

- [5] O. Szimán & A. Messmer, *Tetrahedron Letters* 1968, 1625.
 [6] C. Wittwer & H. Zollinger, *Helv.* 37, 1954 (1954).
 [7] E. S. Lewis & M. D. Johnson, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2074 (1959); Z. Tamura, M. Watanabe, K. Iwasaki & Y. Kasuya, *Yakugaku Zasshi* 84, 957 (1964), *Chem. Abstr.* 62, 3904b (1965).
 [8] S. B. Hanna, C. Jermini & H. Zollinger, *Tetrahedron Letters* 1969, 4415.
 [9] E. Grovenstein & N. S. Arahamian, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 212 (1962).
 [10] A. J. Kresge & J. F. Brennan, *Proc. chem. Soc.* 1963, 215; *J. org. Chemistry* 32, 752 (1967).
 [11] C. Jermini, S. Koller & H. Zollinger, in Vorbereitung; vgl. S. Koller, *Diss. ETH* 1968, Kap. 2.2.
 [12] R. Friedländer & R. Taussig, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1456 (1897).
 [13] E. J. Koller & H. Zollinger, *Helv.* 39, 1610 (1956).
 [14] H. Zollinger, *Helv.* 36, 1730 (1953).

8. Elektronendonator-Akzeptor-Komplexe von Diazonium-Ionen und die Struktur von stabilisierten Diazonium-Salzen¹⁾

20. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion [1]

von S. Koller und H. Zollinger

Technisch-chemisches Laboratorium,
 Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(29. XI. 69)

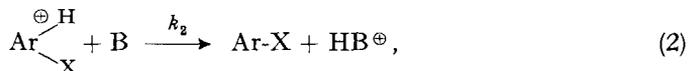
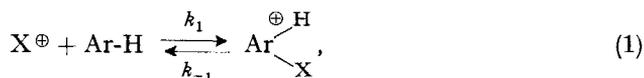
Summary. – 1. In 0.1N HCl/H₂O, *o*- und *p*-nitrobenzediazonium ions rapidly form a complex with 2-naphthol-6,8-disulphonic acid anions. Visible and NMR. spectra show that it has the structure of a charge-transfer complex (π -complex). The latter is probably an intermediate in the electrophilic aromatic substitution (diazo coupling reaction).

2. Diazonium ions form charge-transfer complexes with naphthalene, 1-methylnaphthalene, naphthalene-1-sulphonic acid, 1-naphthyl-methanesulphonic acid and also 2-naphthol-1-sulphonic acid. The equilibrium constants of all these complexes have been determined.

3. The stabilisation of diazonium salts by arylsulphonic acids with regard to decomposition is due to charge-transfer complex formation and not to formation of diazosulphonates as assumed by former investigators. The sulphonic group is not essential for the stabilisation.

4. Charge-transfer complex formation decreases the electrophilicity of the diazonium ion (rate of diazo coupling reaction) only slightly.

1. Komplexbildung von *o*-Nitrophenyldiazonium- mit 2-Naphthol-6,8-disulfonat-Ionen. – Die bisherigen Untersuchungen über den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitutionen haben ergeben, dass alle bis heute genauer untersuchten Fälle nach dem S_E2-Mechanismus (1)–(2) ablaufen.



$$\frac{d(\text{Ar-X})}{dt} = [\text{X}^{\oplus}] [\text{Ar-H}] \frac{k_1 k_2 [\text{B}]}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]}. \quad (3)^2$$

¹⁾ Teilweise vorgetragen am III. Internationalen Farbensymposium in Interlaken, 18. Mai 1967; vgl. *Chimia* 22, 9 (1968).

²⁾ Runde Klammern = Gesamtkonzentrationen gemäss Einwaage; eckige Klammern = Konzentration der Gleichgewichtsform, die in die betreffende Stufe eintritt.

In bezug auf das Verhältnis der Geschwindigkeit der einzelnen Stufen können dabei folgende Fälle unterschieden werden:

a) $k_2[B] \gg k_1$, $k_2[B] > k_{-1}$ ³⁾: In der *Bodenstein*'schen Stationaritätsgleichung (3) entspricht die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Geschwindigkeit der ersten Stufe, die damit geschwindigkeitsbegrenzend wird. Diesem Typ gehören die meisten elektrophilen aromatischen Substitutionen an [2].

b) $k_{-1} \sim k_2[B] > k_1$: Bei diesem Typ ist die Protonübertragung reaktionsgeschwindigkeitsbegrenzend. Die Reaktion ist infolgedessen allgemein basenkatalysiert und ergibt mit entsprechend deuterierten Verbindungen einen kinetischen Wasserstoff-Isotopeneffekt [3]. Die gemessene (Gesamt)-Geschwindigkeitskonstante und der Isotopeneffekt sind in *nicht* linearer Weise von [B] abhängig.

c) $k_{-1} \gg k_1$; $k_{-1} > k_2[B]$: Wie in der vorhergehenden Mitteilung [1] gezeigt wurde, tritt dieses Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Azokupplung von 2-Diazophenol-4-sulfonsäure mit 1-Naphtol-2-sulfonsäure, sowie nach den Untersuchungen von *Grovenstein et al.* [4] bzw. von *Kresge et al.* [5] auf Grund der gefundenen Wasserstoff-Isotopeneffekte bei der Jodierung von *p*-Nitrophenol und der Mercurierung von Benzol auf. Die Geschwindigkeit nimmt linear mit [B] zu; der Isotopeneffekt ist unabhängig von [B].

d) $k_1 > k_{-1} \gg k_2[B]$: Sofern die 2. Stufe langsamer als die Hin- und Rückreaktion der 1. Stufe ist, reichert sich ein Zwischenprodukt an, was im Extremfall zur Folge hat, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , der Basenkonzentration und der Konzentration von derjenigen Reaktions-

