

Änderungen des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen. XVII

## **Participation, assistance, transition state, intermediate**

VON WALTER HÜCKEL

### **Inhaltsübersicht**

Die Begriffe „participation“ und „assistance“ werden in ihrer Bedeutung für Solvolysevorgänge erörtert. Dabei wird auf die in der Literatur nicht immer gleiche Definition hingewiesen. Der Begriff „participation“ wird als unabhängig von der Forderung eines „intermediate“ erkannt. Unter besonderer Berücksichtigung der zumal von CRAM und WINSTEIN vertretenen Auffassungen wird dargelegt, daß auf dem Gebiet der innermolekularen Umlagerungen vom Typ der Retropinakolinumlagerung derzeit keine experimentellen Grundlagen vorhanden sind, die zwischen einem „transition state“ und einem „intermediate“ zu unterscheiden gestatten. Deshalb sind alle angeblichen Beweise für das Auftreten von „intermediates“, speziell „nichtklassischer“ Ionen, auch das etwas anders aufzufassende „halbklassische“ Phenoniumion, nicht bindend. Für die Umlagerungen in der Fenchanreihe lassen sich auf der Grundlage der klassischen Strukturlehre nicht nur einleuchtende Erklärungen, sondern darüber hinaus Richtlinien für weitere Untersuchungen gewinnen, die skizziert werden.

---

Als ein wichtiger, geschwindigkeitsbestimmender Faktor ist in der XVI. Mitteilung<sup>1a)</sup> und einer etwas früheren Arbeit<sup>1b)</sup> eine „Beteiligung“ des übernächsten Atoms samt seinem Bindungselektronenpaar zum Nachbarn hingestellt worden. Es entspricht der Ausdruck Beteiligung dem Wort „participation“, den WINSTEIN<sup>2)</sup> für eine derartige innermolekulare Wechselwirkung von Atomen und Bindungen geprägt hat. Dieses Wort ist im Vorstehenden mit Absicht nicht verwendet worden. Bei gleichem Grundgedanken ist es nämlich von seinem Schöpfer und von anderen Forschern mit einer experimentellen wie theoretischen Hypothek belastet worden. Experimentell wird als Folge einer participation eine erheblich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit verlangt, theoretisch die Ausbildung einer relativ stabilen Zwischenstufe, als welche häufig ein „nichtklassisches Ion“ gefordert wird. Die oben

<sup>1a)</sup> XVI. Mitt.: W. HÜCKEL und H.-J. KERN, Liebigs Ann. Chem. **687**, 40 (1965).

<sup>1b)</sup> W. HÜCKEL u. C.-M. JENNEWEIN, Liebigs Ann. Chem. **683**, 100 (1965).

<sup>2)</sup> S. WINSTEIN u. R. E. BUCKLES, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2780 (1942).

genannten neuen Arbeiten liefern zu dem letzteren Punkte einen wichtigen negativen Beitrag. Im Anschluß an sie soll zwar nicht die gesamte Problematik einer participation aufgerollt werden<sup>3)</sup>, aber doch die Beziehung zu Solvolysen und Reaktionen vom Typ der Retropinakolinumlagerungen behandelt werden. Dabei wird auch die Frage gestreift werden müssen, inwieweit sich eine participation auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken kann, wozu freilich die eigenen Beobachtungen keinen Hinweis auf eine andere Auswirkung als die einer Geschwindigkeitserhöhung geben.

Die unbestrittene Idee einer Beteiligung oder Participation ist die Forderung eines neuartigen Reaktionsweges auf Grund innermolekularer Wechselwirkungen. Er wird erkannt entweder an einer ungewöhnlichen Reaktionsgeschwindigkeit, oder an den Reaktionsprodukten, oder durch Kombination von kinetischen und präparativen Beobachtungen.

Erheblich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten fallen am meisten auf. Deswegen ist zunächst die in eigenen Arbeiten bisher nicht berührte Frage zu diskutieren, ob sie als Folge einer participation sich immer bemerkbar machen müssen. Außerdem ist zu prüfen, inwiefern nicht noch andere Faktoren auf eine merkliche Erhöhung der Geschwindigkeit hinwirken können. Das sind zwei ganz verschiedene Fragestellungen, die zunächst beantwortet werden müssen, ehe auf die Vorgänge bei einer participation und verwandten Erscheinungen eingegangen werden kann.

Die zweite Frage nach anderen geschwindigkeitserhöhenden Faktoren soll zuerst behandelt werden. Sie erfordert eine Analyse, aus der hervorgeht, ob solche allein oder mit einer participation zusammen wirksam sind.

Als Beispiele können die Solvolysen der Tosylate von cis-2-alkylierten Cyclanolen mit 5- und 6-Ring dienen, indem sie denen der trans-Tosylate gegenübergestellt werden. Bei den cis-Tosylaten ist die Bedingung einer Beteiligung des tertiären transständigen Wasserstoffs an C<sup>1</sup> gegeben, der, von der Rückseite her stoßend, den Tosylrest lockern kann; bei den trans-Tosylaten fehlt diese Möglichkeit. Entsprechend verläuft die cis-Solvolyse rascher. Das ist aber nicht der einzige Unterschied. Das Ergebnis ist nämlich eine starke Bevorzugung der E1-Abspaltung, die zu einem fast einheitlichen  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoff führt, was als Folge einer Beteiligung des tertiären trans-Wasserstoffs angesehen werden muß. Außer einer direkten Beteiligung, der participation, die eine Hydridwanderung zur Folge hat, muß dabei noch eine einfache Hilfsstellung, assistance, angenommen werden, die lediglich eine Ionisierung am sekundären Kohlenstoff unterstützt: Participation führt beim Neomenthyltosylat zum rac.-, Assistance zum optisch aktiven  $\Delta^3$ -Menthen<sup>1b)</sup>.

<sup>3)</sup> Eine im wesentlichen referierende Übersicht hat B. CAPON gegeben: Quarterly Rev. 18, 45 (1964).

Daß es außer participation und assistance auch noch andere geschwindigkeitserhöhende Faktoren gibt, auf deren Vorhandensein und Abwesenheit zu achten ist, braucht kaum besonders erwähnt zu werden.

