

## 65. Die Acylierung von 5-Amino-1*H*-1,2,4-triazolen. Eine <sup>13</sup>C-NMR.-Studie

von Tammo Winkler<sup>a)</sup> und Haukur Kristinsson<sup>b)</sup>

Zentrale Funktion Forschung, Physik<sup>a)</sup> und Division Agro<sup>b)</sup>, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

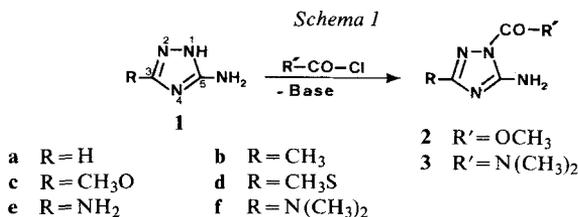
(27. XII. 82)

### The Acylation of 5-Amino-1*H*-1,2,4-triazoles. A <sup>13</sup>C-NMR. Study

#### Summary

The acylation of 3-substituted-5-amino-1*H*-1,2,4-triazoles (**1**) with methyl chloroformate or dimethylcarbamoyl chloride yielded mainly 1-acyl-5-amino-1,2,4-triazoles (**2** and **3**). Acylation of 3-methyl-, 3-methoxy- and 3-methylthio-5-amino-1*H*-1,2,4-triazole (**1b**, **1c** and **1d**) with methyl chloroformate gave up to 10% of the 1-acyl-3-amino-1,2,4-triazoles. For the unsubstituted 5-amino-1,2,4-triazole (**1a**), a (1:1)-mixture of the 3- and 5-isomers **2a** and **4** was obtained in dioxane in the presence of triethylamine. No 4-acylated product was detected in contrast to earlier reports. The structures of the reaction products were determined with the aid of proton coupled <sup>13</sup>C-NMR. spectra using the corresponding *N*-methyl-1,2,4-triazoles as reference compounds.

**1. Einleitung und Problemstellung.** – Über den Verlauf der Acylierung von 5-Amino-1*H*-1,2,4-triazolen (**1**) bestehen in der Literatur [1-8] widersprüchliche Angaben. So wurde vor kurzem berichtet [2], dass bei der Acylierung von 3-substituierten 5-Aminotriazolen (**1**, R = Alkylthio, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO und *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>) mit Chlorameisensäure-methylester, Dikohlensäurediäthylester, Methyl- und Phenylisocyanat, 4-Acyl-Derivate erhalten wurden, ein für uns unerwartetes Ergebnis. Vor einigen Jahren haben wir nämlich aus **1** zahlreiche Acyl-Verbindungen hergestellt, wovon ein Teil in Patentschriften veröffentlicht wurde [3]. Aufgrund von IR.- und <sup>1</sup>H-NMR.-Daten sowie von Literaturangaben [4-6] haben wir bei den isolierten Produkten das Vorliegen von 1-Acyl-5-aminotriazolen gemäss *Schema 1* angenommen (bezüglich R und R' s. [3]).



Die Umsetzung von unsubstituiertem Aminotriazol **1a** mit Säurechloriden und Isocyanaten ist untersucht worden [5–7]. Danach sind 1-Acyl-5-aminotriazole die Hauptprodukte, allerdings wurde in einigen Fällen [6] [7] die Bildung von 1-Acyl-3-aminotriazol als Nebenprodukt beobachtet. Das 1-Acyl-3-aminotriazol wurde sogar als Hauptprodukt bei der Acylierung des Natriumsalzes des Aminotriazols **1a** mit Dimethylcarbamoylchlorid in Tetrahydrofuran erhalten [8]. Die 1-Acyl-3-aminotriazole können sich aber in die 1-Acyl-5-aminotriazole umlagern [7]. Bei diesen Untersuchungen wurden keine 4-Acyl-Verbindungen erhalten.

