

# Struktur-Reaktivitätsuntersuchungen mit heterosubstituierten Nitrilen—VII\*

<sup>13</sup>C-, <sup>14</sup>N- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen vom Typ Ar—X—C≡N

R. Radeglia, W. Storek, G. Engelhardt und F. Ritschl

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, DDR

E. Lippmaa, T. Pehk und M. Mägi

Institut für Kybernetik der Estnischen Akademie der Wissenschaften, Tallinn, UdSSR

D. Martin

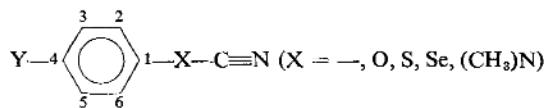
Zentralinstitut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, DDR

(Received 1 January 1973; accepted 5 March 1973)

**Abstract**—The chemical shifts of aromatic nitriles of the general structure *para*-Y—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—X—CN with X = O, S, Se and N(CH<sub>3</sub>) have been investigated by the <sup>13</sup>C NMR technique. For cyanates (X = O) the <sup>14</sup>N shifts and for Y = F the <sup>19</sup>F shifts were likewise measured. The chemical shifts and the corresponding <sup>13</sup>C shift increments  $\Delta_n$  have been found to correlate with the appropriate substituent constants  $\sigma_R^0$ ,  $\sigma_p^0$  and  $\sigma_1$ , as well as with the  $\pi$ -electron densities calculated in the PPP approximation.

**Zusammenfassung**—An aromatischen Nitrilverbindungen der allgemeinen Struktur *para*-Y—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—X—CN mit X = O, S, Se und N(CH<sub>3</sub>) wurden die <sup>13</sup>C-NMR- sowie für X = O die <sup>14</sup>N-NMR- und für Y = F die <sup>19</sup>F-NMR-chemischen Verschiebungen bestimmt. Die Meßergebnisse wurden in Zusammenhang mit der elektronischen Struktur der Moleküle (Substituentenkonstanten,  $\pi$ -Elektronendichten in PPP-Näherung) diskutiert.

Um die  $\pi$ -Elektronenstruktur konjugierter aromatischer Verbindungen zu untersuchen, bietet sich die NMR-Spektroskopie schwerer Kerne besonders deshalb an, weil im Gegensatz zur <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie störende Einflüsse der magnetischen Anisotropie von Molekülgruppen auf die chemischen Verschiebungen von geringerem Einfluß auf die Aussagekraft dieser Meßgrößen sind. In Anlehnung an IR-spektroskopische<sup>2</sup> und Dipolmoment-Messungen<sup>3</sup> sowie reaktionskinetische<sup>4</sup> und quantenchemische Untersuchungen<sup>5</sup> an Verbindungen vom Typ



haben wir die <sup>13</sup>C-, <sup>14</sup>N- und für Y = F auch die <sup>19</sup>F-NMR-chemischen Verschiebungen bestimmt und die Meßergebnisse in Hinblick auf früher abgeleitete Vorstellungen<sup>2 bis 5</sup> über den elektronischen Aufbau der Verbindungen diskutiert.

## <sup>13</sup>C-NMR

Wie von Savitsky<sup>6</sup> gezeigt worden ist, kann die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome eines *para*-disubstituierten Benzolringes in guter Näherung durch Substituenteninkremente dargestellt werden. Die Additivität dieser Substituentenbeiträge konnte auch bei

\* VI Mittelung, siehe Lit. 1.

den hier untersuchten Verbindungsklassen bestätigt werden. Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten chemischen Verschiebungen der Grundkörper (Y = H) sowie durch Vergleich der ebenfalls angegebenen Verschiebungen der *para*-substituierten Phenyl-nitrilverbindungen mit denen der entsprechenden Phenylverbindungen<sup>7</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—Y wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Verschiebungssinkremente für die Gruppen —X—CN abgeleitet. Mit aufgenommen wurden die Beiträge der —CN-Gruppe, die aus den Angaben von Wehrli u.a.<sup>8</sup> abgeleitet wurden.†