Die erste Frage, ob hinter einer annähernd normalen Geschwindigkeit nicht doch participation oder assistance verborgen sein kann, läßt sich auf Grund folgender Überlegung bejahen. Aus den stereochemischen Bedingungen für diese Effekte, welche sich aus dem Verhalten von Estern mit starren oder nahezu starren Ringen ergeben, folgt, daß sie bei acyclischen Verbindungen (oder auch größeren Ringen) nur für bestimmte Konstellationen erfüllt sind. Wie häufig ein für participation oder assistance günstiges Konstellations-(oder Rotations-)isomeres unter den möglichen Formen des Moleküls vorkommt, läßt sich bei der mangelnden Kenntnis der Wechselwirkungen entfernterer Gruppen gewöhnlich nicht vorhersagen. Aber auch wenn es in nur geringer Konzentration vorhanden ist, kann es in den Reaktionsprodukten wegen besonders hoher Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommen. Zwar geschieht das nicht in dem Maße, wie seiner Konzentration im Gleichgewicht der Rotationsisomeren entspricht, sondern entsprechend der Geschwindigkeit, mit der seine Nachlieferung aus dem Reservoir der übrigen Konstellationsisomeren erfolgt. Erfolgt diese rasch, so wird erhöhte Geschwindigkeit beobachtet. Erfolgt sie nur langsam, so hängt es von dem Verhältnis der geringen Isomerisierungsgeschwindigkeit und der Reaktionsfähigkeit im Vergleich mit derjenigen durch participation oder assistance gesteigerten ab, in welchem Umfange sich der geringere Anteil der günstig gebauten Isomeren zur Geltung bringen kann. Sind die Reaktionsprodukte, die aus den verschiedenen Konstellationsisomeren hervorgehen, verschieden, so findet man bei langsamer Umwandlung die Ergebnisse der verschiedenen Reaktionswege nebeneinander, und zwar bei einer im ganzen ungefähr normalen Geschwindigkeit. Es geht also nicht an, jede participation oder assistance zu leugnen, wenn eine solche beobachtet wird.

Das ist freilich gelegentlich geschhen. Die ungefähr normale Acetolysegeschwindigkeit der Tosylester von threo- und erythro-3-Phenylbutanol-(2) war hier und in einigen ähnlichen Fällen der Grund, hierbei eine participation und damit auch deren Einfluß auf das Ergebnis der Solvolyse nicht in Betracht zu ziehen<sup>4)</sup>. Zweifellos bedeutet die Gegenwart von  $\beta$ -ständigem Phenyl allein keine participation oder assistance; es muß dafür vielmehr eine besonders günstige Stellung zur reaktionsfähigen Gruppe hinzukommen.

---

<sup>4)</sup> D. J. CRAM, a) *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3863 (1949). Später hat CRAM seine Ansicht über die Bedeutung der participation genau dargelegt; b) *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3767 (1964), vgl. S. 324.

Deswegen muß der Versuch WINSTEINS<sup>5)</sup> als abwegig angesehen werden, das Prinzip der Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit dadurch zu retten, daß er die gemessene Solvolysekonstante korrigiert, worin ihm STREITWIESER<sup>6)</sup> gefolgt ist: Die relativ langsame Solvolysr bei  $\beta$ -ständigem Phenyl solle eine Folge des induktiven Effektes sein, dessen Größe man nach der TAFT-HAMMETTSchen Beziehung auf Grund der Dissoziationskonstanten der Phenylessigsäure im Vergleich mit Essigsäure und Chloressigsäure errechnen könne. Hiernach ergäbe sich der die Geschwindigkeit erniedrigende Faktor zu 10— STREITWIESER rechnet mit 8. Unter Berücksichtigung dieses Faktors fiel die Konstante für die Arylsulfonate der 3-Phenylbutanole-(2) doch 4- bis 5mal so groß aus wie die „normale“, d. h. durch Vergleich von Tosylat oder Brosylat von Butanol-(2) gewonnene, aus. Aber selbst wenn man davon absieht, daß — wenn man auch einen induktiven Effekt durch  $\beta$ -ständiges Phenyl gar nicht ableugnet — ein solcher Vergleich ebenso wie die quantitative Anwendung der TAFT-HAMMETTSchen Beziehung auf diesen Fall Bedenken begegnen kann, ist die Art der Berechnung irreführend. Denn sie zielt darauf ab, in der Acetolysekonstanten der Arylsulfonate der 3-Phenylbutanole-(2) die Konstante einer ausschließlich unter participation sich abspielenden Substitution zu sehen. Gerade bei dieser Reaktion können sich aber sehr wohl in Konkurrenz einerseits die unter participation stereospezifisch gelenkte Umsetzung des einen Konstitutionsisomeren und die stereospezifisch un gelenkte  $S_N1$ -Substitution eines anderen abspielen, letztere gekoppelt mit einer  $E1$ -Abspaltung. Zwar macht die unspezifische Substitution, erkennbar an der weniger als 10% betragenden Abweichung von der strengen Stereospezifität, nur wenig aus; als weitere Nebenreaktion ist aber die  $E1$  Olefinbildung erheblich: 35% bei der threo-, 23% bei der erythro-Form. Beide „Nebenreaktionen“ können sich sehr wohl über eine nicht unterstützte Ionisierung am klassischen Kation abspielen, vorausgesetzt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der verschiedenen reagierenden Konstitutionsisomeren kommensurabel mit Substitutions- und Abspaltungsvorgang ist.

Allgemein genügt die Annahme eines vorgeschalteten, sich langsam einstellenden Gleichgewichtes zwischen den Rotationsisomeren der zu solvolysierenden Ester, von denen eines mit, das andere ohne participation reagiert, um das Prinzip einer Geschwindigkeitserhöhung durch participation auch bei im ganzen nicht erhöhten Solvolysekonstanten zu retten.

Diesem Umstand haben weder CRAM noch WINSTEIN bei ihren Überlegungen Rechnung getragen. Wenn CRAM von der Konstellation des Tosylates vom threo-3-Phenylbutanol-(2) mit extremer trans-Stellung von Säurerest

<sup>5)</sup> S. WINSTEIN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 1113 (1952), S. 1117.

