

Relative Reaktivität konjugierter Alkene gegenüber Diarylcarbenium-Ionen

Rudolf Pock und Herbert Mayr*

Institut für Chemie der Medizinischen Universität zu Lübeck,
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

Eingegangen am 17. Februar 1986

Die relativen Reaktivitäten konjugierter Alkene **3** gegenüber Diarylcarbenium-Ionen **2** wurden durch Konkurrenzexperimente bestimmt. In der Reihe 2-substituierter Propene $H_2C=C(CH_3)R$ ergibt sich folgende Reaktivitätsabstufung in bezug auf R: Cyclopropyl \gg Alkyl \gg Vinyl \gg H > Ethinyl. Styrol ist um 3–4 Zehnerpotenzen reaktiver als Propen. Für *para*- und *meta*-substituierte Styrole erhält man Hammett-Beziehungen mäßiger Korrelationsgüte, aus denen $\rho^+ = -5.0$ ($r = 0.993$) bzw. $\rho = -5.2$ ($r = 0.984$) hervorgeht. Ein Übergangszustand, bei dem die positive Ladung auf dem neuen Carbenium-Zentrum weitgehend ausgebildet ist, wird aus diesen Befunden gefolgert.

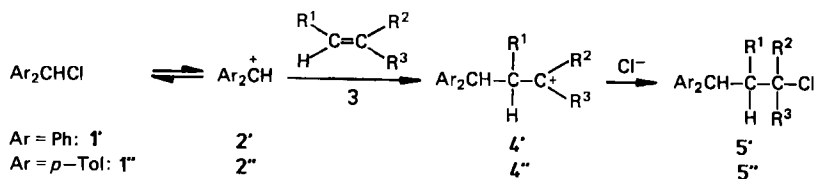
Relative Reactivity of Conjugated Alkenes towards Diarylcarbenium Ions

The relative reactivities of conjugated alkenes **3** towards diarylcarbenium ions **2** have been determined by competition experiments. For 2-substituted propenes $H_2C=C(CH_3)R$ we found the following reactivity sequence with respect to R: cyclopropyl \gg alkyl \gg vinyl \gg H > ethinyl. Styrene exceeds the reactivity of propene by 3–4 orders of magnitude. The *para*- and *meta*-substituted styrenes give moderately linear Hammett plots, from which $\rho^+ = -5.0$ ($r = 0.993$) or $\rho = -5.2$ ($r = 0.984$) is derived. A transition state is deduced, in which a large amount of positive charge is developed at the new carbenium centre.

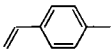

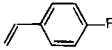
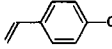
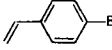
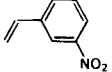
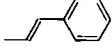






In der voranstehenden Arbeit¹⁾ berichteten wir über die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten Alkyl-substituierter Alkene gegenüber Diarylcarbenium-Ionen. Wir beschreiben nun die gleichfalls nach der Konkurrenzmethode durchgeführte Bestimmung der relativen Reaktivitäten konjugierter Olefine gegenüber dem Diphenyl- und dem Di-*p*-tolylcarbenium-Ion.

1. Reaktionsprodukte

In gleicher Weise, wie früher für die Umsetzung von Styrol (**3b**) mit Diphenylmethylchlorid (**1'**) beschrieben²⁾, ließen sich die Styrole **3b–f** unter Zinkchlorid-Katalyse mit **1''** glatt zu den 1:1-Produkten **5b''–f''** vereinigen. Wegen der hohen Ionisierungstendenz von **5a''** und der daraus resultierenden großen Reaktivität gegenüber Alkenen mußte zu seiner Herstellung **3a** zu einer Mischung aus **1''** und $ZnCl_2$ /Ether getropft werden. Die rasche Folgereaktion von **5a''** mit **3a** verhindert den Einsatz von **3a** bei Reaktivitätsstudien nach der hier verwendeten Konkurrenzmethode.

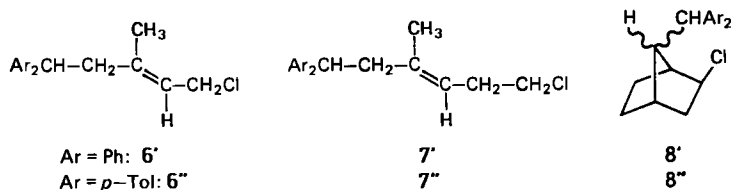


Tab. 1. Zinkchlorid/Ether-katalysierte Umsetzungen der Diarylmethylchloride 1' und 1'' mit konjugierten Alkenen

Alken	Produkte (% Ausb.) mit 1'	Produkte (% Ausb.) mit 1''
	3a	5a'' (80)
	3b	5b' (88) ^{a)} 5b'' (84)
	3c	5c'' (77)
	3d	5d'' (95)
	3e	5e'' (87)
	3f	5f'' (89)
	3g	5g' (60), 5h' (1) ^{b)} 5g'' (89), 5h'' (< 0.5) ^{b)}
	3h	5g' (67), 5h' (21) ^{b)} 5g'' (49), 5h'' (24) ^{b)}
	3i	6' (82) ^{a)} 6'' (76)
	3k	keine Reaktion
	3l	7'' (~ 90) ^{c)}
	3m	5m' (96) ^{d)} 5m'' (91) ^{e)}
	3n	8' (98) ^{f)} 8'' (98) ^{f)}

a) Lit.²⁾. — b) Lit.³⁾. — c) Rohausbeute. — d) Lit.⁵⁾. — e) Lit.¹⁾. — f) Lit.⁶⁾.

