

## 175. Untersuchungen zur Thermochromie von Heterospiranen und Farbbildnern mit heterocyclischen Teilsystemen und O oder N als Ringschlussatom

von Bruno Hellrung und Heinz Balli\*

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johanssvorstadt 10, CH-4056 Basel

(29. V. 89)

---

### Investigations on the Thermochromism of a Series of Spirocyclic Compounds and 'Colourformers' with Heterocyclic Parts and O or N as the 'Key' Atom

The thermochromism of a series of spirocyclic compounds with heterocyclic parts and O or N as the 'key' atom and of 'colourformers' was investigated in different solvents such as benzyl alcohol, dimethyl phthalate, decaline, toluene, or xylene. Thermodynamic data for the involved equilibria ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , and  $\Delta G_{298K}^\circ$ ) and VIS-spectroscopic data were determined and discussed in relation to the ones of known spiropyranes. Compounds with O as 'key' atom behave very similarly to the known spiropyranes, compounds with N as 'key' atom mostly are unstable undergoing irreversible bleaching. The 'colour formers' usually show only small thermochromic effects and very small equilibrium concentration of the coloured form.

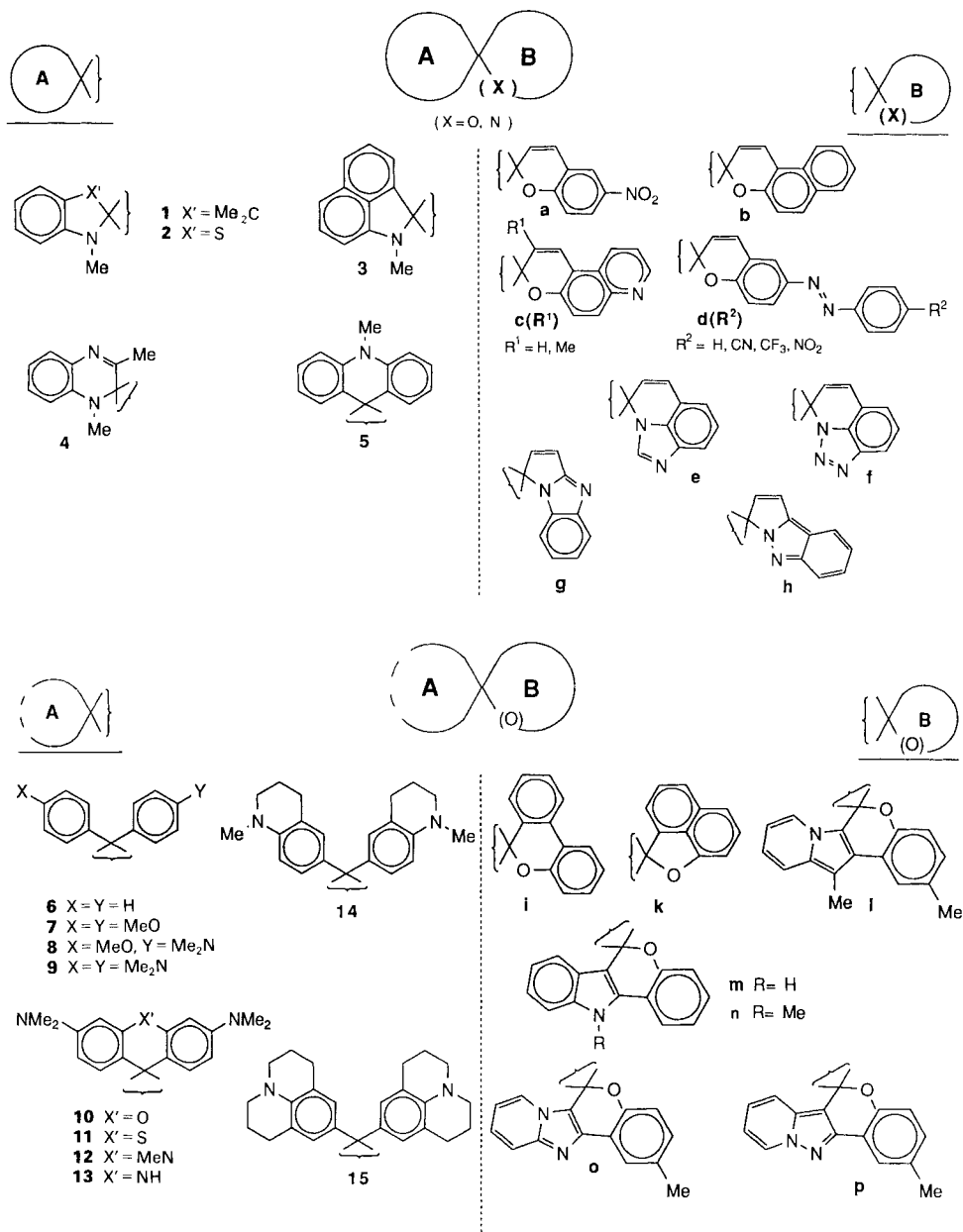
---

**Einleitung.** – Thermochromie, d. h. reversible oder irreversible Farbänderung durch Temperatureinwirkung, ist eine verbreitete Erscheinung bei anorganischen und organischen Verbindungen [1]. Die Ursache kann Kristallstrukturänderung oder ein Ligandengleichgewicht in anorganischen Komplexverbindungen [2] oder (*Z/E*)-Isomerisierung von (C=N)-Bindungen in Anilen (= *Schiffsche* Basen) oder Azinen [3a] sein. Ebenso kann Bindungstorsion wie in thermochromen Ethylenen (z. B. Dehydrodianthronen [3b]) oder heterolytischer Bindungsbruch und nachfolgende (*Z/E*)-Isomerisierung wie bei Spiropyranen [3c, d] die Ursache der Thermochromie sein.