<sup>6)</sup> A. J. STREITWIESER jr., Solvolytic displacement reactions, S. 146; vgl. S. 123. McGraw-Hill Book Co. New York 1962.

und Phenyl, von der aus er die Bildung seines Phenonium-ions ableitet, sagt: „No theory and no analogy from classical carbonium ion chemistry is available which explains why this conformation of starting material should be most reactive by a large factor (95% Stereospezifität bei 53% Gesamtausbeute] in acetic acid, and be almost the exclusive form to react in formic acid“ [99% Stereospezifität bei 70% Gesamtausbeute], so hat er darin recht, daß eine „Carbonium-ion-Theorie“ darüber nichts auszusagen vermag. Wohl aber ist dieser geringfügige Unterschied mit der Vorstellung zu vereinbaren, daß diese Prozentsätze mit dem Anteil der unter participation verlaufenden Substitution zu vereinbaren sind. Die für die participation günstige Konstellation, keineswegs die energetisch günstigste, wie CRAM selbst sagt, wird eben nur langsam von den andern, energetisch günstiger gestellten, aber langsamer solvolysierenden Rotationsisomeren nachgeliefert, und diese geringe Nachlieferungsgeschwindigkeit bestimmt die gemessene, ungefähr „normale“ Solvolysekonstante ebenso wie die der nebenherlaufenden „internal return“, mit. An dieser Konstanten „korrigiert“ CRAM noch mehr als WINSTEIN herum, um eine Erhöhung infolge participation herauszubekommen, wodurch er auf eine „Beschleunigung“ um den Faktor 24 (statt 8 wie STREITWIESER), bei der Formolyse gar 10 000 herausbekommt; die Zuverlässigkeit dieser „Rechnungen“ darf man sehr wohl in Zweifel ziehen.

Dabei hat früher CRAM jahrelang bei dieser Reaktion überhaupt nicht auf die Möglichkeit einer participation hingewiesen, wenn er sie auch nicht auf Grund der geringen Solvolysegeschwindigkeit geradezu gezeugnet hat wie H. C. BROWN<sup>7)</sup>. Im Gegensatz zu seiner damaligen Einstellung nimmt er jetzt eine participation mit nachträglichem normalen oder anormalen Verlauf, als welcher letzteren er den Weg über ein überbrücktes Ion als eigene Zwischenstufe ansieht. Ganz richtig fordert er zwar zunächst eine scharfe Unterscheidung der Ausdrücke „neighboring group participation in ionisation“ und „bridged Ion“, denn beide Vorstellungen sind nicht, wie in der Darstellung von WINSTEIN, logisch aneinander gebunden. Anders als WINSTEIN definiert er aber den Begriff „participation“ durch die Annahme einer Gabelung der Reaktionswege, nachdem infolge der participation eine Erleichterung der Ausbildung eines „transition state“ stattgefunden hat. Von diesem transition state aus soll einmal ein „offenes“, umgelagertes Kation oder auch ein umgelagertes stabiles Produkt sich ausbilden können, das andere Mal das überbrückte Ion. Vergleicht man diese Definition mit den Definitionen WINSTEINS, so betrifft der erstgenannte Weg lediglich eine durch „assistance“ beschleunigte Umlagerung, und nur der zweite die eigentliche „participation“.

<sup>7)</sup> H. C. BROWN, The transition state, Special publication No. 16, The Chemical Society, London 1962, und zwar S. 140.

Letztere wird dann freilich in derselben Weise wie bei WINSTEIN als zwangsläufig verknüpft mit dem „intermediate“ des „bridged ion“ als „discrete intermediate“ angesehen. Dessen „Existenz“ soll man nur stereochemisch, aber niemals kinetisch allein beweisen können, und einen solchen stereochemischen Beweis brauche man auch gewöhnlich für die Erkennung einer „neighboring group participation in ionisation“ (also nicht immer für alle Art von „participations“ schlechthin).

WINSTEIN erkennt, anders als CRAM, von vornherein die Bedeutung der von ihm als aktivierenden Faktor richtig eingeschätzten participation für das Eintreten der Wanderung einer Gruppe unter Umlagerung. Er übersieht dabei im allgemeinen aber die Notwendigkeit einer besonderen räumlichen Anordnung im Molekül, jedenfalls spricht weder er noch STREITWIESER darüber, wenn er eine solche auch für endo- exo-Isomere und manche cis-trans-Isomere richtig einschätzt. Bei acyclischen Verbindungen zieht er aber nicht die entsprechende Folgerung. Deshalb kann er auch nicht erklären, weshalb  $\beta$ -ständiges Phenyl zwar beim 3-Phenylbutanol-(2) und verwandten Verbindungen stereochemisch auf eine ausgesprochene participation hinweist, in anderen Fällen aber weder kinetisch, noch in den Reaktionsprodukten zu erkennen ist. Sein Blick ist zu eng auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gerichtet, was ihm auch H. C. BROWN<sup>7)</sup> vorwirft und im Gegensatz zu den Ausführungen von CRAM steht. Sie veranlaßt ihn — freilich auch CRAM — zu der fragwürdigen „Korrektur“ derselben mit Hilfe der TAFT-HAMMETT-schen Beziehung und hat, abgesehen von der später zu besprechenden Vorstellung vom „intermediate“, die ihm und CRAM gemeinsam ist, sein Gesichtsfeld eingeschränkt.