Wie an anderer Stelle³⁾ detailliert beschrieben wird, reagiert *trans*-1-Phenyl-1-propen (**3g**) mit **1'** und **1''** mit hoher *anti*-Stereo Selektivität unter Bildung der Addukte **5g'** und **5g''**. Das *cis*-Isomere **3h** liefert dagegen unter diesen Bedingungen Gemische diastereomerer Additionsprodukte. Während Isopren (**3i**) mit **1'**²⁾ und **1''** glatt zu den 1,4-Additionsprodukten **6'** und **6''** reagiert, setzt sich die entsprechende Acetylenverbindung **3k** innerhalb von 5 Wochen bei -78°C nicht mit **1''** um. Der Additionsversuch bei Raumtemperatur führte zur Zersetzung von **3k**.



Beim elektrophilen Angriff auf das Cyclopropylpropen **3l** entsteht zunächst ein Cyclopropylcarbanyl-Kation, das die übliche Homoallyl-Umlagerung⁴⁾ eingeht, so daß schließlich **7''** entsteht. Die HPLC-Analyse zeigt die Bildung zweier weiterer Produkte in geringer Menge ($\leq 10\%$) an, die nicht identifiziert worden sind. Die aus **3m, n** erhaltenen und vorher^{1,5,6)} charakterisierten Additionsprodukte wurden hier als Referenzsysteme bei den Konkurrenzexperimenten verwendet.

2. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten

Die in Schema 1 wiedergegebenen Konkurrenzkonstanten wurden nach der in Lit.¹⁾ beschriebenen Methode bei unterschiedlichen relativen Alken-Konzentrationen bestimmt. Im allgemeinen war die nach Lit.¹⁾ bestimmte Konkurrenzkonstante von der Alken-Zusammensetzung unabhängig, und die Standardabweichungen betragen durchschnittlich 4%.

Tab. 2. Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten von Art und Menge der Lewis-Säure bei -78°C

1' (mmol)	3m (mmol)	3b (mmol)	Lewis-Säure	(mmol)	k_{3m}/k_{3b}
2.00	3.90	4.94	ZnCl ₂	0.38	2.17
2.01	3.98	4.95		1.9	2.33
0.513	1.16	2.50	BCl ₃	0.68	3.03
0.493	1.06	2.39		1.4	3.08
0.493	1.07	2.48		6.8	3.55
0.528	1.07	2.58	SnCl ₄	0.085	3.47
0.548	1.05	2.42		0.30	3.58
0.538	1.14	2.54		0.43	3.38
0.503	1.14	2.53		2.1	3.47

Beim Vergleich von 2-Cyclopropylpropen mit 2-Methyl-1-penten nahm die nach Lit.¹⁾ bestimmte Konkurrenzkonstante **3l/3m** jedoch mit steigender relativer **3l**-Konzentration ab, und das in Schema 1 angegebene Geschwindigkeitsverhältnis ist nur als ungefähres

Anhaltspunkt aufzufassen. Die Ursache für das abweichende Verhalten von **3l**, das auch bei anderen hochreaktiven Alkenen beobachtet wird, ist noch nicht bekannt (Ionenpaar-Effekte?).

Durch Ausgleichsrechnung¹⁾ der in Schema 1 und in Lit.¹⁾ angegebenen Konkurrenzkonstanten erhielt man die in Schema 1 gezeigte Reaktivitätsreihe der Alkene.



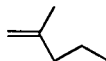
Schema 1

Reaktivität gegenüber Ph_2CHCl , -78°C		Reaktivität gegenüber $p\text{-Tol}_2\text{CHCl}$, -70°C	
Konkurrenzkonstanten	k_{rel}	k_{rel}	Konkurrenzkonstanten
	1.00	70-600	70-600
	0.541	1.00	1.58 ± 0.08
	1.91	0.559	3.63 ± 0.10
	0.437	0.293	4.04 ± 0.32
		0.286	2.08 ± 0.07
		0.252	15.3 ± 0.7
		$6.58 \cdot 10^{-2}$	27.7 ± 0.5
		$6.51 \cdot 10^{-2}$	8.19 ± 0.32
		$3.64 \cdot 10^{-2}$	15.0 ± 0.10
		$1.01 \cdot 10^{-2}$	1.75 ± 0.03
		$7.87 \cdot 10^{-5}$	462 ± 49
		$< 10^{-5}$	98.9 ± 7.6

a) -70°C , b) Lit.¹⁾

Im Gegensatz zum Geschwindigkeitsverhältnis $3\text{m}/3\text{n}^{1)}$ wird die Konkurrenzkonstante $3\text{m}/3\text{b}$ von der Art der Lewis-Säure etwas beeinflusst. Die in Tab. 2 gezeigten Unterschiede sind jedoch klein genug, daß die Vernachlässigung der Anionen im Rahmen der folgenden Diskussion gerechtfertigt erscheint.

Vergleich von Aryl- und Alkyl-Effekten: Styrol ist gegenüber dem Ditolyrcarbonium-Ion 10^4 mal reaktiver als Propen¹⁾ und um den Faktor 4 weniger reaktiv als das 1,1-dialkylierte Ethylen **3m**. Mit diesem Befund in Einklang ist der r_1 -Wert von 4.48, der für die TiCl_4 -initiierte Copolymerisation von Isobuten und Styrol in Dichlormethan bei -20°C bestimmt wurde⁷⁾. In anderen Reaktionssystemen wurden für dieses Monomer-Paar jedoch deutlich von diesem Wert abweichende Copolymerisationsparameter gefunden⁷⁾.

		
	3b	3m
$k_{\text{rel}}(\text{ToI}_2\text{CH}^+, -70^\circ\text{C})$	1.00	$7.98 \cdot 10^3$
		$3.17 \cdot 10^4$

Die Solvolyse von *tert*-Butylchlorid ($k_1 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)⁸⁾ und 1-Phenylethylchlorid ($k_1 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)⁹⁾ in 80proz. wäßrigem Ethanol ergab nahezu übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten. Es wurde daher gefolgert, daß eine Phenylgruppe einen ähnlichen Stabilisierungseffekt auf Carbenium-Ionen ausübt wie zwei Methylgruppen¹⁰⁾. Aus den nahezu übereinstimmenden Hydrierwärmern von Styrol und Isobuten¹¹⁾ kann man auf die gleiche Stabilisierung der beiden Doppelbindungssysteme schließen, so daß die ähnliche Reaktivität von **3b** und **3m** gegenüber **2'** und **2''** die Thermodynamik der Addition des Elektrophils widerspiegelt.