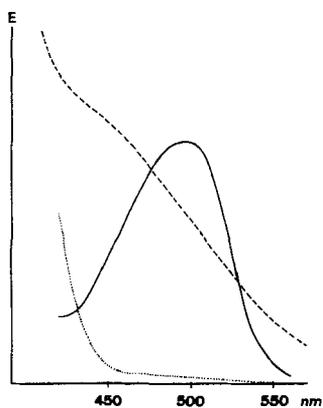


Fig. 1. Sichtbare Spektren der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat (\cdots), sowie des Additions- ($---$) bzw. des Azokupplungs-Produktes ($—$) dieser Verbindung mit 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure

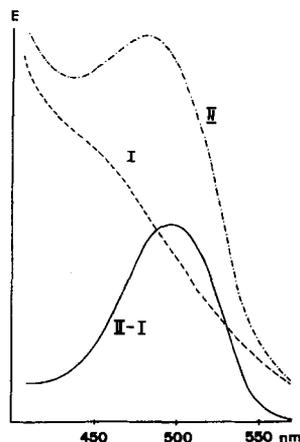


Fig. 2. Veränderung des Spektrums des Additionsproduktes von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure mit der Zeit (0,1N HCl, 20°C)

Kurve I: $t = 0,5$ Min.

Kurve II: $t = 140$ Min.

Kurve II-I: Differenz der Kurven II und I

³⁾ Bei dieser und den folgenden Ungleichungen ist zu berücksichtigen, dass k_1 und k_2 Konstanten 2. Ordnung, k_{-1} jedoch 1. Ordnung sind.

komponente der 1. Stufe abhängt, die sich nicht im Überschuss befindet. Dieses Verhältnis tritt bei der Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure auf [6].

Es ist von grundsätzlichem Interesse abzuklären, ob der genannte Fall d) auch bei Azokupplungen auftreten kann. Auf Grund der obigen Zusammenhänge ist zu erwarten, dass dieser Fall am ehesten mit stark elektrophilen Diazonium-Ionen (grosser Wert von k_1), sterisch gehinderten Kupplungskomponenten ($k_{-1} > k_2[B]$) und bei tiefen pH-Werten (kleine Konzentration der Basen) realisiert werden könnte.

Bei der Suche nach entsprechenden Kombinationen ergaben sich interessante Ergebnisse bei der Kupplung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure mit diazotiertem *o*-Nitroanilin: Mischt man die beiden Reaktionskomponenten bei genügend tiefen pH-Werten, so bildet sich augenblicklich eine gelbe Färbung, die aber nicht derjenigen des Azofarbstoffes entspricht (Fig. 1). Im Laufe der Zeit verändert sich das Spektrum, was auf Bildung der Azoverbindung zurückgeführt werden muss. Zieht man z. B. vom Spektrum zur Zeit $t = 140$ Min. das Spektrum zur Zeit $t = 0$ ab, so erhält man genau das Farbstoffspektrum (Fig. 2).

Damit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass auch bei einer gewöhnlichen Azokupplung mit einem Aromaten ein «Zwischenprodukt» in messbarer Konzentration auftreten kann. Selbstverständlich ist dabei noch nichts ausgesagt über die Frage, ob die Komplexbildung ein Nebengleichgewicht oder die Vorstufe der eigentlichen Substitutionsreaktion darstellt. Von verschiedener Seite [7] ist darauf hingewiesen worden, dass es grundsätzlich nicht möglich ist, bei einem sich anreichernden Addukt der Reaktionskomponenten zu unterscheiden, ob es sich dabei um ein eigentliches Zwischenprodukt oder um eine Verbindung, die in einem Nebengleichgewichtsverhältnis zu den Edukten steht, handelt.

Die weitere Untersuchung der Komplexbildung ergab, dass diese eine sich rasch einstellende Gleichgewichtsreaktion darstellt. Wir haben daher darauf die für π -Komplexe entwickelten Methoden und Rechenvorschriften nach *Benesi & Hildebrand* [8] angewandt. Ausserdem wurde die stöchiometrische Zusammensetzung der Komplexe durch Variation der Konzentration der beiden Komponenten bei konstanter Gesamtkonzentration nach *Job* [9] bestimmt: Der entstehende Komplex ist ein 1:1-Komplex, dessen Bildungskonstante in 0,1N HCl $K = 38,1 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ beträgt.

2. Struktur der Komplexe. – Unsere weiteren Untersuchungen hatten den Zweck, Näheres über die Struktur des gebildeten Komplexes in Erfahrung zu bringen. Prinzipiell sind die folgenden vier Möglichkeiten denkbar:

- a) Reine Salzbildung (Ionenpaar);
- b) Bildung eines (kovalenten) Diazoarylsulfonates $\text{Ar-SO}_2\text{-O-N=N-Ar}'$;
- c) σ -Komplexbildung, wie sie bei der Bromierung der gleichen Naphtoldisulfonsäure gefunden wurde [6];
- d) π -Komplex entsprechend dem Addukt bei der Jodierung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure [6].

Gegen die Möglichkeit einer reinen Salzbildung spricht zum vornherein die Tatsache, dass es schwer verständlich wäre, dass ein Salz- oder Ionenpaar zu einer derart langwelligen Absorption Anlass geben könnte. Nachdem wir ein Lösungsmittel (Eisessig:Wasser = 4:1) gefunden hatten, in dem sich sowohl Diazoniumsalze wie auch Aromaten und aromatische Sulfonsäuren lösen, zeigte es sich, dass die Bildung ge-

färbter Komplexe keineswegs an das Vorhandensein einer Sulfogruppe gebunden ist: Sowohl mit Naphtalin wie auch mit Methylnaphtalin konnte die Bildung eines 1:1-Komplexes nachgewiesen werden.