Weder CRAM noch WINSTEIN ziehen das selbständige Reagieren von Rotationsisomeren ernstlich in Betracht. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß sie die Verschiedenheit der aus ihnen hervorgehenden klassischen Ionen ablehnen zu müssen glauben, da deren Umwandlung ineinander durch Rotation zu rasch erfolge. Nun ist es zwar sicher, daß ein Ion infolge des bei seiner Entstehung eintretenden Verlustes des anionischen Substituenten eine geringere Energiebarriere bei der Rotation zu überwinden hat als die nicht dissoziierte Verbindung. Freilich müßte auch bei ihm die Konkurrenz der Vorgänge Rotation und Substitution eigens diskutiert werden, ehe man die Rotationshypothese ablehnt; darauf weist H. C. BROWN<sup>7)</sup> hin. In noch viel höherem Maße gilt das für die möglichen rotationsisomeren Formen des solvolysierenden Esters, von denen eine mit dazu geeigneter Atom- und Bindungsanordnung auch eine innere Rückkehr erfahren kann. Weil nun aber Ionen mit rascher innerer Rotation unwahrscheinlich erscheinen, denkt man auch nicht daran, letztere für rotationsisomere Moleküle zu berücksichtigen. Somit wird von einem einheitlich gedachten Molekül als Ausgangssubstanz

ausgegangen, wenn auch bei WINSTEIN dieser Standpunkt nicht klar herausgearbeitet ist. Bei CRAM dagegen ist er aber deswegen eindeutig, weil die Ausgangsposition ein Molekül mit innermolekularer participation ist, wo sich erst nach einer durch diese geförderten Ionisierung der Reaktionsweg beim transition state gabelt in einen klassischen Verlauf mit offenkettigem Kation und in den nichtklassischen über ein hypothetisches intermedie. Wieso er sich auf Grund stereochemischer Überlegungen an dieses klammern zu müssen glaubt, wird weiter unten erörtert.

Für starre oder nahezu starre Strukturen fällt das Problem des Reagierens rotationsisomerer Formen fort; aus diesem Grunde habe ich bei meinen Arbeiten fast nur solche Strukturen untersucht und nur gelegentlich Verbindungen mit offener Kette berücksichtigt. Schon beim 7-Ring tauchen besondere Fragestellungen auf.

Für die Retropinakolinumlagerungen acyclischer Pinakolinalkohole, die keine Besonderheit in der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, gilt grundsätzlich die gleiche Überlegung wie bei den 3:Phenylbutanolen-(2) und verwandten Verbindungen. Sie ist hier freilich solange gegenstandslos, als keine Beobachtungen über Stereospezifität von Substitution und Abspaltungsrichtung bei solchen vorliegen. Bei starrem Kohlenstoffgerüst ist sie selbstverständlich nicht anwendbar.

Für Solvolysen am starren oder nahezu starren System läßt sich die Forderung, daß eine eventuelle participation oder assistance sich in einer merklich erhöhten Geschwindigkeit bemerkbar macht, ohne Schwierigkeit aufrechterhalten. Die Starrheit bringt es freilich mit sich, daß unter Umständen, wie die Beispiele von Isofenchol und Fenchol<sup>1a)</sup> zeigen, die für endo-exo-Isomere unterschiedlichen Reaktionswege, ohne und mit participation, praktisch zum selben Ergebnis führen können. Auf diesem Gebiete behält der Versuch WINSTEINS<sup>8)</sup>, auf kinetischer Grundlage eine quantitative Definition zu geben, trotz seiner Unvollkommenheit eine gewisse Bedeutung.

Als Maß wird als „treibende Kraft“  $L$  bei durch participation beschleunigten Reaktionen durch deren Geschwindigkeitskonstante  $k$  folgendermaßen definiert:

$$L = RT \frac{k}{k_c}$$

$k_c$  bedeutet in dieser Formel die Konstante einer idealisierten Solvolyse, die ohne participation und Lösungsmittel einfluß das Ion entstehen läßt. Man kann über sie nur sagen, daß sie kleiner sein muß als eine Konstante  $k_s$  bei einer Reaktion, die das Ion zwar ohne participation, aber unter Förderung durch das Lösungsmittel entstehen läßt.

<sup>8)</sup> S. WINSTEIN, E. GRUNWALD u. L. L. INGRAHAM, J. Amer. chem. Soc. **70**, 821 (1948).

Die „treibende Kraft“ erscheint somit proportional der Differenz der Aktivierungsenergien zweier Reaktionen, wenn man den Entropiefaktor unberücksichtigt läßt. Von diesen ist die eine real, die andere hypothetisch idealisiert. Hierin liegt eine Schwäche der Definition. Sie wird dadurch abgemildert, daß man statt  $k_e$  auch  $k_s$  benutzen kann, wobei nur die Förderung durch Lösungsmittel mit eingeht. Das entspricht im Prinzip dem Vergleich von  $k_{\text{exo}}:k_{\text{endo}}$  in einem Lösungsmittel. Zwar ist  $k_{\text{endo}}$  nicht exakt =  $k_s(\text{exo})$  wegen etwas verschiedener Solvatationsenergien bei unterschiedlicher Atomgruppierung, doch dürfte die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes keinen wesentlichen Fehler bedingen.

Ungeachtet der seinerzeit recht dürftigen Beobachtungen über Solvolysen, die unter Retropinacoliumlagerung verlaufen, hat WINSTEIN schon früh erkannt, daß der von ihm definierte Begriff der participation nicht immer ausreicht, erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten vollkommen zu erklären. So hat er die Begriffe participation und assistance auseinandergelassen, als er letztere für die reaktionsbegünstigende Wirkung des Brückenkopf-Methyls in Anspruch genommen hat<sup>9)</sup>, die jetzt auch quantitativ herausgeschält werden kann<sup>10)</sup>. Freilich gehen sonst die Meinungen darüber, wann eine erhöhte Geschwindigkeit auf „assistance“<sup>11)</sup> zurückzuführen ist, und wann nicht, oft sehr weit auseinander<sup>12)</sup>.

So wird bei dem von WINSTEIN angestellten Vergleich von  $k_{\text{exo}}:k_{\text{endo}}$  beim Isomerenpaar Isobornylchlorid:Bornylchlorid mit den Brosylaten der Norborneole zu der für die exo-Isomeren vorhandenen participation der Bindung C<sup>1</sup>—C<sup>6</sup>, und der nur für beim Isobornylchlorid vorhandenen „assistance“ durch das C<sup>1</sup> quartär machende Methyl außerdem noch eine „steric acceleration“ vorhanden sein, die durch die das exo-Chlor im Isobornylchlorid stark bedrängende gem.-Dimethylgruppe an der Brücke zustandekommt. Deswegen wird hier das Verhältnis  $k_{\text{exo}}:k_{\text{endo}}$  ungewöhnlich groß<sup>12)</sup>. Solche Einflüsse sterischer Art sind in der XVI. Mitteilung ausführlich behandelt<sup>13)</sup>.