Thermochromie-Phänomene werden seit langem technisch genutzt in Form von Thermolacken zur Markierung thermoempfindlicher Stoffe oder von Sicherheitspapieren und vermehrt als Aufzeichnungsmaterialien. Jedoch wird bei 'Thermopapieren' meist der Halochromie-Effekt genutzt, indem der 'Farbbildner' (z. B. Kristallviolett-lacton) und ein 'Acceptor' (z. B. eine schwache Säure) in thermoplastischem Material (z. B. Polyvinylalkohol) getrennt eingebettet, beim Schmelzen des thermoplastischen Materials unter Bildung des intensiv gefärbten Farbsalzes reagieren [4].

Wir untersuchten die Thermochromie von spirocyclischen Verbindungen mit heterocyclischen Teilsystemen und O oder N als Ringschlussatom [5a–g] (Teilstruktur A = 1–5, Teilstruktur B = a–h) und von einigen Farbbildnern [5h–k] (Teilstruktur A = 6–15, Teilstruktur B = i–p). In dieser Arbeit soll darüber berichtet werden.

**Experimentelles.** – Die Synthesen der untersuchten Verbindungen sind in [5] beschrieben. Die Messungen wurden in Lsgm. 'zur Analyse' oder 'zur Spektroskopie' der Fa. *Merck* und *Fluka* durchgeführt. Die Lsgm. wurden weiter getrocknet [6] und über Trockenmittel (Molekularsieb 3 Å) unter Ar aufbewahrt. Es wurde bei einer Substanzkonzentration von ca.  $(0,5-2) \cdot 10^{-3}$  M gemessen. Die Löslichkeit einiger Verbindungen in Decalin (= Decahydronaphthalin), Toluol oder Xylol war zu gering, es wurde dann auf die Messung verzichtet. Die



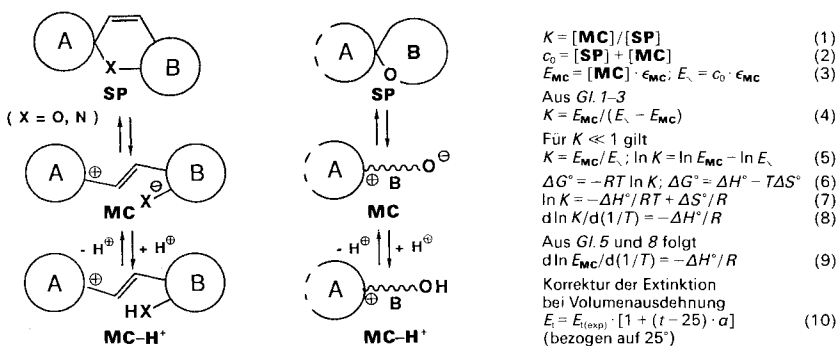
Reversibilität der thermochromen Farbbildung wurde überprüft. Um den Einfluss eines möglichen Protonierungsgleichgewichts ( $\text{MC}-\text{H}^+/\text{MC}$ ) gemäss *Schema* auszuschliessen ( $\text{MC}$  = Merocyanin,  $\text{SP}$  = Spiroverbindung), wurden Kontrollmessungen unter Zusatz von sterisch gehinderter Base (Ethyl-diisopropyl-amin) zur Messlösung gemacht.