Die Verschiebungssinkremente für die *para*-Stellung zum Substituenten  $\Delta_4$  lassen sich bekanntlich mit den  $\sigma_p^0$ -Substituentenkonstanten linear korrelieren.<sup>9</sup> Wie aus Abb. 1 folgt, fügen sich die Werte der —X—CN-Gruppierungen gut in die bekannte Abhängigkeit ein. Die Inkremente für die zum Vergleich angeführten Substituenten wurden der Literatur<sup>7,10</sup> entnommen, die  $\sigma_p^0$ -Werte für —X—CN (siehe unten) sind in unserem Arbeitskreis früher diskutiert worden.<sup>2</sup> Ein entsprechendes Bild ergibt die Korrelation der Differenz  $\Delta_4 - \Delta_3$  mit  $\sigma_R^0$ , wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Nach Taft u.a.<sup>11</sup> soll bei monosubstituierten Benzolen die Verschiebungsdifferenz  $\delta_p - \delta_m$  ein gutes Maß für die  $\pi$ -Elektronendichte in *para*-Stellung zum Substituenten darstellen. In Abb. 3 wurde die Differenz der Verschiebungssinkremente  $\Delta_4 - \Delta_3$  über der Elektronendichte  $q_4$ , die in PPP-Näherung berechnet wurde,<sup>5</sup> aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Verschiebungsdifferenz tatsächlich linear von  $q_4$  abhängt.

Entsprechend dem von Wehrli u.a.<sup>8</sup> angegebenen Befund bei den substituierten Benzonitrilen, hängt auch bei den substituierten Phenylcyanaten *p*—Y—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—CN die chemische Verschiebung in Position 1 von der  $\pi$ -Elektronendichte  $q_1$  an diesem Zentrum linear ab, wie Abb. 4 ausweist.

## <sup>14</sup>N-NMR

Die chemische Verschiebung  $\delta(^{14}\text{N})$  des Nitrilstickstoffatoms der *para*-substituierten Phenylcyanate *p*—Y—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—CN ist im Rahmen der Meßgenauigkeit

† Dabei wurde nachgewiesen, daß die genannten Autoren beim *p*-Nitrobenzonitril die Zuordnung der chemischen Verschiebungen in den Positionen 2, 6 bzw. 3, 5 vertauscht haben.

TABELLE 1. KOHLENSTOFF-13-(STANDARD: TETRAMETHYLSILAN<sup>a</sup>) UND STICKSTOFF-14-(STANDARD: NITROMETHAN)-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN ppm VON *p*-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-CN (VERSCHIEBUNGEN NACH TIEFEREN FELDERN POSITIV)

—X—	Y—	<sup>13</sup> C-NMR					<sup>14</sup> N-MR
		C <sub>1</sub>	C <sub>2,6</sub>	C <sub>3,5</sub>	C <sub>4</sub>	CN	
—O—	H—	153,5	115,8	131,2	127,5	109,2	—211 ± 3 —213 ± 3 —212 ± 3 (75°C) —215 ± 3 —189 ± 5 (85°C)
	CH <sub>3</sub> —	151,8	115,5	131,5	137,4	109,5	
	Cl—	152,3	117,8	131,3	132,9	109,2	
	CH <sub>3</sub> O—	147,5	116,8	116,0	158,8	109,9	
	NO <sub>2</sub> —	156,9	117,1	126,9	146,5	107,9	
—S—	H—	124,8	131,0	130,7	130,7	111,9	21,9
	CH <sub>3</sub> —	121,4	131,7	131,1	140,8	111,6	
	Cl—	123,9	132,1	131,2	136,5	110,9	
—Se—	H—	123,2	133,6	131,4	130,6	103,3	22,0
	CH <sub>3</sub> —	119,4	133,9	132,1	141,0	103,0	
<sup>13</sup> C von N—CH <sub>3</sub>							
—N(CH <sub>3</sub> )—	H—	141,4	115,3	130,3	123,7	114,5	37,3 37,4 37,6 37,8
	CH <sub>3</sub> —	139,0	115,5	130,8	133,2	115,0	
	CH <sub>3</sub> O—	134,7	115,4	116,8	156,6	115,2	
	Cl—	140,4	117,4	130,3	128,9	114,4	

<sup>a</sup>  $\delta_{\text{TMS}} - \delta_{\text{Benzol}} = 128,8$  ppm.