In den hierbei benutzten, auf die Erklärung der reinen Kinetik abzielenden Begriffsdefinitionen und der üblichen Auffassung besteht kein Unterschied. Eine grundsätzliche Diskrepanz tritt erst bei der Kombination dieser Begriffe mit molekulartheoretischen Vorstellungen zutage, wie sie WINSTEIN, und in etwas anderer Form auch INGOLD, sich gebildet haben. Gemeinsam ist diesen die Annahme einer relativ energiearmen Zwischenstufe, eines „intermediate“. WINSTEIN und mit ihm viele andere Forscher nennen es

<sup>9)</sup> Lit.<sup>5)</sup> S. 1131 rechts oben.

<sup>10)</sup> Siehe Mitt. XVI, S. 51.

<sup>11)</sup> Auch „anchimeric assistance“ ( $\dot{a}$ ;  $\chi$  nahe bei) bezeichnet.

<sup>12)</sup> Vgl. Lit.<sup>3)</sup> S. 47 unten.

<sup>13)</sup> Siehe Mitt. XVI, S. 44 f., besonders 62 f.

„nichtklassisches“ Ion und geben ihm ein Strukturbild, INGOLD nennt es „synartetisches“ Ion und legt sich nicht auf ein genaues Strukturbild fest<sup>14)</sup>. Der Meinungsstreit über die Formulierung kann, da er das Problem der Retropinakolinumlagerung nicht unmittelbar berührt, außer Betracht bleiben.

Der Beweis für die Existenz eines relativ energiearmen „intermediate“ wird in einer besonders hohen Reaktionsgeschwindigkeit gesehen, welche durch die „Bildungstendenz“ des intermediate bestimmt sein soll. Das Schwergewicht der Betrachtung liegt für WINSTEIN bei den Reaktionen sekundärer, für INGOLD bei den Reaktionen tertiärer Ester. Der Grund für diesen verschiedenartigen Ausgangspunkt ist darin zu suchen, daß WINSTEIN von der Solvolyse von Estern als allgemeinem Problem ausgeht, INGOLD von der klassischen Retropinakolinumlagerung, für welche die als innere Rückkehr aufzufassende Isomerisierung des tertiären Camphenhydrochlorids in das sekundäre Isobornylchlorid das Paradebeispiel ist. Ohne zunächst auf die Frage des „intermediate“ einzugehen, sei eine kritische Einstellung gegenüber der Auswahl der zugrunde gelegten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten gegeben.

INGOLDS<sup>15)</sup> Gedankengang sei zunächst geschildert. Er geht, wie gesagt, vom Camphenhydrochlorid aus, dessen Solvolysegeschwindigkeit 6000mal so groß ist wie die des tertiären Butylchlorids. Den Grund dafür sieht er in der Ausbildung eines „synartetischen“ Ions mit großer Bildungstendenz; auf dessen Struktur legt er sich nicht genau fest. Sie soll zwischen der des sekundären Isobornyl- und des tertiären Camphenyliions, näher bei letzterer, liegen. Hierbei soll die normalerweise zwischen diesen liegende „Resonanzschranke“ („resonance stopping barrier“) verschwunden sein; was mit diesem „Verschwinden“ gemeint ist, wird nicht klar und deshalb auch nicht überzeugend verständlich gemacht. Dabei scheint, wohl im Unterbewußtsein, eine vermeintliche „Mesomerie“ zwischen den beiden Ionen, die er später als unzulässig erkannt hat<sup>16)</sup>, mitzuspielen. Darüber hinaus gibt er keine Erklärung; die hohe Geschwindigkeit genügt ihm: „From that is known of steric acceleration, it would be very difficult to account for this large kinetic effect on such lines“. Das stimmt heute nicht mehr, insofern ähnlich hohe Geschwindigkeiten bei anderen tertiären Chloriden beobachtet worden sind,

---

<sup>14)</sup> B. CAPON, Lit.<sup>3)</sup> legt sich in seinem Referat nicht fest; meist spricht er von „transition state“, wogegen nichts einzuwenden ist, gelegentlich aber auch von dessen Energiearmut, aber im allgemeinen nicht von einem „relatives Energieminimum“, was einem „intermediate“ entsprechen würde.

<sup>15)</sup> CH. K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry, S. 515, London 1953. G. Bell and Sons.

<sup>16)</sup> T. P. NEVELL, E. DE SALAS u. C. J. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1939, 1192. H. B. WATSON, Modern theories of organic chemistry S. 208, Anm. 94, Oxford.

für die eine Synartese nicht in Betracht kommt. Auf eine Widerlegung der INGOLDSchen These in dieser Richtung zielen besonders die Arbeiten von H. C. BROWN<sup>17</sup>). Von einer participation spricht INGOLD nicht, weder beim tertiären, noch beim sekundären Chlorid. Doch erkennt er beim Isobornylchlorid die Bedeutung des besonderen räumlichen Baues der *exo*-Form: „the bond shift (gemeint ist die Bindung C<sup>1</sup>—C<sup>6</sup>) could be initiated before the chloride atom has reached the separation of the transition state of its ionisation, and therefore the bond shift could have an acceleration effect on the reaction rate.“ Das ist im Grunde genommen die Vorstellung WINSTEINS von der participation; INGOLD hält aber anscheinend einen solchen Effekt allein nicht für ausreichend, weshalb die Synartese helfend eingreifen muß.

WINSTEIN geht im einzelnen weiter. Nach ihm sind „participation“ und „bridged ion“ als intermediate zwangsläufig miteinander verknüpft. Bei ihm wird die Stärke der participation durch die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten gemessen, der die relative Stabilität des intermediate parallel gehen soll. Hier ist ebenfalls eine kritische Einstellung gegenüber der „hohen“ Geschwindigkeit angebracht, welche das Abwägen der verschiedenen möglichen Ursachen für eine solche verlangt. Auch hier hakt H. C. BROWN ein.