In der Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Komplexbildungskonstanten des *o*-Nitrobenzoldiazonium-Ions mit verschiedenen Aromaten zusammengestellt. Mit Methansulfonsäure konnte jedoch keine Komplexbildung beobachtet werden. Dieses Resultat sowie die relativ hohen Komplexbildungskonstanten sulfogruppenfreier Aromaten schliessen nicht nur eine reine Salzbildung, sondern auch die Bildung eines Diazoarylsulfonates aus.

Die Bildungskonstante mit Naphtalin ist annähernd von der Grössenordnung derjenigen des π -Komplexes aus 1,3,5-Trinitrobenzol und Naphtalin, die *Briegleb & Czekalla* [10] in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu $4,0 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ bestimmt haben. Wenn auch die Bildungskonstanten von π -Komplexen sehr stark vom Lösungsmittel abhängen [11], so zeigt dieser Vergleichswert doch, dass die Konstante für den Komplex des *o*-Nitrobenzoldiazonium-Ions mit Naphtalin grössenordnungsmässig den Erwartungen entspricht: Aus anderen Untersuchungen ist bekannt, dass eine Diazoniumgruppe in ihren elektronischen Eigenschaften ungefähr der Wirkung von zwei Nitrogruppen entspricht. Dies zeigt sich z.B. aus dem Vergleich der σ -Konstanten nach *Hammett* für die *p*-Diazoniumgruppe ($\sigma = +1,8$), die ungefähr doppelt so gross wie diejenige der Nitrogruppe in *p*-Stellung ist ($\sigma = 0,78$) [12].

Obschon, wie erwähnt, die Anwesenheit einer Sulfogruppe bei der Komplexbildung nicht unbedingt nötig ist, ergibt sich jedoch eine Zunahme der Komplexbildungskonstanten beim Vergleich von sulfofreien Aromaten mit den entsprechenden Sulfonsäuren (Tab. 1).

Tabelle 1. Komplexbildungskonstanten von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat in Eisessig: Wasser = 4:1 bei 20°C

Donator	$K (\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1})$	Donator	$K (\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1})$
Naphtalin	4,4	1-Naphtylmethansulfonsäure	111,4
1-Methylnaphtalin	14,4	2-Naphtol-1-sulfonsäure	122,6
1-Naphtalinsulfonsäure	30,6		

Wir führen dies auf einen Ladungseffekt zurück. Auf Grund der Beeinflussung der Elektronendonator-Eigenschaften des aromatischen Kohlenwasserstoffes allein würde man im Gegenteil eine Erniedrigung der Komplexbildungskonstanten bei Anwesenheit von Sulfogruppen erwarten, da, wie bereits vor einiger Zeit gezeigt [13], die Sulfogruppe ein elektronenanziehender Substituent ist. Bei der 1-Naphtylmethansulfonsäure, bei welcher sich der elektronenanziehende Effekt der Sulfogruppe auf das aromatische System kaum mehr auswirkt, ist die Gleichgewichtskonstante deutlich grösser als bei der 1-Naphtalinsulfonsäure. Die grosse Gleichgewichtskonstante von 2-Naphtol-1-sulfonsäure ist einerseits auf die Verstärkung der Elektronendonator-Wirkung des Naphtalins durch die Hydroxylgruppe, andererseits durch den Ladungseffekt der Sulfogruppe bedingt. Auf den Begriff «Ladungseffekt» bei π -Komplexen kommen wir im Zusammenhang mit dem zu Missverständnissen Anlass gebenden Ausdruck charge-transfer-Komplex im Abschnitt 3 dieser Arbeit zurück (vgl. dort Fussnote 5).

Um weiteren Einblick in die Natur der vorliegenden Komplexe zu erhalten, haben wir die NMR.-Spektroskopie herbeigezogen. Da die Löslichkeit von Diazoniumsalzen im für die Gleichgewichtskonstanten-Bestimmungen benützten Lösungsmittel Eisessig: Wasser – 4:1 zu gering ist, wurden sämtliche Spektren in 0,1M DCl aufgenommen. Eingehend untersucht wurde der Komplex aus *p*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure.

Das NMR.-Spektrum der 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure wurde bereits früher [6] analysiert. Die Zuordnung der Signale befindet sich in Tabelle 2.

Das A_2B_2 -System des *p*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborats zeigt vier Signale. Wegen der kleinen *p*-Kopplungskonstanten kann das Spektrum als *AB*-Spektrum berechnet werden. Für die Protonen in *o*-Stellung zur Diazoniumgruppe ergibt sich eine chemische Verschiebung von 8,92 ppm, für die Protonen in *o*-Stellung zur Nitrogruppe eine solche von 8,76 ppm. Die *o*-Kopplungskonstante beträgt 9 c/s.

Beim Mischen der beiden Komplexpartner ändert sich der Charakter der Spektren verglichen mit denjenigen der Ausgangsprodukte nur wenig; es sind im wesentlichen dieselben Kopplungskonstanten und Bandenintensitäten zu beobachten. Beim Diazonium-Ion wird die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Protonarten mit zunehmender Komplexbildung grösser. In der Naphtolkomponente bleibt das A_2 -System im 2. Ring und das *ABX*-System im Ring, der die Hydroxylgruppe trägt, erhalten. Die Differenz der chemischen Verschiebung der Protonen in 1- und 3-Stellung nimmt mit zunehmender Komplexbildung zu, wie dies bereits früher [6] beim Additionsprodukt des Jodonium-Ions an die gleiche Naphtoldisulfonsäure beobachtet wurde. Gegenüber den Ausgangsprodukten sind jedoch sämtliche Protonen der beiden Komplexkomponenten beträchtlich nach höherem Feld verschoben. Wichtig ist die Beobachtung, dass die Signale des Komplexes und der Edukte nie getrennt erscheinen. Wir konnten auch nie Austauschbanden beobachten. Dies deutet auf einen sehr raschen Austausch der am Komplex beteiligten Komponenten hin.