TABELLE 2. INKREmente DER <sup>13</sup>C-CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER KOHLENSTOFFATOME DES PHENYLRINGES FÜR DIE SUBSTITUENTEN X—CN

—X—CN	Δ <sub>1</sub>	Δ <sub>2</sub>	Δ <sub>3</sub>	Δ <sub>4</sub>
—CN	—18,0	3,2	—0,5	4,5
—O—CN	24,6	—13,1	2,2	—1,5
—S—CN	—3,8	2,4	2,0	2,0
—Se—CN	—6,1	4,8	2,8	2,5
—N(CH <sub>3</sub> )—CN	13,3	—13,4	1,8	—4,6

ebenfalls eine lineare Funktion der berechneten  $\pi$ -Elektronendichte  $q_N$ . (Siehe Tabelle 1 und Abb. 5) Wie bei der <sup>13</sup>C-Resonanz (siehe oben) steigt die diamagnetische Abschirmung des <sup>14</sup>N-Kernes mit wachsender Elektronendichte.<sup>12</sup> Der Wert von  $\delta^{(14)\text{N}}$  für das unsubstituierte Phenylcyanat stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem von anderen Autoren<sup>13</sup> gemessenen überein.

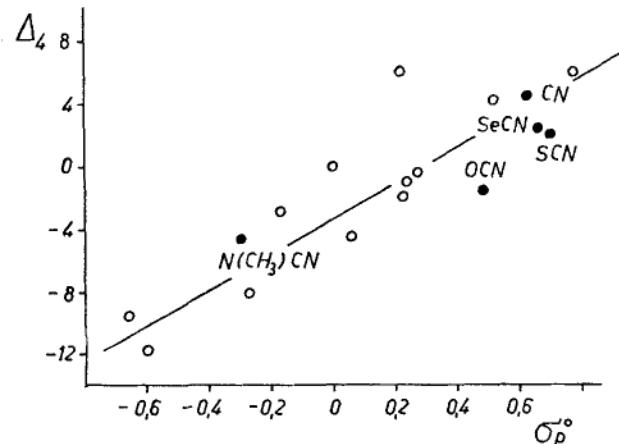


ABB. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungskrement  $\Delta_4$  des Phenylkohlenstoffatoms in *para*-Stellung zum Substituenten in Abhängigkeit von der Hammett-Konstante  $\sigma_p^0$ .

● Ph—X—CN; ○ Ph—Y  
(Y = F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>).

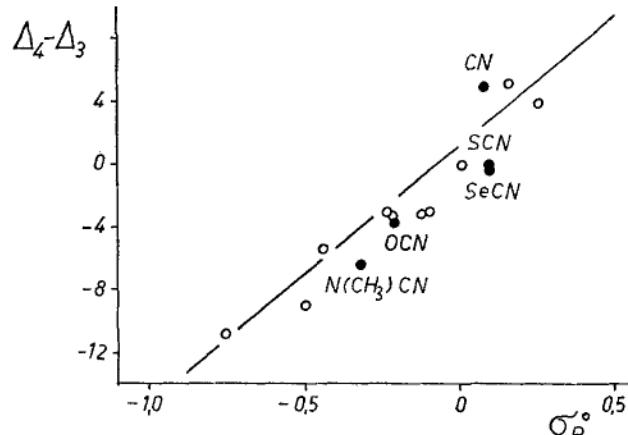


ABB. 2. Differenz der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungskrementen der Phenylkohlenstoffatome in *para*- und *meta*-Stellung zum Substituenten als Funktion von  $\sigma_R^0$ . ● Ph—X—CN; ○ Ph—Y (Y = F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, COCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>).

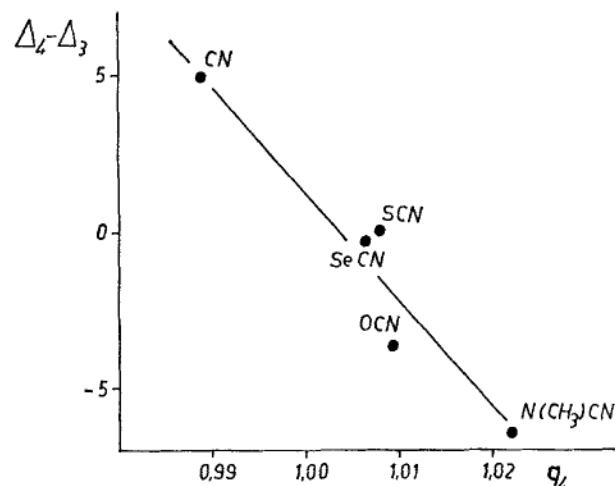


ABB. 3. Differenz der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungskrementen der Phenylkohlenstoffatome in *para*- und *meta*-Stellung zum Substituenten als Funktion der in PPP-Näherung berechneten  $\pi$ -Elektronendichte  $q_4$  für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—X—CN.