Ebenfalls bekannt [6] [7] ist die thermische Umlagerung der Ring-*N*-acylierten Verbindungen in die thermodynamisch stabileren *exo-N*-Acyl-Verbindungen. Darum erfolgt bei energischen Bedingungen die Acylierung häufig am *exo*-cyclischen N-Atom. Die Leichtigkeit dieser Umlagerung ist aber stark von der Art der Acyl-Gruppe abhängig.

Bis jetzt erfolgte die Strukturaufklärung der Acylaminotriazole aufgrund der IR.- und <sup>1</sup>H-NMR.-Daten, die aber nicht immer eindeutige Aussagen erlauben. Wir haben deshalb die Frage der Stellungsselektivität mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopie untersucht, da diese Methode selbst beim Vorliegen nur eines Isomeren eine eindeutige Strukturzuordnung ermöglicht.

**2. Ergebnisse und Diskussion.** – Für die Untersuchung wählten wir die Aminotriazole **1a–f** und als Acylierungsmittel Chlorameisensäure-methylester ( $R' = OCH_3$ ) und Dimethylcarbamoylchlorid ( $R' = N(CH_3)_2$ ). Die Umsetzung mit Chlorameisensäure-methylester wurde sowohl in Pyridin unter Eiskühlung als auch in Dioxan im Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur durchgeführt, diejenige mit Dimethylcarbamoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung. Die geringe Reaktivität von Dimethylcarbamoylchlorid erlaubt keine Carbamoylierung der Aminotriazole **1** mit Triäthylamin in Dioxan bei Raumtemperatur. Die Umsetzung von **1e** mit Chlorameisensäure-methylester und Triäthylamin ist wegen der geringen Löslichkeit des Aminotriazols in Dioxan bei Raumtemperatur schwer durchführbar. Wir fanden, dass die Acylierung von **1** in Pyridin oder mit Triäthylamin als Base überwiegend und in hoher Ausbeute zu den erwarteten 1-Acyl-5-aminotriazolen **2** und **3** führt (s. *Tab. 1* und *2*). Eine Ausnahme bildet das unsubstituierte Aminotriazol **1a**: Mit Chlorameisensäure-methylester und Triäthylamin erhielten wir ein Gemisch von 5- und 3-Aminoverbindungen (**2a** und **4**, s. *Tab. 5*) im Verhältnis 1:1 und in Pyridin im Verhältnis 25:1. Bei der Reaktion von **1a** mit Dimethylcarbamoylchlorid in Pyridin und von **1b**, **1c** bzw. **1d** mit Chlorameisensäure-methylester und Triäthylamin haben wir ferner im eingedampften Reaktionsgemisch neben **3a**, **2b**, **2c** bzw. **2d** auch ca. 10% des jeweiligen 1-Acyl-3-aminoderivats mit <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopie nachweisen können. Die Aufarbeitung der Acylierungsversuche (s. *Exper. Teil*) ergab aber nur die Hauptprodukte **2** und **3** mit Ausnahme der Acylierung von **1a** mit Chlorameisensäure-methylester in Dioxan in Gegenwart von Triäthylamin, wo ein Gemisch von **2a** und **4** in einer Gesamtausbeute von 90% erhalten wurde (s. *Tab. 1*). Eine Trennung wurde nicht vorgenommen.

Die Struktur der Reaktionsprodukte wurde folgendermassen aufgeklärt: Grundsätzlich sind bei der Acylierung von **1** vier verschiedene Strukturen möglich, nämlich eine *exo*-NH-Acyl-Struktur und drei Ring-*N*-Acyl-Strukturen. Die *exo*-NH-

Tabelle 1. Ausbeute, Smp. und analytische Daten der Acylierungsprodukte 2a-f aus 1 und Chlorameisensäure-methylester