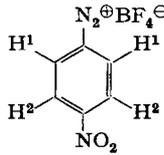
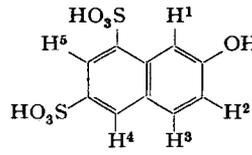
Aus den gemessenen chemischen Verschiebungen lässt sich deshalb nach *Pople, Schneider & Bernstein* [14] die chemische Verschiebung des reinen Komplexes berechnen, wenn man die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung kennt. Wir haben diese, wie oben angegeben, auf optischem Wege ermittelt: $K = 28,4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Andererseits ist eine Methode bekannt [15], mit Hilfe der Kernresonanz die Bildungskonstante und die chemische Verschiebung des reinen Komplexes zu bestimmen, wenn in Folge des raschen Austausches die Signale von Edukt und Komplex nicht mehr individuell auftreten. Wie an anderer Stelle beschrieben [16], haben wir auf diese Weise für die Gleichgewichtskonstante den Wert $22 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, und für die relative chemische Verschiebung des Protons in *o*-Stellung zur Diazoniumgruppe den Wert $-0,77 \text{ ppm}$ erhalten. Die mit Kernresonanzmessungen bestimmte Gleichgewichtskonstante entspricht deshalb der auf optischem Wege ermittelten Konstante befriedigend.

In der Tabelle 2 sind die relativen chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen des reinen Komplexes zusammen mit den chemischen Verschiebungen der Edukte zusammengestellt. Die Werte wurden aus den optischen Gleichgewichtskonstanten nach *Pople et al.* [14] berechnet.

Die relativen chemischen Verschiebungen im reinen Komplex sprechen für die Bildung eines π -Komplexes: Zunächst fällt auf, dass die durch die Komplexbildung ver-

Tabelle 2. NMR.-Spektren von *p*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat, 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure und des reinen Komplexes dieser Komponenten in 0,1M DCl^(a)

Protonen			relative chemische Verschiebung des Komplexes gegenüber den Edukten
H ¹	8,92 ($J_{1-2} = 9$ c/s)		- 40
H ²	8,76		- 50,5
H ¹		<i>D</i> 7,98 ($J_{1-2} = 2-3$ c/s)	- 26
H ²		<i>Q</i> 7,27 ($J_{2-3} = 9$ c/s)	- 8,5
H ³		<i>D</i> 8,02	- 17
H ⁴ , H ⁵		<i>S</i> 8,40	- 23

a) Chemische Verschiebungen der Edukte in ppm; *S* = Singlett, *D* = Dublett, *Q* = Quadruplett; relative chemische Verschiebungen des Komplexes in c/s

ursachte chemische Verschiebung beim Akzeptor grösser ist als beim Donator. Dies wurde auch bei anderen π -Komplexen beobachtet [15].

Die für das komplexgebundene Diazonium-Ion berechneten chemischen Verschiebungen entsprechen den Erwartungen. So bestimmten *Foster & Fyfe* [15] für die Protonen des Trinitrobenzols im π -Komplex mit verschiedenen Methylbenzolen und Anilinen relative chemische Verschiebungen von - 54 bis - 74 c/s. *Koch* [6] [17] erhielt im Komplex von Trinitrobenzol mit Naphtalin eine solche von - 23 c/s. Bei den von *Caveng* [15] untersuchten stärkeren Akzeptoren Picrylchlorid und 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol sind die beobachteten Effekte noch bedeutend grösser.

Bei der komplexgebundenen 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure sind, mit Ausnahme von H², die relativen chemischen Verschiebungen für alle Protonen ungefähr gleich. Dies ist ein weiterer wesentlicher Hinweis für das Vorliegen eines π -Komplexes, da eine σ -Komplexbildung in 1-Stellung vor allem eine starke Verschiebung der Protonen des Ringes 1 zur Folge haben sollte [6]. Dasselbe gilt vermutlich auch für einen Diazoäther, während eine Diazosulfonat-Bildung an einer der beiden Sulfogruppen sich vor allem im Ring 2 auswirken würde.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind bedeutend grösser als bei dem von *Koch* [6] [17] untersuchten Additionsprodukt des Jodonium-Ions an das gleiche Naphtalinderivat. Dort handelte es sich jedoch um einen lokalisierten π -Komplex, bei dem das Jodonium-Ion grösstenteils ausserhalb des aromatischen Systems in der Nähe des Kohlenstoffatoms 1 liegt. In unserem Fall scheint der Elektronenakzeptor weniger lokalisiert zu sein, was zu einer stärkeren Störung des Ringstromes *beider* aromatischen Kerne und damit zu einer stärkeren Zunahme der Resonanzfeldstärke führt. Beim Komplex des Silber-Ions mit Benzol [18], welcher in struktureller Hinsicht mit unseren Komplexen grössere Ähnlichkeit aufweisen dürfte, beträgt die relative chemische Verschiebung der Donatorprotonen - 15,6 c/s.

3. Stabilisierung von Diazoniumsalzen durch Arylsulfonsäuren. - *Becker* [19] entdeckte, dass bei der Zugabe von 1- oder 2-Naphtalinsulfonsäure zu bis-diazotiertem Benzidin ein Niederschlag entsteht, der im Gegensatz zu Diazoniumsalzen gefahrlos getrocknet werden kann. Beim Auflösen in Wasser zeigte sich wieder die nor-

male Reaktion der Diazonium-Ionen. Auch *p*-Nitrodiazobenzol konnte auf diese Weise stabilisiert werden, nicht aber diazotiertes Anilin oder *o*-Toluidin. In späteren Patentschriften sind noch sehr viele stabilisierende Arylsulfonsäure-Zusätze erwähnt. Zu grösserer praktischer Bedeutung sind nur wenige Produkte gelangt: 1,5-Naphtalindisulfonsäure, 2-Naphtol-1-sulfonsäure und 2-Naphtoltrisulfonsäure.