In der XVI. Mitteilung, S. 61, über Isofenchol ist das Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren eingehend diskutiert. Versteift man sich auf den Zusammenhang von Geschwindigkeit und relativer Stabilität eines „intermediate“, so müßte letzteres bei der Solvolyse des *exo*-Isofenchols stabiler sein als beim *exo*-Fenchol und *exo*-Norborneol. Eine derartige Schlußfolgerung schwebt völlig in der Luft, während auf klassischer Grundlage abgeleiteten Geschwindigkeits- und Aktivierungsverhältnisse im Hinblick auf die einzelnen Faktoren sogar quantitativ zu untermauern sind.

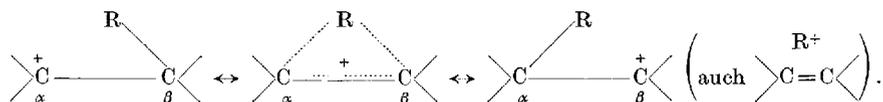
Noch auffälliger als bei der Solvolyse des Tosylats vom *exo*-Isofenchol würde die Verquickung von Reaktionsgeschwindigkeit und hypothetischem „intermediate“ eine ungewöhnlich hohe Stabilität des letzteren bei der klassischen WAGNER-Umlagerung von Pinenhydrochlorid zu Bornylchlorid verlangen, da diese schon bei 0° erfolgt. Die Willkür der Annahme eines intermediate wie einer Strukturformulierung desselben ist hier offensichtlich. Die niedrige Aktivierungsenergie ist im wesentlichen durch die hohe Energie des Pinenhydrochlorids im Grundzustand bedingt.

Ganz allgemein läßt sich aus Formulierungen, wie sie für nichtklassische Ionen gegeben zu werden pflegen, keine relative Stabilität ableiten, geschweige denn ein Verhältnis von Stabilitäten herauslesen. Dennoch hat es an Versuchen struktureller Begründung einer solchen nicht gefehlt; dazu kommt noch das Bestreben, die Stabilität des intermediate auf einer allgemein gültigen physikalisch-chemischen Grundlage zu verstehen, wovon

<sup>17</sup>) H. C. BROWN u. F. J. CHLOUPEK, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2322 (1963).

nachher noch die Rede sein wird. Die Übertragung der Mesomerievorstellung von elektronenisoneren Anionen, wie beispielsweise ein solches im Acetessigesteranion vorliegt, auf strukturisomere Kationen, wie das zuerst beim Isobornyl- und Camphenylnion versucht worden ist<sup>18)</sup>, schließt einen grundlegenden Irrtum ein. Dies ist an anderer Stelle<sup>19)</sup> ausführlich auseinandergesetzt. Es geht nicht an, der „Elektronenisomerie“ = Mesomerie eine Art „Atomisomerie“ zur Seite zu stellen.

Aber auch ein anderer Deutungsversuch der relativen Stabilität eines nichtklassischen, gesättigten Kations führt nicht weiter, wenngleich bei ihm die Voraussetzungen für eine Mesomeriebetrachtung erfüllt erscheinen. Als Grenzformeln mit gleichen Atomlagen dienen dabei polare Dreieckstrukturen von erheblich deformierten klassischen Ionen, über deren Energien keine Aussagen möglich sind, weil man den Energieaufwand bei der Deformation nicht einmal abschätzen kann. Diese Strukturen entsprechen dem Schema



Wenn eine durch solche Grenzformeln ausdrückbare Mesomerie wirklich vorläge, so ließe sich doch nicht angeben, ob die durch sie eingegrenzte „wahre Struktur“ des überbrückten Ions energieärmer ist als die Strukturen undeformierter klassischer Ionen, und damit verliert die Aufstellung derartiger Formeln ihren Sinn.

Außerdem sagen sie bezüglich der Dreieckslage von R, über Entfernung von C<sub>α</sub> und C<sub>β</sub> und damit auch der Winkel, die R mit der Verbindungslinie C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> bildet, nichts Konkretes aus. Daß R auf seiner Wanderung eine Dreieckslage einnehmen muß, ist selbstverständlich. Aber bei keiner der denkbaren Lagen läßt sich ein Grund für ein relatives Energieminimum angeben. Die Formulierung greift also ohne exakte Festlegung einer Zwischenlage einen der möglichen Übergangszustände, aber kein „intermediate“ heraus.

Auch wenn man sie nur in diesem Sinne interpretiert wissen will, bedarf sie noch einer näheren Erläuterung, insofern sich darin die Ladungsverteilung exakter und klarer ausdrücken läßt als durch das + -Zeichen im Mittelpunkt des Dreiecks. Die infolge der participation sich vollziehende Bindungs-

<sup>18)</sup> T. P. NEVELL, E. DE SALAS u. C. J. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1939, 1192. H. B. WATSON, Modern Theories of organic chemistry S. 208. Oxford, University Press, London, Geoffrey Cumberlege 1941. Neuerdings wieder P. BALTRAMÉ, C. A. BUNTON, A. DUNLOP u. D. WHITTAKER, J. chem. Soc. [London] 1964, 658, und zwar S. 664.

<sup>19)</sup> W. HÜCKEL, J. prakt. Chem. [4] 28, 27 (1965).



Mit der Interpretation eines „intermediate“ haben derartige Formeln nichts zu tun. Sie drücken, mag man sie wählen, wie man will, nur verschwommen die Wechselwirkungen zwischen den Atomen, keinen „Bindungszustand“ aus; hinsichtlich der Atomlagen stellen sie lediglich eine Dreiecksanordnung fest. Aus dieser Grundlage heraus läßt sich keine Stabilität herleiten; der Versuch, zu einer solchen über die Konstruktion einer „Mesomerie“ zu gelangen, führt, wie bereits ausgeführt, zu nichts.