Verb.	R	Smp. [°C]	Ausbeute (%)		Formel	Analyse		
			Pyridin	(Et) <sub>3</sub> N/ Dioxan		Ber. C	H	N
2a	H	168–170	62	90 <sup>a)</sup> <sup>b)</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (142,12)	Ber. C 33,81 Gef. „ 33,7	H 4,26 „ 4,4	N 39,43% „ 38,8%
2b	CH <sub>3</sub>	157–158	74	73	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (156,15)	Ber. C 38,46 Gef. „ 38,4	H 5,16 „ 5,2	N 35,88% „ 35,4%
2c	CH <sub>3</sub> O	190–192	76	73	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (172,14)	Ber. C 34,89 Gef. „ 34,9	H 4,69 „ 4,7	N 32,55% „ 32,6%
2d	CH <sub>3</sub> S	156–157 <sup>c)</sup>	77	72	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (188,21)	Ber. C 31,93 Gef. „ 32,0	H 4,29 „ 4,3	N 29,77% „ 29,6%
2e	NH <sub>2</sub>	205–208	86		C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (157,13)	Ber. C 30,58 Gef. „ 30,7	H 4,49 „ 4,4	N 44,57% „ 43,1%
2f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	192–193	81	74	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (185,19)	Ber. C 38,92 Gef. „ 38,9	H 5,99 „ 6,1	N 37,82% „ 37,4%

<sup>a)</sup> Gemisch von 2a und 4 im Verhältnis 1:1. <sup>b)</sup> Mit 1a statt Triäthylamin als säurebindendes Mittel wurde 2a in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. <sup>c)</sup> Identisch mit Verbindung 6a nach [2]: Smp. 151–152°.

Acyl-Struktur kann aufgrund der Verschiebung der NH-Protonen [2] ausgeschlossen werden. Ferner absorbiert das NH-Acylgruppen-tragende C-Atom bei höherem Feld als C-Atome die eine NH<sub>2</sub>-Gruppe tragen (vgl. z. B. 7 mit 4 oder 2a in Tab. 5).

Die drei Ring-N-Acyl-Strukturen können durch die chemische Verschiebung der Ring-C-Atome unterschieden werden. Die Zuordnung der Signale der Ring-C-Atome zu den NH<sub>2</sub>-Gruppen-tragenden C-Atome (C–NH<sub>2</sub>) und den R-tragenden C-Atome (C–R) geschieht mit den protonen-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren, in denen die Kopplung von Protonen aus dem Substituenten R mit C–R auftritt. Die so gewonnenen chemischen Verschiebungen von C–R und C–NH<sub>2</sub> (s. Tab. 3) können dann mit den entsprechenden Werten von N-Methyl-aminotriazolen (s. Tab. 4) verglichen werden, deren Verschiebungen von C–R und C–NH<sub>2</sub> durch umfangreiche Literaturdaten [9 und dort zit. Lit.] gesichert sind.

Für 3-Amino-1,5-dimethyl-1,2,4-triazol und 5-Amino-1,3-dimethyl-1,2,4-triazol [10] haben wir die Strukturen auch unabhängig von der chemischen Verschiebung der Ring-C-Atome und der NCH<sub>3</sub>-Gruppe durch die vicinale Kopplung der NCH<sub>3</sub>-Protonen mit dem jeweiligen C(5) bewiesen. Bei einem solchen Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Ersatz einer Methylgruppe durch eine Acylgruppe zu Tieffeldverschiebungen führt (bis zu 3,5 ppm, vgl. Tab. 5 mit Tab. 4; siehe dazu auch [12]). Ein Vergleich von Tab. 3 mit Tab. 4 zeigt dann, dass 2 und 3 1-Acyl-5-aminoverbindungen sind. So absorbiert C–NH<sub>2</sub> stets zu hoch und C–R zu tief für 1-Acyl-3-aminoverbindungen. Dabei kann der Substituenteneffekt von R auf C–R mit den entsprechenden Werten von 2-substituierten Pyridinen [11] abgeschätzt werden. Ebenso absorbieren die C–R bei zu tiefem Feld für 4-Acylverbindungen (vgl. Tab. 4), auch wenn eine Tieffeldverschiebung von ca. 3 ppm

Tabelle 2. Ausbeute, Smp. und analytische Daten der Acylierungsprodukte 3a-f aus 1 und Dimethyl-carbamoylchlorid

