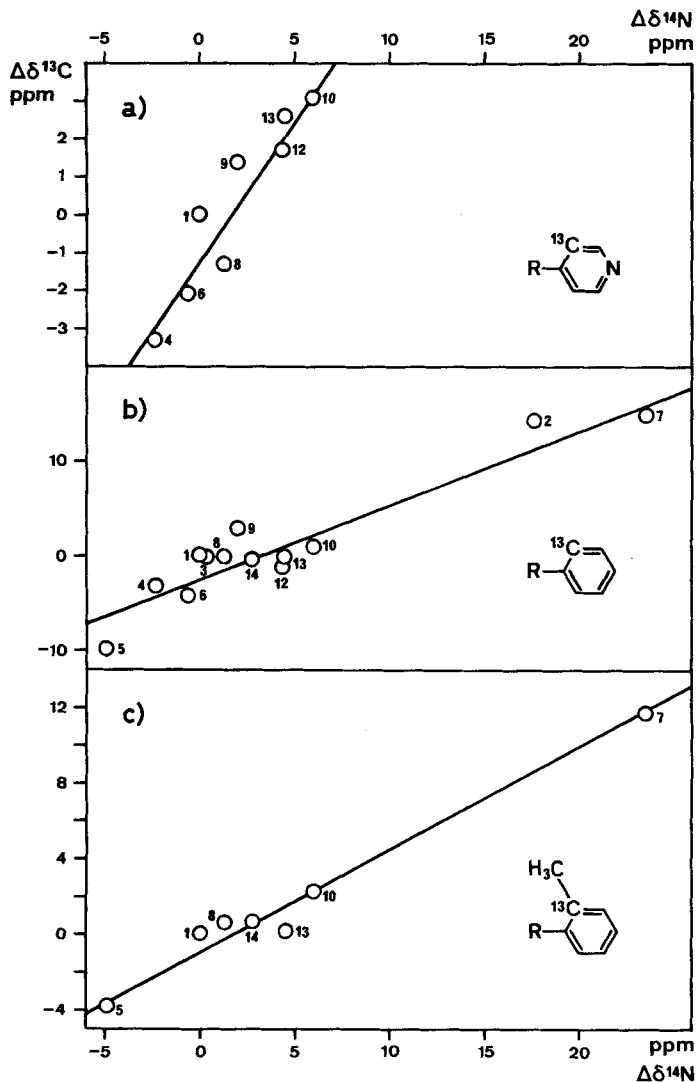


Fig. 2. Korrelationen der Pyridiniumstickstoffverschiebungen $\Delta\delta^{14}\text{N}$ in *o*-substituierten *N*-Äthylpyridiniumkationen mit den entsprechenden ^{13}C -Verschiebungen in:

a) *p*-substituierten Pyridinen, b) einfach substituierten Benzolen, c) *o*-substituierten Toluolen

werten. Es sind jedoch zuwenig Messdaten vorhanden, um statistisch signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Korrelationen festzulegen.

3. Experimentelles. – 3.1. *Herstellung der Verbindungen.* – 3.1.1. *Tetrafluoroborate* [17] [18]: Zu den *o*-substituierten Pyridinen wurden bei -60° äquimolare Mengen von Triäthylloxoniumtetrafluoroborat (*Meerwein-Salz*) gegeben. Die festen Pyridine wurden in Äthylenchlorid gelöst. Je nach Reaktivität des Pyridins lief die Reaktion bei Erwärmen auf 0 bis 40° innert weniger Minuten bis zu einer Stunde ab. Das Einsetzen der Reaktion ist am Ausfallen des N-Äthylpyridiniumsalzes und am entstehenden Äther zu beobachten. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Äthanol, Methanol oder einem Gemisch derselben umkristallisiert.

3.1.2. *Jodide*: Die N-Äthylpyridiniumjodide wurden durch Zugabe eines Überschusses an Äthyljodid zu den Pyridinverbindungen hergestellt. Die festen Pyridine wurden zuerst in Alkohol gelöst.

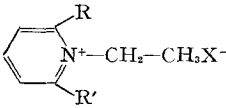
2-Jod-N-äthylpyridiniumjodid: 2-Chlorpyridin wurde mit der dreifachen Menge Äthyljodid 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

3.1.3. *2-Azido-N-äthylpyridiniumtetrafluoroborat* [17]: 2-Brom-N-äthylpyridiniumtetrafluoroborat, in Methanol gelöst, wurde bei 0° mit einer äquimolaren Menge Natriumazid in Methanol versetzt. Nach Absaugen des Natriumbromids liess man 12 Std. stehen und fällte dann durch Zugabe von Äther das 2-Azido-N-äthylpyridiniumtetrafluoroborat aus, das aus Methanol umkristallisiert wurde.

3.1.4. *2,6-Diazido-N-äthylpyridiniumtetrafluoroborat* wurde analog zu 3.1.3 aus 2,6-Dibrom-N-äthylpyridiniumtetrafluoroborat hergestellt.