Tab. 3. Relative Reaktivität von Styrol (=St, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (= 1.00) und Isobuten (IB, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) gegenüber verschiedenen Elektrophilen

$k_{\text{IB}}/k_{\text{St}}$	$\text{Br}_2^{12)}$ 24.3	ISCN ¹³⁾ 11.6	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}^{13)}$ 5.12	$\text{PhSeCl}^{14)}$ 135
$k_{\text{IB}}/k_{\text{St}}$	$\text{NOCl}^{13)}$ 10.9	$\text{Hg(OAc)}_2^{15)}$ 171 ^{a)}	$\text{H}_3\text{O}^+^{16)}$ $1.14 \cdot 10^3$	

a) 2-Methyl-1-penten (**3m**).

Tab. 3 zeigt, daß bei anderen elektrophilen Additionen der Reaktivitätsunterschied zwischen Styrol und Isobuten stets größer ist. Besonders ausgeprägt ist der Reaktivitätsvorzug des Isobutens bei den Säure-katalysierten Hydratisierungen.

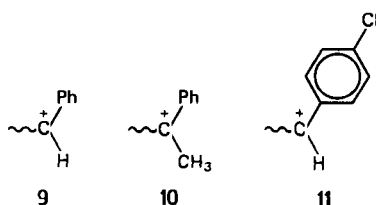
Hammett-Beziehungen sind eine vielfach verwendete Sonde, um Informationen über die Ladungsverteilung in aktivierten Komplexen zu erhalten¹⁷⁾. Häufig ergeben elektrophile Additionen mit substituierten Styrolen jedoch weder mit σ -noch mit σ^+ -Konstanten Beziehungen mit hoher Korrelationsgüte, und es ist nicht immer eindeutig, welcher Verknüpfung der Vorzug gegeben werden soll (Tab. 4).

Tab. 4. Hammettsche Reaktionskonstanten ρ bzw. ρ^+ und Korrelationskoeffizienten r verschiedener elektrophiler Additionen an kernsubstituierte Styrole

Elektrophil	ρ	r	n	ρ^+	r	n	Lit.
Gasphasenbasizitäten der Styrole, 50°C	-22.9	0.943	6	-10.9	0.997	6	18)
$\text{H}_2\text{O}^+ / \text{HClO}_4$, 25°C	- 4.77	0.963	5	- 3.58	0.9991	5	19)
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CCl}_4$, $n = 1/4$, 25°C	- 6.62	0.978	5	- 5.39	0.996	5	20)
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 25°C	- 6.99	0.987	8	- 4.82	0.996	8	20)
Br_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0.1M LiBr, 25°C	- 2.85	0.987	8	- 4.21	0.998	8	21)
$\text{NOCl} / \text{CHCl}_3$, 30°C	- 3.84	0.972	4	- 2.08	0.985	4	13)
$\text{ISCN} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 30°C	- 3.69	0.950	9	- 2.59	0.937	9	13)
$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 30°	- 2.33	0.992	9	- 2.03	0.978	9	13)
$\sim\text{CH-Ph}$ bei SnCl_4 , katal. Copolymerisationen von							
Styrolen, CCl_4 , 0°C	- 2.92	0.953	7	- 2.16	0.968	7	a)
$\text{To}_1\text{CHCl} / \text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$, -70°C	- 5.22	0.984	5	- 4.99	0.993	5	diese Arbeit




a) Berechnet nach Lit.²²⁾.

In Tab. 4 stellen die Arylsulfonylierungen, die über einen cyclischen Übergangszustand verlaufen ($\rho = -2.33$) und die Hydratisierungen in Trifluoressigsäure ($\rho^+ = -5.39$) Extremwerte bezüglich der Reaktionskonstante dar. Die Ditoly-carbenium-Ionen-Additionen zeigen einen der am stärksten negativen ρ^+ -Werte dieser Reihe, woraus auf eine im Übergangszustand stark ausgeprägte positive Ladung am Benzylkohlenstoff geschlossen werden kann. Im Licht dieser Ergebnisse unverstänlich sind die aus Copolymerisationsexperimenten abgeleiteten relativen Reaktivitäten *p*-substituierter Styrole gegenüber Carbenium-Ionen des Typs 9–11, aus denen sich ρ^+ -Werte von nur -1.18 bis -2.16 ableiten lassen²²⁾.



β -Methyl-Effekte: Während die Einführung von β -Methylgruppen in Propen und Isobuten eine deutliche Steigerung der Reaktivität gegenüber zur Verbrückung neigenden Elektrophilen verursacht¹⁾, ist der entsprechende β -Methyl-Effekt bei Styrolen relativ gering: Eine *trans*-Methylgruppe verdoppelt, eine *cis*-Methylgruppe halbiert die Reaktivität gegenüber Brom und *p*-Chlorbenzolsulfonylchlorid (Tab. 5). Eine weniger symmetrische Verbrückung bei den Styrolen dürfte die Ursache sein.