Man hat aber auch geglaubt, für Entscheidung zwischen transition state und intermediate auf eine physikalisch-chemische „Regel“ zurückgreifen zu können, die Reaktionsgeschwindigkeit und Energie des Zwischenzustandes miteinander verquickt (S. 330). Für die Geschwindigkeit ist, wie in der XVI. Mitteilung (S. 61) ausgeführt, die Aktivierungsenergie maßgebend, welche durch die participation herabgesetzt wird. Diese bestimmt den auf jeden Fall zunächst zu einem Übergangszustand (transition state) führenden Vorgang. Nachfolgende Vorgänge haben, falls sie keine höheren Aktivierungsenergien erfordern, keinen Einfluß auf die gemessene Konstante. Wenn das Energieniveau eines relativ stabilen Zwischenzustandes mit ins Spiel gebracht wird, schließt dies die Hypothese eines energetisch niedrigen Übergangszustandes bei einem ebenfalls energetisch niedrigen Zwischenzustand ein. Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage in dem bei der Reaktion erreichten Zustand können zwar bestehen, entsprechen aber nicht allgemein gültigen Regeln und sind auf ähnliche und daher vergleichbare Vorgänge beschränkt.<sup>21)</sup>

Die Denkgewohnheit, die sich mit der Hypothese einer einfachen Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Energie eines hypothetischen Zwischenzustandes eingebürgert hat, findet sich in ähnlicher Weise auch in der älteren physikalischen Chemie, wo diese die Energie einer Verbindung zu anderen Größen durch allgemein gültige, einfache Regeln zu erfassen versuchte. In der chemischen Statik ist es das BERTHELOTSche Prinzip, in der chemischen Dynamik die Stufenregel von GAY-LUSSAC und OSTWALD. Daß das BERTHELOTSche Prinzip zwar nicht allgemein zutrifft, aber wo es gelten kann, weiß man seit NERNST. Für die Stufenregel, die manchmal zutrifft, manchmal nicht, lassen sich solche Grenzen nicht angeben. Hier ist in jedem einzelnen Falle die Frage zu beantworten, weshalb der bei der Bildung der energiereicheren Verbindung zurückzulegende Weg rascher bewältigt wird als der zur energieärmeren, und ob nicht durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Geschwindigkeitsverhältnisse sich umkehren könnten. Ohne Kenntnis der Wege gibt es keine „Erklärung“ der Stufenregel, und umgekehrt kann man nicht aus der raschen oder langsamen Bildung eines Reaktionsproduktes schließen, ob von dessen möglichen Formen die energiereichere oder die energieärmere entstanden ist.

Genau so steht es mit der vermeintlichen „Regel“ über die Energie eines hypothetischen Zwischenzustandes und die Leichtigkeit des Eintritts einer über ihn führenden Reaktion,

---

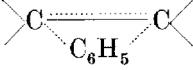
<sup>21)</sup> Siehe z. B. die Arbeiten von O. DIMROTH wie G. HOLST über symmetrische und un-symmetrische Redoxsysteme, zusammengestellt in W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der organischen Chemie Bd. II, 8. Aufl., S. 781f., Leipzig 1957, Akadem. Verlagsges.

die übrigens für die Bildung des Zwischenzustandes das Gegenteil von der Stufenregel aussagt. Ich habe sie übrigens in keinem Lehrbuch der physikalischen Chemie aufgestellt, geschweige denn begründet gefunden. Es ist klar, daß auf diese Weise auch die Existenz eines „intermediate“ nicht begründet werden kann, wenn es natürlich auch durchaus möglich ist, daß bei hoher Geschwindigkeit einmal ein relativ stabiler Zwischenzustand durchlaufen wird.

CRAM hat daher vollkommen recht, wenn er eine rein kinetische Begründung eines „intermediate“ für unzureichend hält: „Kinetic measurements have provided evidence for neighbouring group participation in carbonium ion formation, but taken alone do not differentiate between bridged ions and bridged transition states.“ Stattdessen sucht er einen Beweis auf stereochemischer Grundlage. In der Erkenntnis, daß dafür die Konstruktion einer Struktur für das vermeintlich intermediate nicht ausreicht, wählt er dazu die Stereochemie des Reaktionsverlaufs: „Study of the stereochemical course of 1, 2-rearrangements provides evidence for the existence of bridged carbocyclic cations as discrete reaction intermediates“. Im Verein mit der Kinetik, die auf eine participation aufmerksam machen kann, soll dann der entscheidende stereochemische Beweis vollkommen überzeugend wirken. Als Beispiel folgt die Schilderung der fast quantitativen Stereospezifität bei Acetolyse und Formolyse der Tosylate von threo- und erythro-3-Phenylbutanol-(2) im Vergleich mit der Acetolyse der homologen phenylierten Pentanole.

Die Stereospezifität ist in diesem Bilde mit der Annahme eines relativ stabilen Phenoniumions als Zwischenstufe einwandfrei zu erklären; damit ist aber dieses Ion als „intermediate“ nicht bewiesen. Ein „transition state“ mit den gleichen Atomlagen als Modell leistet dasselbe. Von einer Ausgangslage aus, die für eine participation günstig ist, läßt sich ebensogut die gleiche Stereospezifität ohne Annahme eines intermediate verstehen, wie an anderer Stelle gezeigt worden ist<sup>18)</sup>; von der gleichen Lage aus läßt sich auch die Bildung des Dreirings nach CRAM formulieren.

Die oben diskutierte formelmäßige Umschreibung des transition state und die ursprünglich von CRAM dem Phenoniumion zugeschriebene Struktur unterscheiden sich wesentlich in der Schreibweise des Dreirings. Nach CRAM liegt eine Spirocyclopropanstruktur vor, für den aus dem normalerweise recht fest im aromatischen Ring verankerten  $\pi$ -Elektronensystem ein Elektronenpaar herausgenommen worden ist. In seiner neuesten Veröffentlichung<sup>4b)</sup> hat CRAM allerdings nicht mehr streng an der Cyclopropanstruktur festgehalten, indem er darin den Dreiring mit punktierten Linien schreibt, ohne diese im Hinblick auf seine frühere Haltung auffällige Änderung in der Schreibweise zu begründen. Sie findet sich sonst meistens in den Arbeiten von WINSTEIN, gelegentlich auch ohne Begründung bei STREITWIESER<sup>6)</sup>. Man kann darin eine Andeutung in der Richtung sehen, daß man über die „Bindung“ an dem in Dreieckstellung befindlichen Phenylkern nichts Genaues

weiß. Damit wird, im Grunde genommen, zugegeben, daß irgendeine exakt nicht zu erfassende Wechselwirkung mit den Atomen  $C_\alpha$  und  $C_\beta$  vorliegt, die vom Platztausch betroffen werden. Man weiß darüber nur, daß sie sowohl von einer normalen  $\sigma$ -Bindung wie von einer in ihrer Rotationssymmetrie gestörten  $\sigma$ -Bindung („Bananen-Bindung“) in einem Dreiring verschieden sein muß — nur im letzteren Sinne kann die Benutzung einer punktierten Linie an Stelle eines Valenzstriches gedeutet werden. Die betreffende Formulierung  kann ebenso ein Bild für einen Übergangszustand wie

für ein intermediate sein, denn es können weder über die Stärke und Art der Wechselwirkungen noch über deren Beeinflußbarkeit irgendwelche Aussagen gemacht werden.