Die Kernresonanzspektren sämtlicher Verbindungen waren in Übereinstimmung mit den erwarteten Strukturen. Tab. 4 enthält die Smp. der hergestellten Salze.

Tabelle 4. Smp. der *o*-substituierten N-Äthylpyridiniumsalze^{a)}

							
Substituenten		X ⁻	Smp.	Substituenten		X ⁻	Smp.
R	R'		[°C]	R	R'		[°C]
H	H	BF ₄	55–57 (58,5–59,5 [18])	C ₂ H ₃	H	BF ₄	polymerisiert
H	H	J	89–91 (92–93 [19])	N ₃	H	BF ₄	87–88 (88–89 [17])
F	H	BF ₄	52–53 (Zers.)	CHO	H	BF ₄	117–117,5 (Zers.)
Cl	H	BF ₄	79–80	COCH ₃	H	BF ₄	116–117
Br	H	BF ₄	103–104 (102–104 [17])	CO ₂ C ₂ H ₅	H	BF ₄	76–77
J	H	J	159–160	CH ₃	CH ₃	BF ₄	179–181
CN	H	BF ₄	121–122	Cl	Cl	BF ₄	292–293
OCH ₃	H	BF ₄	58–60	Br	Br	BF ₄	281–282
CH ₃	H	BF ₄	85–87	NH ₂	H	J	145–147
C ₂ H ₅	H	BF ₄	63–65	N ₃	N ₃	BF ₄	127–128

^{a)} Die Smp. wurden in offenen Röhrchen in einer Apparatur nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Werte in Klammern sind der Literatur entnommen.

3.2. Die Kernresonanzmessungen erfolgten mittels eines Spektrometers des Typs HFX-10 der Firma Bruker-Spectrospin. Die apparativen Einzelheiten sind in [8] bereits beschrieben worden.

Für die Messung der chemischen Verschiebungen des Pyridiniumstickstoffs mittels heteronuclearer INDOR-Technik wurde die Kopplung zwischen dem Pyridiniumstickstoff und den Methylprotonen der N-Äthylgruppe ausgenützt. In einigen Fällen liessen sich auch die Signale der aromatischen Protonen in meta-Stellung zum Stickstoff zu einer INDOR-Messung heranziehen.

Als Probelösungen fanden 1*m* Lösungen der Pyridiniumsalze in D₂O mit 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonat (DSS) als internem Standard Verwendung, wobei das Signal der internen Referenz zur Feld/Frequenz-Stabilisation diente.

Eine 3*m* Lösung von N-Äthylpyridiniumjodid mit Ammoniumnitrat (1 *m*) als Referenzverbindung wurde im direkten ¹⁴N-Verfahren gemessen. Die Resonanz des Pyridiniumstickstoffs ergab den Wert von 161,0 ± 0,2 ppm bezüglich des Nitratstickstoffs.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. S. Dhami & J. B. Stothers, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2855 (1966); **45**, 233 (1967); P. C. Lauterbur, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1838, 1846 (1961); *J. chem. Physics* **38**, 1415, 1432 (1963); H. L. Retcofsky & R. A. Friedel, *J. physic. Chemistry* **71**, 3592 (1967); H. L. Retcofsky & F. R. McDonald, *Tetrahedron Letters* 1968, 2575.
 - [2] H. Spiesecke & W. G. Schneider, *J. chem. Physics* **35**, 731 (1961).
 - [3] P. C. Lauterbur, *J. chem. Physics* **38**, 1406 (1963).
 - [4] D. Herbison-Evans & R. E. Richards, *Mol. Physics* **8**, 19 (1964).
 - [5] K. Hensen & K. P. Messer, *Chem. Ber.* **102**, 957 (1969).
 - [6] M. Karplus & J. A. Pople, *J. chem. Physics* **38**, 2803 (1963).
 - [7] T. K. Wu, *J. chem. Physics* **51**, 3622 (1969).
 - [8] F. W. Wehrli, W. Giger & W. Simon, *Helv.* **54**, 229 (1971).
 - [9] W. Giger, Diss. Nr. 4691, ETH Zürich, 1971.
 - [10] R. Hoffmann, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963).
 - [11] H. O. Pritchard & R. Skinner, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
 - [12] «Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions», The Chemical Society, London 1958.
 - [13] A. Laurent, *Acta Cryst.* **21**, 710 (1966).
 - [14] K. S. Dhami & J. B. Stothers, *Canad. J. Chemistry* **43**, 479, 498 (1965); *Tetrahedron Letters* 1964, 631.
 - [15] P. A. Straub & H. F. Baumann, private Mitteilung.
 - [16] P. Lazzaretti & F. Taddei, *Org. magnetic Resonance* **3**, 283 (1971).
 - [17] H. Balli & F. Kerstniz, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 4 (1961).
 - [18] H. Meerwein et al., *J. prakt. Chem.* **147**, 281 (1936).
 - [19] J. F. Biellmann & H. Callot, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 397.
-