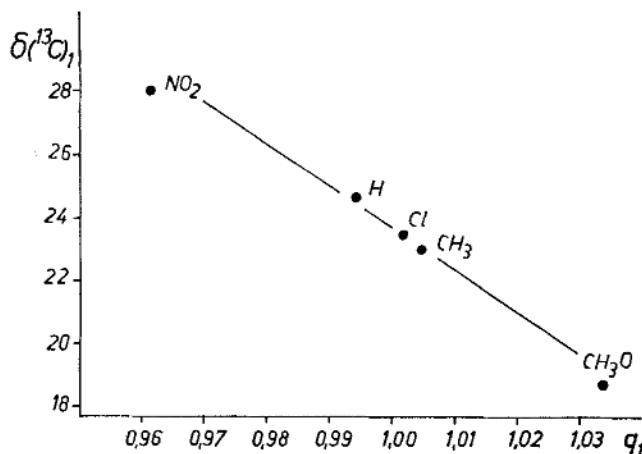


ABB. 4. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung  $\delta_1$  des Phenylkohlenstoffatoms, an das der  $-\text{OCN}$ -Rest gebunden ist, in Abhängigkeit von der  $\pi$ -Elektronendichte  $q_1$  für verschiedene para-substituierte Phenylcyanate  $p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-O-CN}$ .

#### $^{19}\text{F}$ -NMR

Ergänzend zur IR-spektroskopischen Bestimmung der  $\sigma_R^0$ -Konstanten der Substituenten<sup>2</sup>  $-\text{X}-\text{CN}$  haben wir auch die chemischen Verschiebungen  $\delta_p(^{19}\text{F})$  von  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$  gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Literaturwerte für die Substituenten<sup>14</sup>  $-\text{CN}$  und<sup>3</sup>  $-\text{OCN}$  wurden ebenfalls in der Tabelle aufgenommen. Nach der Beziehung<sup>15</sup>

$$-\delta_p(^{19}\text{F}) = -7,10\sigma_I - 15,4\sigma_R^0 + 3,1$$

wurden aus den  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen (Lösungsmittel:  $\text{CCl}_4$ ) unter Benutzung der IR-spektroskopisch bestimmten  $\sigma_R^0$ -Konstanten<sup>2</sup> die induktiven Konstanten  $\sigma_I$  der Substituenten abgeschätzt (Fehler:  $\pm 0,1$ ).

Die  $\sigma_I$ -Konstanten sind ebenso wie die nach  $\sigma = \sigma_I + \sigma_R^0$  berechneten Hammettschen Substituentenkonstanten  $\sigma^0$  zusammen mit entsprechenden Literaturwerten<sup>3,16</sup> der letzteren in Tabelle 4 angeführt. Die Übereinstimmung zwischen den aus spektroskopischen Daten berechneten und den konventionell bestimmten  $\sigma^0$ -Konstanten ist zufriedenstellend (analoge Ergebnisse für Phenylthiocyanat siehe<sup>17</sup>).

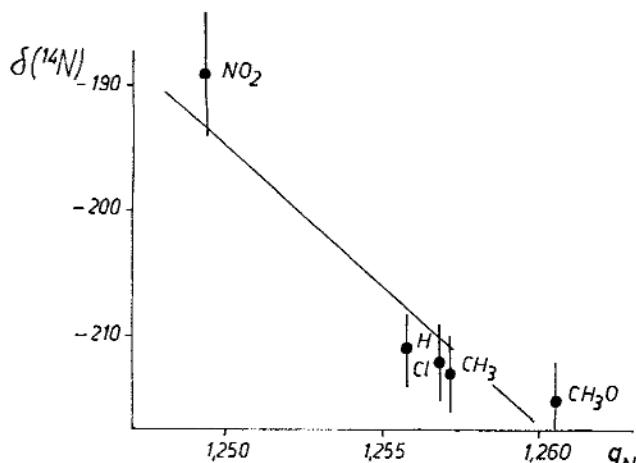


ABB. 5. Die  $^{14}\text{N}$ -NMR-chemische Verschiebung  $\delta(^{14}\text{N})$  des Nitrilstickstoffatoms als Funktion von der  $\pi$ -Elektronendichte  $q_N$  am gleichen Atom für verschiedene  $p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-O-CN}$ .