Marriott [20] untersuchte die Wirkung von 1,5-Naphtalindisulfonsäure und Anisol-*p*-sulfonsäure auf fünf Diazoniumsalze. Am stärksten stabilisiert wurde *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz, beim diazotierten *m*-Toluidin war hingegen praktisch keine Wirkung festzustellen.

Saunders [21] bezeichnet die aus Diazoniumsalzen und Arylsulfonsäure entstehenden Verbindungen als Diazoarylsulfonate und formuliert sie mit einer kovalenten Bindung zwischen dem Sulfonatsauerstoff und dem Diazoniumstickstoff. Die Stabilisierung der Festkörper führt er auf diese Bindung und auf das grosse Molekulargewicht der Addukte zurück.

Nachdem wir nun zeigen konnten, dass es zwischen *o*- und *p*-Nitrodiazobenzol und verschiedenen Naphtalinsulfonsäuren zur Ausbildung von π -Komplexen kommt, ist zu vermuten, dass die Stabilisierung auf diese Komplexbildung zurückzuführen ist, nicht aber auf eine Diazoarylsulfonat-Bildung.

Dieser Schluss steht *scheinbar* im Gegensatz zu einer Bemerkung, die *Lewis et al.* [22] in ihrer kürzlichen Untersuchung über die Hydrolyse von Diazonium-Ionen machten: Diese Autoren beobachteten, dass Hydrogensulfate den Diazonium-Ionenzerfall im Vergleich zu anderen Salzen verhältnismässig stark verlangsamen. Sie weisen in diesem Zusammenhang auf die oben erwähnten Arylsulfonate als Analogiefälle hin.

Unsere Untersuchung zeigt, wie erwähnt, dass dies nicht richtig ist. *Lewis et al.* [22] begründen die schwach stabilisierende Wirkung mit einer Herabsetzung der Konzentration des (nucleophilen) Wassers – diese Deutung gilt jedoch auch für die π -Komplexbildung: Der angelagerte Elektronendonator erschwert den Angriff durch das Wasser⁴⁾. Wenn der π -Komplexbildner zudem keine hydrophilen Gruppen enthält, sollte auf Grund des Konzepts der hydrophoben Wechselwirkungen zudem eine Verlangsamung der Reaktion wegen der erschwerten Diffusion von Wassermolekeln eine Rolle spielen.

Obschon also die (anionische) Sulfogruppe für den stabilisierenden Effekt von untergeordneter Bedeutung ist, ist sie jedoch für die praktische Darstellung und Verwendung von stabilisierten Diazoniumsalzen aus Löslichkeitsgründen notwendig⁵⁾.

4. Elektrophile Reaktivität der π -Komplexe von Diazonium-Ionen. – Von grundsätzlichem Interesse ist die Frage, ob die π -Komplexbildung die Kupplungsfähigkeit der Diazonium-Ionen herabsetzt. Wir kuppelten zu diesem Zweck im Ge-

⁴⁾ Das wesentliche Resultat der Arbeit von *Lewis et al.* [22] besteht darin, dass diese Autoren den S_N1 -Mechanismus des Diazonium-Ionenzerfalls (geschwindigkeitsbegrenzende Bildung eines Phenyl-Kations) widerlegen konnten: Das Nucleophil tritt bereits im geschwindigkeitsbestimmenden Teil in die Reaktion ein.

⁵⁾ Wir möchten hier auf die kritische Diskussion von *Dewar & Thompson* [23] über die Ursachen der Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten von π -Komplexen hinweisen: Danach ist eine einfache Ladungsübertragung (charge transfer) vom Elektronendonator D auf den -akzeptor A, etwa im Sinne der Grenzstruktur $D^{\oplus}-A^{\ominus}$, von höchst untergeordneter Bedeutung. Dies gilt natürlich auch für die in dieser Arbeit besprochenen Assoziate, denen wir π -Komplex-Charakter zugeordnet haben. Die hier als «Ladungseffekt» bezeichnete Wirkung sulfogruppenhaltiger anionischer Aromaten auf Diazonium-Kationen ist hingegen (klassisch) elektrostatischer Natur.

misch Eisessig:Wasser = 4:1 2-Naphtol mit *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat in Gegenwart eines grossen Überschusses des guten Donators 2-Naphtol-1-sulfonsäure.

Als Fremdelektrolyt wurde aus Löslichkeitsgründen das Natriumsalz der Benzolsulfonsäure verwendet. Diese Verbindung ist ein wesentlich schlechterer Donator als die Naphtolsulfonsäure, so dass sie als konkurrierender Komplexbildner vernachlässigt werden kann. Wir ermittelten die pH-abhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudonullter Ordnung, da bei den in Frage kommenden tiefen pH-Werten die Kupplung so langsam verläuft, dass zu Beginn der Reaktion die rechnerisch besonders günstige Geschwindigkeitsgleichung nullter Ordnung angewendet werden kann. Für alle Versuche betrug die Konzentration der Diazoverbindung $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, diejenige des 2-Naphtols $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudonullter Ordnung der Kupplung von o-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat mit 2-Naphtol (20,0°C)*

Versuch	Zusätze	π -Komplexkonzentration	k' (Mol \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$)
1	–	–	$7,8 \cdot 10^{-6}$
2	0,05 Mol/l Na-Benzolsulfonat	$< 10^{-3}$ Mol/l	$4,1 \cdot 10^{-6}$
3	0,05 Mol/l 2-Naphtol-1-sulfonat (Na)	$4,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe von Benzolsulfonsäure (Tab. 3, Vers. 2) ist auf die Veränderung der Ionenstärke zurückzuführen (Versuch 1: $I = 0,005$, Versuch 2: $I = 0,055$). Wie wir vor längerer Zeit bereits zeigen konnten [24], befolgen Azokupplungen in wässriger Lösung die *Brönsted*'sche Beziehung für Salzeffekte [25] sehr gut: Für die Reaktion des einfach positiv geladenen Diazonium-Ions mit dem 2-Naphtolat-Anion ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Bei Versuch 3 liegen 85% der Diazokomponente als π -Komplex mit 2-Naphtol-1-sulfonsäure, 15% als freies Diazonium-Ion vor. Da letzteres gemäss Versuch 2 mit einer Geschwindigkeitskonstante nullter Ordnung von $4,1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$ reagiert, lässt sich aus der gemessenen Konstante des Versuches 3 leicht ausrechnen, dass der π -Komplex mit einer Geschwindigkeitskonstante von $3,0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$ reagiert.