Die Messungen wurden in Küvetten für Hochtemperaturmessungen *Hellma Typ 229* an einem *Beckman ACTA C III* mit einem elektrisch thermostatisierbaren Küvettenhalter und einem *Beckman Temperature Controller*

CTC 250 bei Temp. bis maximal 150°, abhängig vom Siedepunkt des Lsgm., ausgeführt (Decalin und Phthalsäuredimethylester bis 150°; Xylol und BzOH bis 120°; EtOH bis 65°). Die Temp. der Messlg. wurde in der Küvette mit einem PT100-Messfühler des Hellma-Digitalthermometers CUV-O-TEMP 351 gemessen.

Die Messungen wurden entsprechend Gl. 1–9 (s. *Schema*) ausgewertet und die thermische Volumenausdehnung nach Gl. 10 korrigiert. Die Werte  $\alpha$  der relativen Volumenänderung betragen  $(0,75–1,1) \cdot 10^{-3}$  [6]. Die  $E_{\infty}$ -Werte waren meist nicht mit genügender Genauigkeit bekannt. Für einige Farbsalze konnten ergänzend in MeOH oder EtOH mittels 'stopped flow'-Messungen durch schnelles Mischen von Farbsalz-Lsg. und KOH-Lsg. und Messung der Transientspektren  $\lambda_{\max}$  und  $\epsilon_{\max}$  des MC bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die  $\epsilon_{\max}$  der MC und  $\text{MC-H}^+$  von ähnlicher Grösse sind. Für die Auswertung wurden dann die in angesäuerter Lsg. bestimmten Extinktionswerte eingesetzt und ein möglicher Fehler von ca. 50% geschätzt. Die errechneten Werte für  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  und  $K_{298\text{K}}$  sind dementsprechend stark fehlerbehaftet. Aus den Regressionsrechnungen mit 5 bis 7 Wertepaaren je Messreihe und mindest zwei Messreihen ergab sich eine Standardabweichung  $s$  für  $\Delta H^\circ \leq 1$  kJ/mol für die Mehrzahl der Messungen und bei Berücksichtigung der Unsicherheiten im  $\epsilon_{\max}$  eine geschätzte Standardabweichung  $s$  für  $\Delta S^\circ$  von ca. 10 bis 15 J/K·mol. Die Werte für  $\Delta G_{298\text{K}}^\circ$  und  $K_{298\text{K}}$  sind als orientierende Werte zu verstehen. Die Messanordnung wurde mit den bekannten Daten der Verbindungen **1a** und **1b** in verschiedenen Lsgm. überprüft [7–9].

Schema



**Ergebnisse und Diskussion.** – Die Ergebnisse der Messungen, d. h.  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G_{298\text{K}}^\circ$  und  $K_{298\text{K}}$  und die VIS-spektroskopischen Eigenschaften wie  $\lambda_{\max}$  des Merocyanins und Farbeindruck der Lösung der untersuchten Verbindungen in den verschiedenartigen Lösungsmitteln, sind in *Tab. 1* und *2* zusammengestellt. Die Gleichgewichtsenthalpie  $\Delta H^\circ$  bestimmt nach Gl. 8 (vgl. *Schema*) die Temperaturabhängigkeit des Thermochromie-Gleichgewichtes und zusammen mit der Gleichgewichtsentropie  $\Delta S^\circ$  nach Gl. 6 und 7 die Gleichgewichtskonstante  $K$ , d. h. den Gleichgewichtsanteil an MC. Erwünscht wäre ein grosses  $\Delta H^\circ$  bei nicht zu extremer Gleichgewichtslage.