TABELLE 3.  $^{19}\text{F}$ -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$ . STANDARD:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$

$-\text{X}-\text{CN}$	Lösungsmittel: $\text{CCl}_4$	Lösungsmittel: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
$-\text{CN}$	9,6	
$-\text{O-CN}$	-2,32	-2,37
$-\text{S-CN}$	2,75	2,40
$-\text{Se-CN}$	2,86	2,00
$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	-7,7	-7,9

TABELLE 4. SUBSTITUENTENKONSTANTEN  $\sigma_I$  UND  $\sigma^0$  VON  $-\text{X}-\text{CN}$

$-\text{X}-\text{CN}$	$\sigma_I$ (berechnet)	$\sigma^0$ (berechnet)	$\sigma^0$ (Literatur)
$-\text{O-CN}$	0,6	0,4	0,48 Ref. 2
$-\text{S-CN}$	0,6 <sup>a</sup>	0,7	0,699 Ref. 15
$-\text{Se-CN}$	0,6	0,7	0,664 Ref. 15
$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	0,0	-0,3	

<sup>a</sup> 0,63 nach Lit. 17.

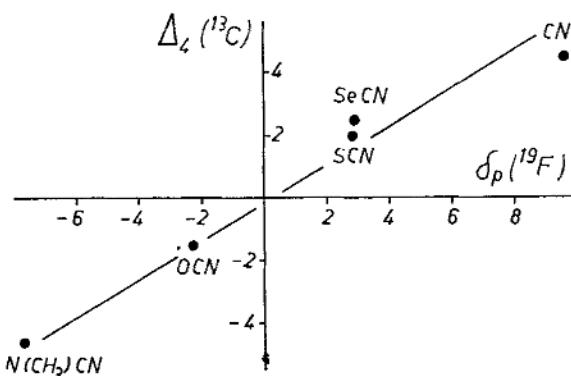


ABB. 6. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung  $\Delta_4(^{13}\text{C})$  des Phenylkohlenstoffatoms in para-Stellung zum Substituenten von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X-CN}$  in Abhängigkeit von der  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebung  $\delta_p(^{19}\text{F})$  von  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$ .

Wie zu erwarten, ist auch ein linearer Zusammenhang zwischen der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung des C-Atoms<sup>4</sup> von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X-CN}$  und  $\delta_p(^{19}\text{F})$  von  $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$  zu beobachten, wie in Abb. 6 dargestellt worden ist.

Über die Abhängigkeit der  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebung  $\delta_p(^{19}\text{F})$  von der  $\pi$ -Elektronendichte  $q_F$  des Fluoratoms der parafluorosubstituierten Phenylnitrilverbindungen wurde bereits an anderer Stelle berichtet.<sup>5</sup> Es ist bemerkenswert, daß  $\delta_p(^{19}\text{F})$  auch mit  $q_4$  dieser Verbindungen linear korrelierbar ist ( $r = -0,953$ ), wie auf Grund der Ausführungen bei<sup>15</sup> auch zu erwarten ist, und auch linear von  $q_4$  der unsubstituierten Phenylnitrilverbindungen abhängt ( $r = -0,960$ ). Ein eventueller Einfluß der d-Orbitale des S-bzw. des Se-Atomes auf die berechneten  $\pi$ -Elektronendichten wird in<sup>5</sup> diskutiert.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Universal-NMR-Spektrometer<sup>18</sup> bei einer Grundfrequenz von 15,1 bzw. 4,3 MHz unter Anwendung des time-sharing-Versahrens aufgenommen. Bei der Messung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen wurde die  $^{13}\text{C}-^{1}\text{H}$ -Rauschentkopplungstechnik verwendet. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden bei 56 MHz mit einem JNM-3H-60-Spektrometer der Firma JEOL (Tokyo) gemessen. Alle chemischen Verschiebungen sind nach tieferen Feldern positiv definiert. Die Meßfehler betragen im Falle der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen  $\pm 0,3$  ppm und für die  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungen  $\pm 0,05$  ppm. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden an 50% igen Lösungen, die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren an den reinen Verbindungen gemessen. Wenn in Tabelle 1

nicht anders angegeben, lag die Meßtemperatur bei  $^{19}\text{F}$  und  $^{14}\text{N}$  um  $25^\circ$ , bei  $^{13}\text{C}$  jedoch aufgrund der durch die  $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ -Doppelresonanz bedingten dielektrischen Verluste in der Probe bei etwa  $50^\circ\text{C}$ .