Tab. 5. Einfluß von β -Methylgruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Styrolen mit verschiedenen Elektrophilen





				Lit.
	3b	3g	3h	
Br ₂ , CH ₃ OH, 25°C	1.00	2.11	0.518	12)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂ Cl, (Cl ₂ CH) ₂ , 25°C	1.00	1.90	0.694	23)
H ₃ O ⁺ (H ₂ SO ₄), 25°C	1.00	0.344	0.033	24)
CF ₃ CO ₂ H, 25°C	1.00	0.045	0.049	20)
Ph ₂ CHCl, ZnCl ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 40°C	1.00	0.104	0.0136	25)
Ph ₂ CHCl, ZnCl ₂ /Et ₂ O, CH ₂ Cl ₂ , -78°C	1.00	4.37	0.098	diese Arbeit
Tol ₂ CHCl, ZnCl ₂ /Et ₂ O, CH ₂ Cl ₂ , -70°C	1.00	1.16	0.040	diese Arbeit

Die Addition von Protonen wird durch *cis*- und *trans*-Methylgruppen verlangsamt, was von *Modena* auch für die Addition des Benzhydryl-Kations (2') an 3g und 3h bei 40°C beobachtet wurde²⁵⁾. Im Gegensatz dazu finden wir, daß das *cis*-Isomere 3h gegenüber 2' bei -78°C weniger reaktiv, das *trans*-Isomere 3g aber reaktiver ist als Styrol (3b). Die Diskrepanz wird vermutlich durch die unterschiedliche Temperatur verursacht.

Wie bei den alkylierten Alkenen¹⁾ findet man auch bei Styrolen, daß Methylgruppen am angegriffenen Alken-Kohlenstoff die Addition von Carbenium-Ionen stärker fördern (bzw. weniger hindern) als die Addition von Protonen. Der Befund, daß das Reaktivitätsverhältnis $3g/3b$ bzw. $3h/3b$ gegenüber dem reaktiveren Carbenium-Ion $2'$ größer ist als gegenüber $2''$, steht im Einklang mit den β -Methyleffekten bei alkylierten Ethylenen¹⁾.

Generell zeigt es sich, daß *cis*- β -Methylstyrol gegenüber Elektrophilen weniger reaktiv ist als das *trans*-Isomere. Der Vorzug der *trans*-Verbindung ist gegenüber zur Verbrückung neigenden Elektrophilen (Br_2 , $ArSCl$) weniger stark ausgeprägt als gegenüber Protonen und Carbenium-Ionen, wenn man die Trifluoressigsäure-Addition ausnimmt. Es ist anzunehmen, daß die sterische Resonanzhinderung der *cis*-Verbindung vor allem in den nicht verbrückten Übergangszuständen zum Tragen kommt.

2-Substituierte Propene: Bei der Addition eines Diarylmethyl-Kations an die Propen-Derivate $3i-m$ erhält man Carbenium-Ionen, die sich durch die Art eines α -Substituenten (Propyl, Vinyl, Cyclopropyl, Ethinyl) unterscheiden. Die Protonenaffinitäten von $3i-m$ sind entweder bekannt ($3i, l$) oder lassen sich aus den Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe und der Carbenium-Ionen unter Zugrundelegung von $\Delta H_f^\circ(H^+) = 367.2 \text{ kcal/mol}$ ²⁶⁾ berechnen. Die daraus folgende Sequenz $3l > 3i \approx 3m > 3k$ spiegelt sich in der Geschwindigkeit der Carbenium-Ionen-Additionen an diese vier Doppelbindungssysteme wider. 2-Cyclopropylpropen ($3l$) reagiert um etwa 2 Zehnerpotenzen rascher als $3m$ und $3i$, während $3k$ nicht mit $1''$ zur Reaktion gebracht werden konnte. Da Propen glatt mit $1''$ reagiert¹⁾, verringert der Ersatz von Wasserstoff durch eine Ethinylgruppe die Reaktivität gegenüber Carbenium-Ionen, womit der positive σ^+ -Wert der Ethinylgruppe ($+0.179$)²⁸⁾ in Einklang steht.

				
	<u>3m</u>	<u>3i</u>	<u>3l</u>	<u>3k</u>
$k_{rel} (H_2O^+, 25^\circ C)$	1.00 ^{a, b)}	$8.50 \cdot 10^{-2}$ ^{c)}	$5.39 \cdot 10^2$ ^{b)}	
$k_{rel} ((p\text{-Tol})_2CHCl, -70^\circ C)$	1.00	0.559	70-600	$< 10^{-5}$
Protonenaffinität(kcal/mol)	200.2 ^{d)}	200.4 ^{e)}	209.3 ^{e)}	193.0 ^{f)}

a) Isobuten, b) Lit.²⁹⁾, c) Lit.¹⁶⁾, d) $\Delta H_f^\circ(3m) = -14.2$ ¹¹⁾, $\Delta H_f^\circ(C_3H_7-\dot{C}(CH_3)_2) = 152.8$ ²⁶⁾ e) Lit.²⁶⁾ f) $\Delta H_f^\circ = 61.1$ berechnet nach Lit.^{27a)}, $\Delta H_f^\circ(HC \equiv C-\dot{C}(CH_3)_2) = 235.3$ ^{27b)}.

Während die Cyclopropylgruppe als effizienter Stabilisator von positiver Ladung³⁰⁾ Protonierungen und Carbenium-Ionen-Additionen in ähnlichem Aus-

maß beschleunigt, verringert der Ersatz der Propylgruppe durch eine Vinylgruppe (**3m** → **3i**) die Protonierungsgeschwindigkeit, während die Additionsgeschwindigkeit von Carbenium-Ionen fast unverändert bleibt. Den delokalisierten π -Systemen Isopren (**3i**) und Styrol (**3b**) ist somit gemeinsam, daß sie gegenüber Carbenium-Ionen die aufgrund der thermodynamischen Stabilität der Zwischenstufe erwartete Reaktivität zeigen, während sie gegenüber Protonen eine ungewöhnlich geringe Reaktionsbereitschaft aufweisen.

Der hier bestimmte geringe Reaktivitätsunterschied zwischen Isobuten und Isopren gegenüber dem Benzhydryl-Kation bei -78°C (0.643) entspricht dem Reaktivitätsverhältnis dieser beiden Olefine, das Dorfman durch direkte Verfolgung der Additionsgeschwindigkeit radiolytisch erzeugter Benzhydrylkationen bei 24°C gefunden hat (0.747)³¹⁾.