Die Reaktivität des π -Komplexes ist deshalb nur um 26% geringer als diejenige des freien Diazonium-Ions. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der π -Komplex ein Zwitterion ist. Auf Grund der *Brönsted*'schen Beziehung für Salzeffekte [25] ist zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des (nach aussen ungeladenen) π -Komplexes im *Debye-Hückel*-Bereich unabhängig von der Ionenstärke des Mediums sein sollte. Während deshalb für den π -Komplex bei $I = 0,005$ praktisch die gleiche Konstante ($3,0 \cdot 10^{-6}$) zu erwarten ist, ist sie für das Diazonium-Ion bei $I = 0,005$ gemäss Versuch 1 mehr als doppelt so gross ($7,8 \cdot 10^{-6}$). Daraus ergibt sich, dass der Elektronendonator die Elektrophilie der Diazoniumgruppe im π -Komplex nur wenig beeinflusst. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Deutung der Wechselwirkung in EDA-Komplexen, wie sie *Dewar & Thompson* [23] gaben.

5. Experimenteller Teil

5.1. *Chemikalien.* – 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure: Di-K-Salz, Reinigung vgl. [3]; pK (0° , $I = 0,33$) = 8,30.

2-Naphtol-1-sulfonsäure: Technisches Na-Salz, zweimal aus Wasser umkristallisiert.

1-Naphthylmethansulfonsäure: Darstellung nach Johnson & Ambler [26].

Übrige Donatoren in Tabelle 1 vgl. [16].

Diazoniumfluoroborate: Darstellung nach Starkey [27].

1-(2'-Nitrophenylazo)-2-naphthol-6,8-disulfonsäure: Darstellung in üblicher Weise, vgl. z. B. [3]. Gehaltsbestimmung mit Titantiter: $M' = 606$. Spektrum in 0,1N HOAc: $\lambda_{max} = 500$ nm, $\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$.

1-(2'-Nitrophenylazo)-2-naphthol: Kupplung in Äthanol:Wasser = 1:1. Umkristallisiert aus Aceton, Smp. 209–210°. Spektrum (Eisessig:Wasser = 4:1): $\lambda_{max} = 495$ nm, $\epsilon = 2,28 \cdot 10^4$.

5.2. Spektren. NMR.-Spektren wurden auf dem A-60 Varian-Gerät (auf 1°C thermostatiert mit der Kontrolleinheit V 6040), UV.- und sichtbare Spektren auf dem Cary-Spektrophotometer Modell 11 aufgenommen.

5.3. Komplex-Stöchiometrie und -Bildungskonstanten. Falls m_i Mole eines Donators D mit n_i Molen eines Akzeptors A Komplexe der Zusammensetzungen $D_{m_i}A_{n_i}$ ($i = 1, 2, 3 \dots r$) bilden, kann bei einer Wellenlänge λ , bei der nur der oder die Komplexe, nicht aber Donator und Akzeptor absorbieren, die Anzahl der gebildeten Komplexe mit Hilfe der Gleichung (4) bestimmt werden. Dabei ist $E_{\lambda k}$ die Extinktion einer bestimmten Lösung k bei der Wellenlänge λ , und für die betreffende Serie konstanter Schichtdicke s . $c_{4k}, c_{5k} \dots$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen der gebildeten Komplexe $D_{m_i}A_{n_i}$; ϵ_j sind die Extinktionskoeffizienten der mit dem Index j gekennzeichneten Stoffe. Falls man für eine bestimmte Lösung k die bei verschiedenen Wellenlängen λ erhaltenen Werte $E_{\lambda k}$ durch einen bestimmten, willkürlich ausgewählten Wert von $E_{\lambda k}$ ($= E_{mk}$) dividiert, so muss sich in (4) dann für alle Lösungen k derselbe Quotient $\xi_{\lambda k}$ ergeben, wenn nur ein Komplex gebildet wird.

$$\xi_{\lambda k} = \frac{E_{\lambda k}}{E_{mk}} = \frac{\epsilon_{\lambda 4} \cdot c_{4k} + \epsilon_{\lambda 5} \cdot c_{5k} + \dots}{\epsilon_{m4} \cdot c_{4k} + \epsilon_{m5} \cdot c_{5k} + \dots} \quad (4)$$

Zur Bestimmung von $E_{\lambda k}$ wurden Stammlösungen von Donator und Akzeptor im betreffenden Lösungsmittel auf 20° thermostatiert und das Spektrum nach dem Mischen sofort gemessen. Bei kupplungsfähigen Donatoren musste zusätzlich die Geschwindigkeit der Azokupplung bestimmt werden, um die gemessenen Spektren auf die Zeit $t = 0$ extrapolieren zu können.

In den Tabellen 4–10 sind die gemessenen Extinktionen für jeweils 3 Wellenlängen und verschiedene Einwaage-Konzentrationen c_0 von Donator und Akzeptor zusammengestellt. In Klammern sind die nach (4) berechneten Quotienten $\xi_{\lambda k}$ angegeben, wobei als E_{mk} der Wert bei 500 nm verwendet wurde.