Als Vergleich sind in *Tab. 1* die Literaturdaten von **1a** und **1b** [7–9] zusammengestellt. Der deutliche Einfluss des Lösungsmittels, zurückzuführen auf die polare Struktur der Merocyanine, wird bei den meisten Spiropyranen gleichartig gefunden [10]. Die untersuchten Verbindungen fügen sich problemlos in die Reihe der Spiropyrane ein. Die grösste Ähnlichkeit mit den Vergleichsverbindungen **1a** und **1b** zeigen die Verbindungen **1c(H)** sowie **1d(H)**, **1d(CN)** und **1d(NO<sub>2</sub>)**, der Substituenteneinfluss von R<sup>2</sup> in **1d(H)**, **1d(CN)** und **1d(NO<sub>2</sub>)** ist, bedingt durch den grösseren Abstand des Substituenten, gering (s. *Tab. 1*).

Änderung der Donor-Teilstruktur **A** wie in **2c(H)** hat drastische Änderung der Gleichgewichtskonstante unter Begünstigung der ringgeöffneten MC-Struktur zur Folge, sterische Hinderung durch Einführung von R<sup>1</sup> = Me in die Ethendiyl-Brücke wie in

Tab. 1. *Thermodynamische und VIS-spektroskopische Daten zur Thermochromie spirocyclischer Verbindungen in verschiedenartigen Lösungsmitteln*

	Lösungs- mittel <sup>a)</sup>	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [J/K mol]	$\Delta G_{298K}^\circ$ [kJ/mol]	$K_{298K}$	$\lambda_{\max}$ (MC) [nm]	Farbeindruck/ Anmerkung	
<b>1a</b>	BzOH	1,2	-22	8	$4 \cdot 10^{-2}$	540	[7]	
	EtOH	9,5	-8	12	$1 \cdot 10^{-2}$	532	[7] [9]	
	Decalin	25	0	25	$4 \cdot 10^{-5}$	600	[7] [8]	
<b>1b</b>	BzOH	4,8	-20	10,5	$1 \cdot 10^{-2}$	577/550	[7]	
	$C_6H_4(COO Me)_2$	20,5	0	20,5	$3 \cdot 10^{-4}$	560/530	[8]	
	Decalin	28	0	28	$1 \cdot 10^{-5}$	555/525	[7] [8]	
<b>1c(H)</b>	BzOH	6,2	-17	11,5	$1 \cdot 10^{-2}$	567	violett	
	$C_6H_4(COO Me)_2$	16,5	-8	19	$5 \cdot 10^{-4}$	565	violett	
	Xylol	19,5	-15	24	$6 \cdot 10^{-5}$	550	violett	
<b>2c(H)</b>	BzOH, $C_6H_4(COO Me)_2$				> 2	570	violett	
	Xylol	-0,3	-10	3	$3 \cdot 10^{-1}$	540/570	purpur-violett	
<b>2c(Me)</b>	BzOH, $C_6H_4(COO Me)_2$				$< 5 \cdot 10^{-5}$		farblos	
<b>3c(H)</b>	BzOH	-8,0	-30	1	$7 \cdot 10^{-1}$	690/650	blaugrün	
	EtOH	2,0	-8	4,5	$2 \cdot 10^{-1}$	680/640	blaugrün	
	Xylol	7,0	-8	9,5	$2 \cdot 10^{-2}$	630	blaugrün	
<b>4c(H)</b>	BzOH	7,6	-16	12,5	$7 \cdot 10^{-3}$	635 (br.)	grün	
	$C_6H_4(COO Me)_2$	13,5	-12	17	$1 \cdot 10^{-3}$	606	blaugrün	
<b>5c(H)</b>	BzOH	4,8	-20	10,5	$2 \cdot 10^{-2}$	710	blaugrün	
	Xylol	13,5	-12	17	$1 \cdot 10^{-3}$	600 (br.)	blau	
<b>1d(H)</b>	BzOH	-1,0	-40	11	$1 \cdot 10^{-2}$	605	gelbgrün	
	EtOH	11,0	-12	14,5	$3 \cdot 10^{-3}$	592	grün	
	$C_6H_4(COO Me)_2$	18,5	-10	21,5	$2 \cdot 10^{-4}$	625	grün	
<b>1d(CN)</b>	BzOH	-1,0	-35	9,5	$2 \cdot 10^{-2}$	602	gelbgrün	
	EtOH	13,1	-5	14,5	$3 \cdot 10^{-3}$	606	gelbgrün	
	$C_6H_4(COO Me)_2$	14,5	-17	19,5	$4 \cdot 10^{-4}$	625	gelbgrün	
<b>1d(NO<sub>2</sub>)</b>	BzOH	-1,5	-35	9	$3 \cdot 10^{-2}$	604	gelbgrün	
	EtOH	7,8	-15	12,5	$7 \cdot 10^{-3}$	600	gelbgrün	
	$C_6H_4(COO Me)_2$	13,5	-16	18,5	$6 \cdot 10^{-4}$	635	gelbgrün	
<b>1d(CF<sub>3</sub>)</b>	$(CH_2OH)_2$	3,2	-1	3,5	$2 \cdot 10^{-1}$	580	[4b]	
	$(CH_2OH)_2$	2,7	-12	6,5	$8 \cdot 10^{-2}$	570	[4b]	
<b>2d(NO<sub>2</sub>)</b>	BzOH	-5,5	-16	-1	1,5	587	violett → blaugrün	
<b>1e</b>	BzOH, $C_6H_4(COO Me)_2$	thermisch irreversible Ausbleichung <sup>b)</sup> , Bildung einer intensiven Absorptionsbande bei 550 nm						
<b>5e</b>	BzOH	thermisch irreversible Ausbleichung <sup>b)</sup>						orange → rot
<b>1f</b>	BzOH, $C_6H_4(COO Me)_2$	thermisch irreversible Ausbleichung <sup>b)</sup>						orange
<b>1g</b>	BzOH, $C_6H_4(COO Me)_2$	keine Thermochromie messbar				$< 10^{-4}$		
<b>1h</b>	BzOH	keine Thermochromie messbar				$< 10^{-4}$		
	$C_6H_4(COO Me)_2$	22–28	40–60	ca. 10		ca. $2 \cdot 10^{-2}$	520/492	Dimerengleichgewichte
	Xylol	ca. 22	ca. 15	ca. 18		ca. $1 \cdot 10^{-3}$	500	Dimerengleichgewichte
	Toluol <sup>c)</sup>	13,5	-4	14,5		$3 \cdot 10^{-3}$	515	[4g]
	MeOH	8,5	7	6,5		$7 \cdot 10^{-2}$	525	[4g]