Wie in der voranstehenden Arbeit zeigt es sich, daß relative Alken-Reaktivitäten gegenüber Carbenium-Ionen in erster Näherung aus der Thermodynamik der entsprechenden Protonierungsreaktionen in Lösung oder in der Gasphase abgeschätzt werden können. Die hier angewendete Konkurrenzmethode stellt ein einfaches Verfahren zu deren exakter Bestimmung dar und ist der Ermittlung durch Copolymerisationsexperimente im allgemeinen vorzuziehen.

Wir danken Frau Rubow für die Mitarbeit bei einigen Experimenten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen und Geräte siehe Lit.¹⁾

1. *4-Methylstyrol (3a) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: Zu einer Lösung von 207 mg (0.897 mmol) **1''**, 259 mg (1.90 mmol) ZnCl_2 und 0.31 ml Ether in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 108 mg (0.914 mmol) **3a** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wurde auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen, mit Ammoniak gewaschen, getrocknet (CaCl_2) und i. Vak. eingeengt. Vakuumdestillation bei $150-175^\circ\text{C}$ (Bad)/0.13 Pa ergab 249 mg (80%) *1-Chlor-1,3,3-tris(4-methylphenyl)propan (5a'')* als farblose sehr viskose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.27$ (s; 6H, CH_3), 2.29 (s; 3H, CH_3), 2.63 (mc; 2H, 2-H), 3.93 (dd, $J = 7.2$, $J = 8.4$ Hz; 1H, 3-H), 4.47 (dd, $J = 6.8$, $J = 7.8$ Hz; 1H, 1-H), 6.83–7.13 (m; 12H, Aromaten-H).

Führt man die Reaktion in 4fach höherer Konzentration durch oder tropft man **3a** und **1''** gemeinsam zur ZnCl_2 -Lösung, so erhält man neben **5a''** erhebliche Mengen an Polymeren.

2. *Styrol (3b) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.81 g (17.4 mmol) **3b** in 50 ml CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) ZnCl_2 in 0.67 ml Ether und 1.33 ml CH_2Cl_2 gegeben und dann innerhalb von 15 min die Lösung von 3.01 g (13.0 mmol) **1''** in 10 ml absol. CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 2.5 h wurde die gelbrote Lösung auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und wie oben aufgearbeitet. Destillation des Rückstands bei $155-165^\circ\text{C}$ (Bad)/0.13 Pa lieferte 3.66 g (84%) *1-Chlor-3,3-bis(4-methylphenyl)-1-phenylpropan (5b'')*, das beim Umkristallisieren aus Ethanol farblose Säulen mit Schmp. $48-49^\circ\text{C}$ ergab. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.30$ (s; 6H, CH_3), 2.75 (mc; 2H, 2-H), 4.05 (dd, $J = 7.2$, $J = 8.5$ Hz; 1H, 3-H), 4.63 (dd, $J = 6.3$, $J = 8.4$ Hz; 1H, 1-H), 7.00–7.30 (m; 13H, Aromaten-H). — MS (70 eV): $m/z = 336$, 334 (34%, 100%, M^+), 298 (33), 297 (3), 283 (39), 195 (79).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}$ (334.9) Ber. C 82.49 H 6.92 Gef. C 82.43 H 6.95

3. *4-Fluorstyrol (3c) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) ZnCl_2 in 0.67 ml Ether und 1.3 ml CH_2Cl_2 wurden innerhalb von 15 min 698 mg (5.72 mmol) **3c** und 1.00 g (4.33 mmol) **1''** in 20 ml CH_2Cl_2 gemeinsam getropft. Die gelbrote Lösung wurde nach 2 h wie beschrieben aufgearbeitet. Vakuumdestillation bei $160-170^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Pa ergab 1.17 g (77%) *1-Chlor-1-(4-fluorphenyl)-3,3-bis(4-methylphenyl)propan (5c'')* als farblose, sehr zähe Flüssigkeit, die aus Petrolether (Sdp. $40-60^{\circ}\text{C}$) 1.04 g (68%) farblose Spieße mit Schmp. $63-64^{\circ}\text{C}$ ergab. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.30$ (s; 6H, CH_3), 2.47–2.80 (m; 2H, 2-H), 3.97 (dd, $J = 8.2$, $J = 7.0$ Hz; 1H, 3-H), 4.53 (t, $J = 7.0$ Hz; 1H, 1-H), 6.73–7.33 (m; 12H, Aromaten-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClF}$ (352.9) Ber. C 78.29 H 6.28 Gef. C 78.01 H 6.34

4. *4-Chlorstyrol (3d) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: 1016 mg (4.40 mmol) **1''** und 824 mg (5.95 mmol) **3d** wurden in 20 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 20 min zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 278 mg (2.04 mmol) ZnCl_2 in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung, die sich zunächst intensiv gelb färbt und nach einigen min wieder verblaßt, wurde nach 1.5 h wie oben beschrieben aufgearbeitet. Vakuumdestillation bei $165-175^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.13 Pa ergab 1549 mg (95%) *1-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-3,3-bis(4-methylphenyl)propan (5d'')* als farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.27$ (s; 6H, CH_3), 2.47–2.77 (m; 2H, 2-H), 3.97 (br. t, $J \approx 7.9$ Hz; 1H, 3-H), 4.52 (br. t, $J \approx 7.2$ Hz; 1H, 1-H), 7.05 (s; 8H, Aromaten-H), 7.17 (s; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ (369.3) Ber. C 74.80 H 6.00 Gef. C 74.71 H 6.04