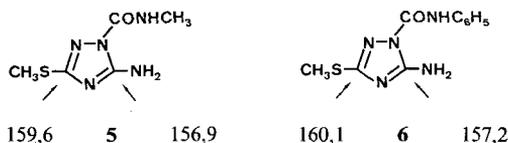
Verb.	R	Smp. [°C]	Ausbeute (%)	Formel	Analyse
3a	H	144–145 <sup>a)</sup>	78	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O (155,16)	Ber. C 38,70 H 5,85 N 45,14% Gef. „ 38,9 „ 5,8 „ 45,4%
3b	CH <sub>3</sub>	119–121	86	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O (169,19)	Ber. C 42,60 H 6,55 N 41,39% Gef. „ 43,0 „ 6,7 „ 40,9%
3c	CH <sub>3</sub> O	143–144	84	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (185,19)	Ber. C 38,92 H 5,99 N 37,82% Gef. „ 38,9 „ 6,1 „ 37,6%
3d	CH <sub>3</sub> S	96–98 <sup>b)</sup>	79	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> OS (201,25)	Ber. C 35,81 H 5,51 N 34,80% Gef. „ 35,8 „ 5,5 „ 34,7%
3e	NH <sub>2</sub>	152–153	60	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O (170,18)	Ber. C 35,29 H 5,92 N 49,38% Gef. „ 35,1 „ 6,0 „ 48,8%
3f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	123–124	86	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O (198,23)	Ber. C 42,42 H 7,12 N 42,40% Gef. „ 42,6 „ 7,2 „ 42,0%

<sup>a)</sup> [8]: Smp. 143.8–144.6°. <sup>b)</sup> [3]: Smp. 93°.

für die Acylgruppe eingesetzt wird. Für die Diaminoverbindungen 2e und 3e ist die 4-Acyl-Struktur auch aus Symmetriegründen ausgeschlossen, da diese nur ein Signal für die Ring-C-Atome aufweisen darf.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen somit, dass die Verbindung 6a in [2], die mit unserer Verbindung 2d identisch ist (Smp. 5° tiefer, aber gleicher Syntheseweg und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum identisch) nicht ein 4-Acyl-aminotriazol ist. Wir haben in diesem Zusammenhang die Herstellung von 5 und 6 (13a und 14a in [2]) wiederholt und deren <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren in (D<sub>6</sub>)DMSO aufgenommen. Die erhaltenen Daten (s. Schema 2) zeigen eindeutig dass auch 5 und 6 am N(1) acyliert sind. Analog dazu dürften auch die übrigen in [2] als 4-Acyl-aminotriazole beschriebenen Verbindungen 1-Acyl-5-aminotriazole sein.

Schema 2



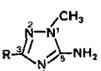
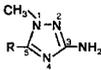
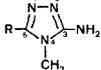
Frau I. Munch danken wir für sorgfältige präparative Mitarbeit.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten von 1-Acyl-5-aminotriazolonen 2 und 3