## Verbindungen

Die substituierten Arylcyanate,<sup>19</sup> Arylthiocyanate<sup>20</sup> Arylselenocyanate<sup>21</sup> und *N*-Methyl-arylcyanamide<sup>22</sup> wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

*p*-Fluor-phenylcyanat erhielten wir nach Angaben von<sup>3</sup> und *p*-Fluor-phenylthiocyanat nach.<sup>23</sup>

*p*-Fluor-phenylselenocyanat wurde aus *p*-Fluorbenzoldiazoniumchlorid und KSeCN analog<sup>21</sup> als gelbe Flüssigkeit vom  $K_{p,14}$  126 bis  $132^\circ$  erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{FNSe}$	Ber. C 42,02	H 2,02	N 7,00
(200,1)	Gef. C 42,25	H 2,12	N 7,29

*N*-Methyl-*p*-fluor-phenylecyanamid wurde durch Cyanierung von *p*-Fluor-*N*-methylanilin mit einer ätherischen Bromcyan-Lösung in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat in ätherisch-wässriger Suspension hergestellt. Farblose Blättchen aus Äthanol,  $F_p$  56 bis  $59^\circ$ .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{FN}_2$	Ber. C 63,97	H 4,69	N 18,65
(150,2)	Gef. C 63,92	H 4,62	N 18,50

Die Reinheit aller Produkte wurde gaschromatographisch und IR-spektroskopisch überprüft.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. D. Martin und K. Oehler, *J. Prakt. Chem.* **314**, 93 (1972).
2. D. Martin und W. Brause, *J. Prakt. Chem.* **312**, 789, (1970); **312**, 813 (1970); D. Martin, W. Brause und R. Radeglia, **312**, 797 (1970).
3. D. Martin und W. Brause, *Chem. Ber.* **102**, 2508 (1969).
4. D. Martin, K. Nadolski, R. Bacaloglu und I. Bacaloglu, *J. Prakt. Chem.* **313**, 58 (1971); **313**, 839 (1971).
5. F. Ritschl, in Vorbereitung.
6. G. B. Savitsky, *J. Phys. Chem.* **67**, 2723 (1963).
7. T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5397 (1966); W. R. Woolfenden und D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1496 (1966); T. Pehk und E. Lippmaa, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Keemia-Geol.* **17**, 195 (1968).
8. F. W. Wehrli, J. W. deHaan, A. J. M. Keulemans, O. Exner und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **52**, 103 (1969).
9. G. E. Maciel und J. J. Natterstad, *J. Chem. Phys.* **42**, 2427 (1965).
10. H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 722 (1961).
11. R. W. Taft, in P. R. Wells (Ed.), *Linear Free Energy Relationships*, Academic Press, London, 1968, S. 103; J. E. Bloor und D. L. Breen, *J. Phys. Chem.* **72**, 716 (1968); P. C. Lauterbur, *Tetrahedron Letters* 274 (1961); H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961); G. C. Levy, G. L. Nelson und J. D. Cargioli, *Chem. Commun.* 506 (1971); P. Lazzaretti und F. Taddei, *Org. Magn. Resonance* **3**, 283 (1971); sowie<sup>7</sup> und<sup>8</sup>.
12. M. Witanowski, *Tetrahedron* **23**, 4299 (1967); *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5683 (1968).
13. W. Becker und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **25b**, 101 (1970).
14. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey und L. H. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4809 (1952).
15. H. Suhr, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **68**, 169 (1964); R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Anderson und G. T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 709 (1963); **85**, 3146 (1963); R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7007 (1970).
16. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
17. W. A. Sheppard und R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1919 (1972).
18. E. Lippmaa, T. Pehk und J. Past, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Füüs.-Matem.* **16**, 345 (1967).
19. D. Martin, *Chem. Ber.* **97**, 2689 (1964).
20. M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 773.
21. H. Reinboldt, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 917.
22. F. Möller, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 11/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, S. 982.
23. E. Lieber und T. Enköji, *J. Org. Chem.* **26**, 4472 (1961).