<sup>a)</sup> BzOH = Benzylalkohol,  $C_6H_4(COO Me)_2$  = Phthalsäure-dimethylester,  $(CH_2OH)_2$  = Ethylenglycol, Xylol (Isomerenmisch).

<sup>b)</sup> Rückbildung des Farbsalzes nach Säurezugabe zur Lösung.

<sup>c)</sup> Messung in stark verdünnter Lösung ( $c_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$  M, um Dimerengleichgewichte auszuschliessen (für  $c_0 = 10^{-3}$  M,  $\Delta H^\circ = 26$  kJ/mol,  $\Delta S^\circ = 30$  J/K mol), Messungen bei  $\lambda_{\max}$  (MC).

Tab. 2. Thermodynamische und VIS-spektroskopische Daten zur Thermochromie von Farbbildnern in verschiedenartigen Lösungsmitteln

	Lösungs- mittel <sup>a)</sup>	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [J/K mol]	$\Delta G_{298K}^\circ$ [kJ/mol]	$K_{298K}$	$\lambda_{\max}$ (MC) [nm]	Farbeindruck/ Anmerkung
<b>9i, 10i</b>	BzOH, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub> , Xylol				< 10 <sup>-4</sup>		farblos
<b>11i</b>	BzOH	-4,0	-80	20	3 · 10 <sup>-4</sup>	550	violett
<b>12i</b>	BzOH, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>				> 5	512	orange (rev. Ausbleichung)
<b>9k</b>	BzOH, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub> , Xylol				< 10 <sup>-4</sup>		farblos
<b>10k</b>	BzOH	-27	-100	3	3 · 10 <sup>-1</sup>	536	violett → farblos
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>	3,6	-30	12,5	6 · 10 <sup>-3</sup>	549	violett
	Decalin	-4,0	-60	14	4 · 10 <sup>-3</sup>	560	violett
<b>13k</b>	BzOH	-3,5	-30	5,5	1 · 10 <sup>-1</sup>	443/490	orange
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>	-2,5	-15	2	5 · 10 <sup>-1</sup>	490	orange
	Decalin	-2,0	-40	10	2 · 10 <sup>-2</sup>	544	orange-violett
<b>9l</b>	BzOH	ca. 3	ca. 60	21	2 · 10 <sup>-4</sup>	590 (br.)	grün
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>				< 10 <sup>-4</sup>		schwach gelb
<b>6m, 7m,</b>	BzOH,						
<b>8m</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub> , Xylol						farblos
<b>9m</b>	BzOH	12,5	-25	20	3 · 10 <sup>-4</sup>	500 (br.)	orange-rot
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>	15,5	-25	23	1 · 10 <sup>-4</sup>	480 (br.)	orange
	Xylol	19	-20	25	4 · 10 <sup>-5</sup>	450	(sehr br.) gelborange
<b>14m</b>	BzOH	12,5	-10	15,5	2 · 10 <sup>-3</sup>	480–580	purpur
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>				< 10 <sup>-4</sup>		gelblich
	Xylol	ca. 20	ca. 0	ca. 20	3 · 10 <sup>-4</sup>	480–550	rotbraun
<b>15m</b>	BzOH	17,5	5	16	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	600 (br.)	grün → violett
							purpur
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>				< 10 <sup>-4</sup>		schwach gelb
<b>9n</b>	BzOH, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOMe) <sub>2</sub>				< 10 <sup>-4</sup>		schwach gelb
<b>9o</b>	BzOH, Xylol				< 10 <sup>-4</sup>		schwach gelb
<b>9p</b>	BzOH				< 10 <sup>-4</sup>		schwach gelb
	Xylol	ca. 8	ca. -50	ca. 23	ca. 1 · 10 <sup>-4</sup>	500–550	orange-rot