Tabelle 4. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von o-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure in 0,1N HCl ($s = 5$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-2}$	$c_{oA} \cdot 10^{-3}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	470 nm
1	5,0	5,0	1,33 (0,71)	1,87 (1)	2,45 (1,31)
2	2,5	2,5	0,42 (0,68)	0,59 (1)	0,78 (1,32)
3	1,25	1,25	0,16 (0,70)	0,23 (1)	0,30 (1,30)

Tabelle 5. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von p-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure in 0,1N HCl ($s = 4$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-2}$	$c_{oA} \cdot 10^{-3}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	470 nm
1	5,0	5,0	0,89 (0,72)	1,23 (1)	1,83 (1,49)
2	2,5	2,5	0,28 (0,72)	0,39 (1)	0,60 (1,54)
3	2,5	1,0	0,135 (0,73)	0,186 (1)	0,283 (1,52)

Tabelle 6. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 1-Naphtalin-sulfonsäure in Eisessig:Wasser = 4:1 ($s = 5$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-2}$	$c_{oA} \cdot 10^{-3}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	480 nm
1	5,0	12,5	0,52 (0,59)	0,88 (1)	1,37 (1,56)
2	2,5	6,25	0,20 (0,61)	0,33 (1)	0,52 (1,52)
3	5,0	25,0	0,95 (0,59)	1,60 (1)	2,45 (1,53)
4	2,5	12,5	0,35 (0,59)	0,59 (1)	0,90 (1,53)
5	2,5	2,5	0,07 (0,58)	0,12 (1)	0,19 (1,58)

Tabelle 7. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 1-Naphtyl-methansulfonsäure in Eisessig:Wasser = 4:1 ($s = 5$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-2}$	$c_{oA} \cdot 10^{-3}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	480 nm
1	5,0	12,5	1,60 (0,74)	2,15 (1)	2,70 (1,26)
2	2,5	6,25	0,60 (0,73)	0,82 (1)	1,00 (1,22)
3	1,25	3,125	0,24 (0,75)	0,32 (1)	0,40 (1,25)
4	0,625	1,563	0,09 (0,75)	0,12 (1)	0,155 (1,29)
5	2,5	12,5	0,98 (0,74)	1,33 (1)	1,67 (1,26)
6	1,25	6,25	0,41 (0,76)	0,54 (1)	0,67 (1,25)

Tabelle 8. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphtol-1-sulfonsäure in Eisessig:Wasser = 4:1 ($s = 5$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-2}$	$c_{oA} \cdot 10^{-3}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	480 nm
1	5,0	12,5	3,05 (0,78)	3,90 (1)	4,60 (1,18)
2	2,5	6,25	1,12 (0,77)	1,45 (1)	1,72 (1,19)
3	1,25	3,125	0,47 (0,79)	0,59 (1)	0,69 (1,17)
4	0,625	1,563	0,19 (0,79)	0,24 (1)	0,275 (1,15)
5	5,0	6,25	1,70 (0,79)	2,15 (1)	2,55 (1,18)

Tabelle 9. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und Naphtalin in Eisessig:Wasser = 4:1 ($s = 5$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-2}$	$c_{oA} \cdot 10^{-2}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	480 nm
1	10,0	1,25	0,53 (0,73)	0,73 (1)	0,92 (1,26)
2	5,0	1,25	0,28 (0,73)	0,385 (1)	0,48 (1,25)
3	2,0	1,25	0,13 (0,74)	0,175 (1)	0,22 (1,26)
4	1,0	1,25	0,075 (0,75)	0,100 (1)	0,125 (1,25)

Tabelle 10. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure in Eisessig: Wasser = 4:1 ($s = 5$ cm)

Lösung	$c_{oD} \cdot 10^{-3}$	$c_{oA} \cdot 10^{-3}$	$E_{\lambda k}$		
			520 nm	500 nm	470 nm
1	2,5	6,25	0,35 (0,78)	0,45 (1)	0,60 (1,33)
2	1,25	3,125	0,15 (0,79)	0,19 (1)	0,25 (1,32)
3	2,5	2,5	0,20 (0,80)	0,25 (1)	0,335 (1,33)

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Komplexe wurde nach der Methode von Job [9] bestimmt. In der Tabelle 11 sind die Resultate für das System *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat: 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure in 0,1N HCl zusammengestellt. Daraus ergibt sich das stöchiometrische Verhältnis 1:1.

Zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten war es in unseren Fällen nicht möglich, die Bedingungen zur Anwendung der sogenannten *Benesi-Hildebrand*-Gleichung [8] einzuhalten ($c_{oD} \gg c_{oA}$). Aus diesem Grund mussten wir die Grundgleichung (5) nach einer Rechenvorschrift von *Briegleb* [28] numerisch auswerten. Dies ermöglichte eine genaue Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K aus den $E_{\lambda k}$ -Werten der Tabellen 4–10.

Tabelle 11. Extinktionen $E_{\lambda k}$ der Lösungen von *o*-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat und 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure in 0,1N HCl bei 500 nm (20°C, $s = 1$ cm)

c_{oD}	c_{oA}	$E_{\lambda k}$	c_{oD}	c_{oA}	$E_{\lambda k}$
0,005	0,045	0,34	0,030	0,020	0,96
0,010	0,040	0,64	0,040	0,010	0,67
0,020	0,030	0,98	0,045	0,005	0,30
0,025	0,025	1,05			

$$\frac{c_{oD} \cdot c_{oA}}{E_{\lambda k}} + \frac{E_{\lambda k}}{\epsilon^2} = \frac{1}{\epsilon K} + \frac{c_{oD} + c_{oA}}{\epsilon} \quad (5)$$