Verb.	R	$^1\text{H}$ -NMR. <sup>a)</sup>		$^{13}\text{C}$ -NMR.					Lösungsmittel		
		R	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O/ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	Lösungsmittel	C-R	C-NH <sub>2</sub>	CO		CH <sub>3</sub> O/ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	R(C)
2a	H	7,50	7,33	3,95	(D <sub>6</sub> )DMSO	151,2	157,5	150,4	54,4		(D <sub>6</sub> )DMSO
2b	CH <sub>3</sub>	2,25	7,05	4,02	(D <sub>6</sub> )DMSO	159,7	157,6	150,3	54,1	13,8	(D <sub>6</sub> )DMSO
2b	CH <sub>3</sub>					160,6	158,3	151,1	54,7	14,1	CDCl <sub>3</sub>
2c	CH <sub>3</sub> O	3,83	7,40	3,92	(D <sub>6</sub> )DMSO	166,6	157,6	150,4	54,1	55,9	(D <sub>6</sub> )DMSO
2d	CH <sub>3</sub> S	2,56	6,80	4,04	CDCl <sub>3</sub>	161,4	157,8	149,8	54,3	12,9	(D <sub>6</sub> )DMSO
2d	CH <sub>3</sub> S					163,0	158,2	150,8	54,8	13,6	CDCl <sub>3</sub>
2e	NH <sub>2</sub>	5,50	7,15	3,86	(D <sub>6</sub> )DMSO	161,8	157,1	150,6	53,7		(D <sub>6</sub> )DMSO
2f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	2,85	7,20	3,86	(D <sub>6</sub> )DMSO	163,4	157,4	150,7	53,7	37,4	(D <sub>6</sub> )DMSO
3a	H	7,45	6,5	3,23	CDCl <sub>3</sub>	148,8	158,6	152,8	39,0		CDCl <sub>3</sub>
3b	CH <sub>3</sub>	2,20	6,85	3,22	CDCl <sub>3</sub>	157,9	159,0	153,0	38,9	14,0	CDCl <sub>3</sub>
3c	CH <sub>3</sub> O	3,90	6,7	3,22	CDCl <sub>3</sub>	165,3	158,6	153,2	38,9	56,2	CDCl <sub>3</sub>
3d	CH <sub>3</sub> S	2,48	6,85	3,20	CDCl <sub>3</sub>	159,7	159,0	152,5	39,0	13,7	CDCl <sub>3</sub>
3e	NH <sub>2</sub>	5,25	6,96	3,13	(D <sub>6</sub> )DMSO	157,6 <sup>b)</sup>	156,0 <sup>b)</sup>	152,3	38,0		(D <sub>6</sub> )DMSO
3e	NH <sub>2</sub>					159,4	158,3	153,4	38,8		CDCl <sub>3</sub>
3f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	2,93	7,25	3,22	CDCl <sub>3</sub>	162,2	158,7	153,8	38,8	37,9	CDCl <sub>3</sub>

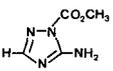
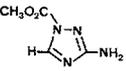
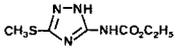
<sup>a)</sup> Alle Signale Singulette. <sup>b)</sup> Zuordnung unsicher.

Tabelle 4.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von *N*-methylierten Aminotriazolen<sup>a)</sup>

Verb.	R	C-R	C-NH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	Lösungsmittel	
	H	148,0	155,4	33,3	(D <sub>6</sub> )DMSO	
	CH <sub>3</sub>	157,2	154,8	33,2	CDCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C(3) 13,9
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	157,1	156,5	33,6	(D <sub>6</sub> )DMSO	
	H	143,0	164,2	35,3	(D <sub>6</sub> )DMSO	
	CH <sub>3</sub>	151,3	161,8	34,5	CDCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C(5) 11,7
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	152,1	162,6	36,0	(D <sub>6</sub> )DMSO	
	H	140,9	155,2	29,4	(D <sub>6</sub> )DMSO	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	149,8	156,3	30,4	(D <sub>6</sub> )DMSO	

a) R = H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> aus [9]. R = CH<sub>3</sub> diese Arbeit.

 Tabelle 5. *NMR*-Daten von acylierten Aminotriazolen in (D<sub>6</sub>)DMSO

Verb.		C-R	C-NH <sub>2</sub>	NH bzw. NH <sub>2</sub>	Übrige C-Atome
	<b>2a</b>	151,2	157,5	7,33	150,4 (CO)
					54,4 (OCH <sub>3</sub> )
	<b>4</b>	146,3	164,9	5,95	148,0 (CO)
					54,5 (OCH <sub>3</sub> )
	<b>7</b>	156,6	150,4	10,5-11,5	153,3 (CO)
				und 12,5-13,5 <sup>a)</sup>	61,3, 14,3 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) 13,7 (CH <sub>3</sub> S)

a)  $^1\text{H-NMR}$ -Daten aus [2].

 Tabelle 6.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von Aminotriazolen **1** in (D<sub>6</sub>)DMSO

Verb.	R	C-R	C-NH <sub>2</sub>	R(C)
<b>1a<sup>a)</sup></b>	H	148,0	158,4	
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	154,9	159,0	13,1
<b>1c</b>	CH <sub>3</sub> O	165,9	156,2	55,3
<b>1d</b>	CH <sub>3</sub> S	156,3	157,9	13,6
<b>1e</b>	NH <sub>2</sub>	158,4	158,4	
<b>1f</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	162,3	158,0	38,3

a) Aus [9].