<sup>a)</sup> BzOH = Benzylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOMe)<sub>2</sub> = Phthalsäure-dimethylester, Xylol (Isomerenmischung).

<sup>b)</sup> Alle Farbbildner geben bei Anwesenheit von Säurespuren eine tiefgefärbte Lösung des Farbsatzes.

**2c(Me)** verschiebt das Gleichgewicht wieder zur **SP**-Struktur. Gleiches findet man für die Verbindungen von **2a** oder **2b** [11]. Die Änderung der Teilstruktur **A** der Spiropyrane beeinflusst die Parameter  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  [10], auch für die untersuchten Verbindungen lässt sich dieser Effekt erkennen.

Vielfältig untersucht wurde der Einfluss der Substituenten und der Benzoanellierung in der Teilstruktur **B** [10]. Durch Einführung von N-Heterocyclen sollten sich gleichfalls die thermodynamischen Eigenschaften beeinflussen lassen, eine zusätzliche Ringspannung in **B** sollte die Gleichgewichtslage zur farbigen **MC**-Struktur verschieben. Als thermisch zu wenig stabil erwiesen sich die Verbindungen **1e**, **1f** und **1g** mit X = N als

Ringschlussatom und N-Heterocyclen als Teilsysteme **B**. Die teilweise intensiv gefärbten Lösungen der **MC** bleichen bei höherer Temperatur ( $> 50^\circ\text{C}$ ) schnell aus. Allerdings lässt sich die intensive Färbung der Farbsalz-Lösungen durch Zugabe von Säure regenerieren, was zeigt, dass die Verbindung nicht zerstört wird. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist **1h**, die Verbindung ist in neutraler Lösung relativ stabil, mit Base erfolgt schnelle reversible Ausbleichung. Man findet eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Thermochromie-Verhaltens und der VIS-Spektren. Es liegen vermutlich Dimerengleichgewichte in Lösung vor [5g].

Die Farbbildner (vgl. *Tab. 2*), deren Farbsalze mit grossem molarem Extinktionskoeffizienten intensiv farbige Lösungen ergeben, liegen in schwach basischen Lösungen oder in aprotischen Lösungsmitteln als nahezu farblose Lösungen der ringgeschlossenen Formen vor. Nur die Verbindungen **9k**, **10k** und **13k** geben, bedingt durch die grössere Ringspannung in der Teilstruktur **k**, farbige Lösungen der Merocyanine. Ein Thermochromie-Effekt ist nur bei den Verbindungen mit stärkeren Donor-Teilstrukturen (**9**, **12–15**) messbar, bei meist deutlich negativer Entropie  $\Delta S^\circ$ . Dadurch ergeben sich die meist sehr kleinen Gleichgewichtsanteile an **MC**.