5. *4-Bromstyrol (3e) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: 1.00 g (4.33 mmol) **1''** und 1.24 g (6.77 mmol) **3e** wurden in 20 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 15 min zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) ZnCl_2 in 0.67 ml Ether und 1.3 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h wurde die gelbe Lösung wie oben aufgearbeitet. Vakuumdestillation ($160-170^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Pa) lieferte 1.56 g (87%) *1-(4-Bromphenyl)-1-chlor-3,3-bis(4-methylphenyl)propan (5e'')* als farblose, glasartig erstarrende Masse, deren Umkristallisation nicht gelang. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.30$ (s; 6H, CH_3), 2.43–2.77 (m; 2H, 2-H), 3.93 (dd, $J = 7.2$, $J = 8.2$ Hz; 1H, 3-H), 4.47 (t, $J = 7.2$ Hz; 1-H), 7.10 und 7.39 (AA'BB'-System, $J = 8.0$ Hz; 4H, Aromaten-H), 7.00 (s; 8H, Aromaten-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BrCl}$ (413.8) Ber. C 66.76 H 5.36 Gef. C 66.71 H 5.41

6. *3-Nitrostyrol (3f) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: Eine Lösung von 2.09 g (9.06 mmol) **1''** in 50 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 1.55 g (11.4 mmol) ZnCl_2 in 1.9 ml Ether und 3.7 ml CH_2Cl_2 versetzt. Zur orangefarbenen Lösung wurden innerhalb von 20 min 2.02 g (13.5 mmol) **3f** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft, und anschließend wurde auf -30°C aufgewärmt. Nach 53 h bei -30°C wurde die orangefarbene Lösung wie beschrieben aufgearbeitet. Vakuumdestillation ($170-200^{\circ}\text{C}$ (Bad)/1 Pa) ergab 3.07 g (89%) *1-Chlor-3,3-bis(4-methylphenyl)-1-(3-nitrophenyl)propan (5f'')* als blaßgelbe sehr viskose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.18$ (s; 6H, CH_3), 2.65 (mc; 2H, 2-H), 4.00 (t, $J = 7.8$ Hz; 1H, 3-H), 4.62 (t, $J = 7.1$ Hz; 1H, 1-H), 6.95 und 7.00 (2s; 8H, Aromaten-H), 7.10–8.10 (m; 4H, Aromaten-H).

7. *Isopren (3i) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1'')*: Eine Lösung von 857 mg (12.6 mmol) **3i** in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) ZnCl_2 in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurden innerhalb von 15 min 2.09 g (9.06 mmol) **1''** in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 7 h wurde auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen und wie oben aufgearbeitet. Vakuumdestillation ($150-160^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Pa) ergab 2064 mg einer blaßgelben Flüssigkeit von leicht verunreinigtem **6''**. Redestillation ($130-135^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Pa) lieferte 2050 mg (76%) reines *1-Chlor-3-methyl-5,5-bis(4-me-*

Tab. 6. Chromatographische Trennung der Produktgemische

Reaktanten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluß (ml/min)	Retentionszeiten
1' + 3b/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	0.90	3b (2.7), 5m' (6.1), 5b' (8.4)
1' + 3g/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.60	3g (2.6), 5m' (3.6), 5g' (5.4)
1' + 3g/3n	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.48	3g (2.9), 8' (5.7), 5g' (7.2)
1' + 3h/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.42	3h (2.8), 5m' (4.9), 5h' (7.1), 5g' (7.9)
1' + 3h/3n	Nucleosil 5 C ₁₈	CH ₃ OH/H ₂ O	0.85	3h (4.8), 8' (8.1), 5h' (9.3), 5g' (9.7)
1' + 3i/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.48	5m' (4.6), 6' (5.9)
1'' + 3b/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.26	3b (3.6), 5m'' (4.7), 5b'' (6.8)
1'' + 3b/3n	Nucleosil 5 C ₁₈	Acetonitril/H ₂ O	1.40	3b (2.9), 5b'' (6.05), 8'' (6.53)
1'' + 3b/3i	Nucleosil 5 C ₁₈	CH ₃ OH/H ₂ O	1.50	3b (2.9), 6'' (4.1), 5b'' (4.9)
1'' + 3c/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.50	3b (2.0), 6'' (3.5), 5b'' (4.2)
1'' + 3c/3n	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.48	3c (2.8), 5m'' (3.6), 5c'' (4.6)
1'' + 3d/3m	Nucleosil 5 C ₁₈	Isooctan/Ether	1.48	3c (2.9), 8'' (4.3), 5c'' (4.7)
1'' + 3d/3n	Nucleosil 5 C ₁₈	CH ₃ OH/H ₂ O	1.50	3d (3.3), 5m'' (5.8), 5d'' (6.0)
1'' + 3e/3m	Nucleosil 5 NO ₂	CH ₃ OH/H ₂ O	1.50	3d (3.5), 8'' (5.9), 5d'' (6.3)
1'' + 3e/3n	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.48	3e (2.9), 5m'' (3.5), 5e'' (4.9)
1'' + 3f/3n	Nucleosil 5 C ₁₈	Isooctan/Ether	1.48	3e (3.0), 8'' (4.3), 5e'' (4.9)
1'' + 3g/3m	Nucleosil 5 C ₁₈	Acetonitril/H ₂ O	1.40	3f (2.7), 5f'' (4.6), 8'' (6.0)
1'' + 3g/3n	Nucleosil 5 NO ₂	CH ₃ OH/H ₂ O	1.50	3g (2.9), 5m'' (4.3), 5g'' (4.5)
1'' + 3h/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.55	3g (2.7), 8'' (4.1), 5g'' (4.9)
1'' + 3h/3n	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.48	3h (2.6), 5m'' (3.2), 5h'' (4.4), 5g'' (4.8)
1'' + 3i/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.25	5m'' (4.7), 6'' (5.8)
1'' + 3l/3m	Nucleosil 5 NO ₂	Isooctan/Ether	1.54	5m'' (3.4), 7'' (3.8)