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Siche [13].  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Aminotriazole **1a-f** sind in *Tabelle 6* zusammengefasst. Die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome legen es nahe, dass das 5-Amino-Tautomere überwiegt (vgl. [9]).

2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acylierung von 1 mit Chlorameisensäure-methylester und Dimethylcarbamoylchlorid in Pyridin.* In eine gut gerührte Lösung von 0,05 mol **1** in 30 ml Pyridin werden 0,055 mol Acylierungsmittel unter Eiskühlung getropft. Nach dem Rühren über Nacht bei RT. wird das Gemisch eingedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser (**2b**, **2c**, **2d**, **2f**, **3c** und **3d**) oder mit kaltem Äthanol (**2a**, **2e** und **3a**) angeschlämmt und abfiltriert. Bei **3b**, **3e** und **3f** wird der Rückstand kurze Zeit auf dem Wasserdampfbad mit 100 ml Dioxan behandelt, die Dioxanlösung abgetrennt und eingedampft. Der resultierende Rückstand wird dann mit Äther versetzt und abfiltriert. Ausbeute, Smp. und analytische Daten sind den *Tabellen 1* und *2*, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.-Daten der *Tabelle 3* zu entnehmen.

3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acylierung von 1 mit Chlorameisensäure-methylester in Dioxan in Gegenwart von Triäthylamin.* In eine gut gerührte Lösung oder Suspension von 0,05 mol **1** und 7 ml Triäthylamin in 70 ml Dioxan werden 0,055 mol Acylierungsmittel unter Eiskühlung getropft. Dann wird über Nacht bei RT. gerührt, anschliessend eingedampft und der Rückstand analog der Acylierung in Pyridin behandelt. Die isolierten Produkte sind identisch mit denjenigen aus Pyridin. Ausbeuten sind der *Tabelle 1* zu entnehmen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Temple, Jr., in A. Weissberger: Heterocyclic Compounds, Vol. 37. Triazoles 1,2,4, Interscience, New York 1981. S. 299–300 und 315.
- [2] K. Sasse & H. Niedrig, Angew. Chem. 93, 835 (1981).
- [3] H. Kristinsson & K. Rufenacht (Ciba-Geigy AG) DOS 2330606 (1974) C.A. 80, 95962d (1974).
- [4] K. T. Potts & T. H. Crawford, J. Org. Chem. 27, 2631 (1962).
- [5] M. D. Coburn, E. D. Loughran & L. C. Smith, J. Heterocycl. Chem. 7, 1149 (1970).
- [6] T. Hirata, L. M. Twanmoh, H. B. Wood, A. Goldin & J. S. Driscoll, J. Heterocycl. Chem. 9, 99 (1972).
- [7] T. Hirata, H. B. Wood & J. S. Driscoll, J. Chem. Soc. Perkin I 1973, 1209.
- [8] Du Pont, Neth. Appl. 301383 (1965) C.A. 64, P8196d (1966).
- [9] R. N. Butler, T. McEvoy, E. Alcade, R. M. Claramunt & J. Elguero, J. Chem. Soc. Perkin I 1979, 2886.
- [10] B. T. Heitke & C. G. McCarty, J. Org. Chem. 39, 1522 (1974).
- [11] Vgl. z. B. L. Stefaniak, Org. Magn. Reson. 12, 379 (1979); U. Vögeli & W. v. Philipsborn, Org. Magn. Reson. 5, 551 (1973); J. Vicar, J. Vymetal & V. Simanek, Acta Univ. Palackianae Olomucensis, Facultatis Medicae 99, 149 (1981).
- [12] M. Begtrup, R. M. Claramunt & J. Elguero, J. Chem. Soc. Perkin II 1978, 99.
- [13] H. Kristinsson & T. Winkler, Helv. Chim. Acta 65, 2606 (1982).