In einigen Fällen, z. B. bei **11i** und **12i** (um das Thermochromie-Gleichgewicht unabhängig vom Protonierungsgleichgewicht  $\text{MC-H}^+/\text{MC}$  mit  $\text{p}K_a^* > 11$  messen zu können, musste Base zu den Lösungen gegeben werden) oder bei **10k** und **13k**, kann sogar negatives  $\Delta H^\circ$  ('negative Thermochromie') beobachtet werden. 'Negative Thermochromie' wird auch für 'Rhodamin B-Lacton' in Alkoholen gefunden [12]; mit  $\Delta H^\circ = -19$  bzw.  $-27$  kJ/mol und  $\Delta S^\circ = -56$  bzw.  $-100$  J/K mol in EtOH bzw. i-PrOH sind die Werte sehr ähnlich den hier gefundenen.

Der thermochrome Effekt der untersuchten spirocyclischen Verbindungen ist zu klein, um von technischem Interesse gemäss den eingangs beschriebenen Anwendungen zu sein, weiterhin ist die thermische Stabilität meist zu gering. Dagegen haben die meisten der untersuchten Farbbildner ausgeprägte 'halochrome' Eigenschaften, bei grosser Farbstärke und guter Stabilität. Von Interesse könnte auch die beobachtete 'negative Thermochromie' einiger Verbindungen sein.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.230-86) unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. H. Day, *Chem. Rev.* **1963**, 63.
- [2] J. R. Ferraro, L. J. Basile, L. R. Garcia-Iniguez, P. Paoletti, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2342; I. Grenthie, P. Paoletti, M. Sandström, S. Glikberg, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2687.
- [3] a) H. Kessler, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1861; R. Paetzold, M. Reichenbächer, K. Appenroth, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 421; U. Müller, H. J. Timpe, K. Gustav, *J. Prakt. Chem.* **1984**, 326, 876; K. Appenroth, M. Reichenbächer, R. Paetzold, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 569; b) R. Korenstein, K. A. Muszkat, S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6177; G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 391; A. Schönberg, E. Singer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *24*, 1925; Y. Tapuhi, O. Kalisky, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1949; c) G. H. Brown, 'Technique of Organic Chem.', 'Photochromism', Ed. A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York-London, 1971, Chapt. III, Vol. 3; d) F. M. Menger, M. Perinis, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *47*, 4653.

- [4] R. Kinishi, E. Kaku, N. Hanayama, *Can. CA* 1.213.140, 1983; N. Kasamatsu, M. Matsuka, K. Hirata, M. Mishima, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 60.228.188, 1985; T. Usami, K. Iwakura, S. Ishige, T. Tanaka, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 61.152.485, 1986; A. Shimomura, K. Ikeda, A. Igarashi, H. Kawakami, *Br. UK Pat. Appl. GB* 2.178.183, 1987; N. Ikeda, K. Iwakura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 62.82.071, 1987 (willkürliche Auswahl aus grosser Anzahl von Patenten).
- [5] a) R. Naef, Dissertation, Universität Basel, 1972; b) R. Polentarutti, Dissertation, Universität Basel, 1973; c) A. Keller, Dissertation, Universität Basel, 1972; d) R. Konstanzer, Dissertation, Universität Basel, 1977; e) E. Winistörfer, Dissertation, Universität Basel, 1977; f) R. Frei, Dissertation, Universität Basel, 1973; g) I. Panea, Dissertation, Universität Basel, 1977; h) U. Krüger, Dissertation, Universität Basel, 1971; i) A. Egger, Dissertation, Universität Basel, 1974; k) S. Gunzenhauser, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1264; *ibid.* **1985**, *68*, 56; *ibid.* **1985**, *68*, 64; S. Gunzenhauser, unveröffentlicht.
- [6] J. A. Riddick, W. Bunger, 'Technique or Organic Chem.' 'Organic Solvents', Ed. A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York-London, 1970, Vol. 2.
- [7] O. Chaudé, P. Rumpf, *Compt. Rend.* **1951**, *233*, 405; O. Chaudé, *Cah. Phys. (Fr.)* **1954**, *52*, 39.
- [8] Y. Hirshberg, E. Fisher, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3129; *J. Phys. Chem.* **1954**, *22*, 572.
- [9] J. B. Flannery, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5660.
- [10] *Tab. 3.20* in [3c].
- [11] R. Guglielmetti, E. J. Vincent, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 4195; G. Dumenil, P. Maldonado, R. Guglielmetti, J. Metzger, *ibid.* **1969**, 817; A. Samat, J. Metzger, F. Mentienne, F. Garnier, J. E. Dubois, R. Guglielmetti, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3554.
- [12] D. A. Hinckley, P. Seybold, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 362.