Tab. 7. Bestimmung der relativen Alken-Reaktivitäten^{a)}

705 mg 1', 340 mg 3m, 1643 mg 3b; - 78 °C					
3m/3b	0.26	0.34	0.60	1.01	1.85
k_1/k_2	2.41	2.29	2.30	2.18	2.26
83 mg 1', 83 mg 3g, 60 mg 3m; - 70 °C					
3g/3m	0.99	2.1	3.0	4.9	
k_1/k_2	1.74	1.86	1.86	1.89	
85 mg 1', 80 mg 3g, 1369 mg 3n; - 78 °C					
3g/3n	0.047	0.033	0.027		
k_1/k_2	40.6	41.6	41.8		
97 mg 1', 70 mg 3m, 2240 mg 3h; - 78 °C					
3m/3h	0.044	0.064	0.035		
k_1/k_2	21.9	22.4	22.8		
201 mg 1', 280 mg 3n, 357 mg 3h; - 78 °C					
3n/3h	0.98	0.99	2.6	5.1	5.7
k_1/k_2	1.18	1.18	1.18	1.17	1.21
90 mg 1', 68 mg 3m, 61 mg 3i; - 70 °C					
3m/3i	0.90	0.46	0.34	0.25	
k_1/k_2	1.65	1.81	1.95	2.00	
105 mg 1'', 63 mg 3m, 105 mg 3b; - 70 °C					
3m/3b	0.74	0.46	0.35		
k_1/k_2	3.73	4.01	4.37		
100 mg 1'', 62 mg 3m, 108 mg 3b; - 78 °C					
3m/3b	0.71	0.55			
k_1/k_2	3.84	4.09			
109.7 mg 1'', 71.1 mg 3b, 126.5 mg 3n; - 70 °C					
3b/3n	0.51	0.26	0.19	0.15	0.099
k_1/k_2	6.64	6.60	6.75	6.54	6.59
105 mg 1'', 59 mg 3i, 90 mg 3b; - 70 °C					
3i/3b	1.00	0.56	0.41	0.34	
k_1/k_2	2.00	2.07	2.08	2.16	
100 mg 1'', 54 mg 3m, 169 mg 3c; - 70 °C					
3m/3c	0.46	0.24	0.10		
k_1/k_2	3.52	3.64	3.72		
101 mg 1'', 75 mg 3c, 263 mg 3n; - 70 °C					
3c/3n	0.22	0.13	0.096	0.83	
k_1/k_2	8.22	8.30	8.25	7.77	
103 mg 1'', 62 mg 3m, 2004 mg 3d; - 70 °C					
3m/3d	0.051	0.077	0.169		
k_1/k_2	15.0	15.1	14.9		
100 mg 1'', 90 mg 3d, 89 mg 3n; - 70 °C					
3d/3n	0.69	0.20	0.19		
k_1/k_2	1.73	1.78	1.75		
105 mg 1'', 57 mg 3m, 511 mg 3e; - 70 °C					
3m/3e	0.24	0.11	0.077	0.050	
k_1/k_2	14.4	15.3	15.5	16.0	
103 mg 1'', 151 mg 3e, 65 mg 3n; - 70 °C					
3e/3n	1.20	0.50	0.18		
k_1/k_2	1.81	1.82	1.83		

Tab. 7 (Fortsetzung)

105.5 mg 1", 68.6 mg 3n, 96.5 mg 3f; -70°C					
3n/3f	1.13	0.34	0.15	0.13	0.064
k ₁ /k ₂	479	521	405	488	417
103 mg 1", 63 mg 3m, 251 mg 3g; -70°C					
3m/3g	0.35	0.12	0.20		
k ₁ /k ₂	3.46	3.60	3.36		
101 mg 1", 82 mg 3g, 427 mg 3n; -70°C					
3g/3n	0.15	0.065	0.044		
k ₁ /k ₂	8.52	8.18	7.88		
102 mg 1", 65 mg 3m, 2481 mg 3h; -70°C					
3m/3h	0.037	0.027	0.019		
k ₁ /k ₂	99.0	91.3	106.4		
106 mg 1", 62 mg 3m, 46 mg 3i; -70°C					
3m/3i	1.1	1.6	2.7		
k ₁ /k ₂	1.73	1.59	1.71		
104 mg 1", 127 mg 3l, 703 mg 3m; -70°C					
3l/3m	0.19	0.029	0.022	0.013	0.013
k ₁ /k ₂	76.3 ^{b)}	182 ^{b)}	94.3 ^{b)}	257 ^{b)}	572

^{a)} Die bei jedem Konkurrenzpaar angegebenen Einwaagen beziehen sich auf das jeweils erste k₁/k₂-Verhältnis. — ^{b)} Reaktion durch Zugabe von 1" zur Lösung von 3l, 3m und ZnCl₂/Et₂O in CH₂Cl₂ gestartet.

thylphenyl)-2-penten (6") als farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.60 (br. s; 3H, 3-CH₃), 2.27 (s; 6H, Ar-CH₃), 2.70 (br. d, J = 8.0 Hz; 2H, 4-H), 3.83 (d, J = 8.0 Hz; 2H, 1-H), 4.00 (t, J = 8.0 Hz; 1H, 5-H), 5.28 (br. t; 1H, 2-H), 7.00 (s; 8H, Aromaten-H).