5.4. *Kinetische Messungen.* In üblicher Weise (vgl. z. B. [3]) wurden 5,0 ml 0,02N *o*-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat-Lösung (in 0,01N HCl oder 0,1N HCl bzw. Eisessig: Wasser = 4:1) zu einer auf 20,0° thermostatierten Lösung der Kupplungskomponente (2-Naphtol-6,8-disulfonsäure bzw. 2-Naphtol) im betreffenden Lösungsmittel mit den entsprechenden Zusätzen (KCl zur Einstellung der Ionenstärke) gegeben. In gewissen Zeitabständen wurde ein Teil der Reaktionslösung bei 500 nm (2-Naphtol-6,8-disulfonsäure) bzw. 495 nm (2-Naphtol) spektrophotometriert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 19. Mitteilung: C. Jermini, S. Koller & H. Zollinger, *Helv.* 53, 72 (1970).
- [2] L. Melander, *Ark. Kemi* 2, 213 (1951).
- [3] H. Zollinger, *Helv.* 38, 1597, 1617, 1623 (1955).
- [4] E. Grovenstein & N. S. Aprahamian, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 212 (1962).
- [5] A. J. Kresge & I. F. Brennan, *Proc. chem. Soc.* 1963, 215; *J. org. Chemistry* 32, 752 (1967).
- [6] M. Christen, W. Koch, W. Simon & H. Zollinger, *Helv.* 45, 2057, 2066, 2077 (1962).
- [7] P. B. D. de la Mare & J. H. Ridd, *Aromatic Substitution*, Butterworth, London 1959, S. 43; P. Caveng & H. Zollinger, *Helv.* 50, 866 (1967).
- [8] H. A. Benesi & J. H. Hildebrand, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 2703 (1949); R. M. Keefer & L. J. Andrews, *ibid.* 74, 1891 (1952).
- [9] P. Job, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 180, 928 (1925); *Ann. Chim. Physique* [10] 9, 113 (1928).
- [10] G. Briegleb & J. Czékalla, *Z. Elektrochem.* 59, 184 (1955).

- [11] R. Foster & D. L. Hammick, J. chem. Soc. 1954, 2685.
 [12] E. S. Lewis & M. D. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 2074 (1959).
 [13] H. Zollinger, W. Büchler & C. Wittwer, Helv. 36, 1711 (1953).
 [14] J. A. Pople, W. Schneider & H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1958.
 [15] R. Foster & C. A. Fyfe, Trans. Farad. Soc. 87, 1626 (1965); P. Caveng, Diss. ETH Zürich 1966.
 [16] S. Koller, Diss. ETH Zürich 1968.
 [17] W. Koch, Diss. ETH Zürich 1964.
 [18] J. C. Schug & R. J. Martin, J. physic. Chemistry 66, 1554 (1962).
 [19] P. Becker, DRP. 81139, Friedländer's Fortschr. Teerfarbenfabr. 4, 678 (1899).
 [20] G. J. Marriott, J. Soc. Dyers Colourists 52, 172 (1936).
 [21] K. H. Saunders, Aromatic Diazo Compounds, 2. Aufl., Edward Arnold, London 1947.
 [22] E. S. Lewis, L. D. Hartung & B. M. McKay, J. Amer. chem. Soc. 91, 419 (1969).
 [23] M. J. S. Dewar & C. C. Thompson, Tetrahedron Suppl. 7, 97 (1966).
 [24] H. Zollinger, Helv. 36, 1723 (1953).
 [25] J. N. Brønsted, Z. physikal. Chem. 102, 169 (1922); 115, 337 (1925).
 [26] T. B. Johnson & J. A. Ambler, J. Amer. chem. Soc. 36, 381 (1914).
 [27] E. Starkey, Org. Synth., Coll. Vol. II, 225 (1966).
 [28] G. Briegleb, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961.

9. Synthese der isomeren 3, 4-Dimethyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyrile

von J. Schmutz und F. Künzle

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

(29. XI. 69)

Summary. Cyclisation of 2-methyl-3-phenyl-but-3-en-anilide (III) with polyphosphoric acid gave *cis*-3, 4-dimethyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyril (VII) in 61% yield together with a small amount of 2, 3-dimethylindenone (VIII), whereas with AlCl_3 a phenyl group was split off to give 3, 4-dimethylcarbostyril (VI). The anilide III isomerises to *cis*- and *trans*-2, 3-dimethyl-cinnam-anilide (IV resp. V) under basic conditions.

The anilides IV and V gave only small yields of the dihydrocarbostyril VII with polyphosphoric acid. Chlorination of VII in position 3 using PCl_5 yielded IX which, on splitting out HCl, gave 3-methylene-4-methyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyril (X). X was converted to *trans*-3, 4-dimethyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyril (XI) by catalytic hydrogenation.

3, 4-Dihydrocarbostyrile sind aus Aniliden von β -Halogen-carbonsäuren und Acrylsäuren durch intramolekulare *Friedel-Crafts*-Reaktion zugänglich [1]. Wir untersuchten den Ringschluss der isomeren Zimtsäureanilide IV und V, sowie des Methylen-anilides III.

Zur Synthese der Anilide III, IV und V wurde das Diastereomeregemisch des 2-Methyl-3-hydroxy-3-phenyl-buttersäure-äthylesters (II) mit SOCl_2 /Pyridin [2] dehydratisiert. Man erhielt den flüssigen Ester I in guter Ausbeute, dessen Konstitution durch NMR.-Spektroskopie gesichert wurde. Der Methylen-ester I wurde nach der Methode von Bodroux [3] in das kristallisierte Anilid III ($=\text{CH}_2$ -Dubl. bei 5,50 ppm) übergeführt. Dieses liess sich auffallend leicht schon bei 20° in 2-proz. alkoholischer Natronlauge, rascher durch Erwärmen, zu einem Gemisch von Methylen-anilid III und den Zimtsäureaniliden IV und V isomerisieren. Die Reaktion lässt sich mittels