C₂₀H₂₃Cl (298.9) Ber. C 80.38 H 7.76 Gef. C 80.46 H 7.65

8. 2-Cyclopropyl-1-propen (3l) und Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (1"): Die Lösung von 2.12 g (25.8 mmol) 3l in 60 ml CH₂Cl₂ wurde auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) ZnCl₂ in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH₂Cl₂ versetzt. Innerhalb von 10 min wurde eine Lösung von 4.01 g (17.4 mmol) 1" in 13 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Die gelbe Lösung wurde nach 50 min auf konz. wäbr. Ammoniak gegossen und wie beschrieben aufgearbeitet. Das farblose flüssige Produkt bestand nach HPLC-Analyse im wesentlichen aus 6-Chlor-3-methyl-1,1-bis(4-methylphenyl)-3-hexen (7") und geringen Mengen (ca. 10%) zweier nicht identifizierter Produkte. Bei der Vakuumdestillation 140–150°C (Bad)/0.13 Pa erfolgte teilweise Verharzung. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.57 (br. s; 3H, 3-CH₃), 2.27 (dt, J ≈ 6.8, J ≈ 7.3 Hz; 5-H; überlagert durch s; 8H, Ar-CH₃), 2.63 (br. d; J ≈ 8.2 Hz; 2H, 2-H), 3.17 (t; J = 7.3 Hz; 2H, 6-H), 4.00 (t, J = 8.2 Hz; 1H, 1-H); 4.97 (br. t; J = 6.8 Hz; 1H, 4-H), 6.97 (mc; 8H, Aromaten-H). — MS (70 eV): m/z = 314, 312 (0.15%, 0.44%, M⁺), 277 (2.8), 235 (2.7), 195 (100), 180 (8), 165 (9).

C₂₁H₂₅Cl (312.9) Ber. C 80.61 H 8.05 Gef. C 80.60 H 8.14

Konkurrenzexperimente

Die relativen Reaktivitäten wurden nach der in Lit.¹⁾ beschriebenen Methode bestimmt und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den Tab. 6 und 7 zusammengefaßt.

CAS-Registry-Nummern

1': 90-99-3 / 1'': 13389-70-3 / 2': 709-82-0 / 2'': 58493-75-7 / 3a: 622-97-9 / 3b: 100-42-5 / 3c: 405-99-2 / 3d: 1073-67-2 / 3e: 2039-82-9 / 3f: 586-39-0 / 3g: 873-66-5 / 3h: 766-90-5 / 3i: 78-79-5 / 3k: 78-80-8 / 3l: 4663-22-3 / 3m: 763-29-1 / 3n: 498-66-8 / 5a'': 102436-19-1 / 5b': 70550-48-0 / 5b'': 102436-20-4 / 5c'': 102436-21-5 / 5d'': 102436-22-6 / 5e'': 102436-23-7 / 5f'': 102436-24-8 / (R*R*)-5g': 102436-13-5 / (R*R*)-5g'': 102436-17-9 / (R*S*)-5h': 102436-14-6 / (R*S*)-5h'': 102436-18-0 / 5m': 96761-10-3 / 5m'': 102434-81-1 / 6'': 102436-25-9 / 7'': 102436-26-0 / 8': 102436-15-7 / 8'': 102436-16-8

- 1) H. Mayr und R. Pock, Chem. Ber. **119**, 2473 (1986), vorstehend.
- 2) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. **48**, 1159 (1983).
- 3) R. Pock, H. Mayr, M. Rubow und E. Wilhelm, J. Am. Chem. Soc., zur Publikation eingereicht.
- 4) K. B. Wiberg, B. A. Hess jr. und A. J. Ashe III in Carbonium Ions (Ed. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. III, S. 1295, Wiley, New York 1972.
- 5) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. **50**, 2995 (1985).
- 6) R. Pock, H. Klein und H. Mayr, Chem. Ber. **119**, 929 (1986).
- 7) J. P. Kennedy und E. Maréchal, Carbocationic Polymerization, S. 303, Wiley, New York 1982.
- 8) E. Grunwald und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **70**, 846 (1948).
- 9) V. J. Shiner jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr und G. Lamaty, J. Am. Chem. Soc. **90**, 418 (1968).
- 10) A. Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, S. 43, McGraw Hill, New York 1962.
- 11) J. B. Pedley und J. Rylance, Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, Sussex 1977.
- 12) M. F. Ruisse, J. E. Dubois und A. Argile, J. Org. Chem. **44**, 1173 (1979).
- 13) G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig, L. Winguth, P. Dietrich, C.-E. Döring, H. G. Hauthal und A. Wiedenhöft, J. Prakt. Chem. **311**, 238 (1969).
- 14) G. H. Schmid und D. G. Garratt in The Chemistry of Functional Groups, Suppl. A: The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups (Ed. S. Patai), Part 2, S. 856, Wiley, New York 1977.
- 15) H. C. Brown und P. J. Geoghegan jr., J. Org. Chem. **37**, 1937 (1972).
- 16) K. Oyama und T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. **98**, 947 (1976).
- 17) J. Shorter, Chem. Unserer Zeit **19**, 197 (1985).
- 18) A. G. Harrison, R. Houriet und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **49**, 1302 (1984).
- 19) W. M. Schubert und J. R. Keefe, J. Am. Chem. Soc. **94**, 559 (1972).
- 20) A. D. Allen, M. Rosenbaum, N. O. L. Seto und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **47**, 4234 (1982).
- 21) J. H. Rolston und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1483 (1969).
- 22) J. P. Kennedy in High Polymers (Ed. G. E. Ham), Vol. XVIII, S. 306, Wiley, New York 1964.
- 23) G. H. Schmid, J. Org. Chem. **43**, 777 (1978).
- 24) 24a) A. D. Allen, Y. Chiang, A. J. Kresge und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **47**, 775 (1982). – 24b) P. Knittel und T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3408 (1977).
- 25) F. Marcuzzi, G. Melloni und G. Modena, J. Org. Chem. **44**, 3022 (1979).
- 26) D. H. Aue und M. T. Bowers in Gas Phase Ion Chemistry (Ed. M. T. Bowers), Bd. 2, S. 32ff., Academic Press, New York 1979.
- 27) 27a) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Edition, Wiley, New York 1976. – 27b) H. Mayr und R. Schneider, Chem. Ber. **115**, 3470 (1982).
- 28) H. G. O. Becker, Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, 3. Aufl., S. 84, Verlag H. Deutsch, Zürich 1975.
- 29) W. K. Chwang, P. Knittel, K. M. Koshy und T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3395 (1977).
- 30) H. Mayr und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **99**, 510 (1977).
- 31) Y. Wang und L. M. Dorfman, Macromolecules **13**, 63 (1980).

[35/86]