Die Frage, ob ein transition state oder ein intermediate durchlaufen wird, könnte somit beinahe als ein Streit um Worte erscheinen. Aber die Definition der Begriffe, die sich auf die unterschiedlichen Energieniveauschemata gründet, verlangt nach der Ansicht vieler Forscher, voran CRAM und WINSTEIN, ausdrücklich eine scharfe Unterscheidung der beiden Zustände. Die Schärfe, mit der diese Forderung erhoben wird, entspricht aber der Schärfe der beigebrachten Beweise keineswegs. Denn es gibt bislang keine einwandfreie Möglichkeit der Beweisführung. Dazu müßte entweder das Experiment eine Zeitlupenbetrachtung des Vorgangs der Atomwanderung während der Umlagerung liefern, oder die Theorie müßte für die verschiedenen denkmöglichen Atomlagen die Energiewerte liefern. Mit anderen Worten, es müßte ein Energieniveauschema im einzelnen experimentell und theoretisch begründet werden, wobei für eine theoretische Betrachtung nicht das isolierte Kation, sondern das solvatisierte zugrunde zu legen wäre. Man verkennt die Schwierigkeiten des Problems, wenn man meint, es mit kinetischen Analogieschlüssen oder mit strukturellen Modellbetrachtungen lösen zu können. Scharfe Trennung der Begriffe fordert auch Möglichkeiten für einen strengen Beweis.

Die Formulierung, die CRAM in seiner letzten Arbeit<sup>4b)</sup> seiner Modellbetrachtung vorausschiekt, mag freilich darauf hinweisen, daß er seinen stereochemischen Beweis möglicherweise nicht als endgültig ansieht. Er sagt nämlich: „All the facts are economically accomodated (im Text nicht gesperrt) by invoking bridge ions as discrete intermediates in solvolyses reactions“. Sein vom Phenoniumion entworfenes Bild erschiene danach als zur Erleichterung des Denkens entworfen, und seine „intermediate“-Theorie böte somit den Vorteil einer Denkökonomie im Sinne von MACH. Ebenso kann man auch heute noch die Dreiringhypothese ZELINSKYS<sup>22)</sup> zur Erklä-

<sup>22)</sup> N. D. ZELINSKY u. J. ZELIKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3251 (1901).

rung der Retropinakolinumlagerung bewerten, obwohl man längst weiß, daß sie falsch ist. So benutze ich selbst sie gelegentlich, um mir rasch abzuleiten, zu welchen Strukturänderungen sie führen kann, denn das Ergebnis auch einer falschen Theorie kann richtig sein. Der Grund dafür ist hier darin zu sehen, daß die Hypothese zwar die geometrischen Verhältnisse im wesentlichen richtig wiedergibt, die Bindungsverhältnisse dagegen nicht. Dasselbe läßt sich vom Phenoniumion sagen, wenn man es als intermediate aufgefaßt wissen will.

Das Schema der Raumformeln, das CRAM im Anschluß an den oben zitierten Satz gibt, ist als „bridged theory“ ebensogut mit einem transition state wie mit einem intermediate zu vereinbaren; es veranschaulicht das Zustandekommen einer participation infolge der besonderen sterischen Verhältnisse, mehr nicht.

Die Auseinandersetzung mit der Phenoniumion-„Theorie“ ist im Hinblick auf die Untersuchungen über Retropinakolinumlagerungen deswegen nicht zu umgehen, weil sie von CRAM und HAMMOND in ihrer „Organic Chemistry“<sup>23)</sup> als Prototyp für den Vorgang der WAGNER-MEERWEIN-Umlagerungen hingestellt wird; von deren wichtigen klassischen Beispielen wird überhaupt keines erwähnt. Deswegen kann dort auch nicht darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Phenonium-Theorie als Mechanismus nicht auf die klassische Retropinakolinumlagerung anzuwenden ist. Denn bei dieser lassen sich die Kationen überhaupt nicht klassisch formulieren, während dies bei wanderndem Phenyl möglich ist, wo ein Bindungselektronenpaar sich aus dem aromatischen Kern herausziehen läßt. Somit wird wenigstens eine als Grenzformel anzusprechende Struktur des Phenoniumions klassisch formulierbar. Dieses kann man daher immerhin als „halbklassisches Ion“ bezeichnen, dagegen ist es bei gesättigten Systemen nicht möglich, ein „nichtklassisches“ Ion analog und damit den Wanderungsvorgang bei der Umlagerung entsprechend wie beim Phenyl zu formulieren.

Das Studium der Umlagerungen, welche die Ester des Fenchols und Isofenchols erleiden können, wo zu der Retropinakolinumlagerung noch die 2,6-Verschiebung kommt, hat gezeigt, daß diese ohne Zwang auf klassischer Grundlage verständlich gemacht werden können. Darüber hinaus stellen die darauf basierenden Betrachtungen konkrete Aufgaben für das Experiment. Der Streit um transition state oder intermediate tut dies nicht, die Frage nach der Formulierung nichtklassischer Ionen nur in sehr beschränktem Umfange. Beim jetzigen Stand der Kenntnisse über die Umlagerung von Terpenalkoholen des Bicycloheptantyps fehlen für ein vollständiges Ver-

<sup>23)</sup> D. J. CRAM u. H. G. HAMMOND, Organic Chemistry S. 464. McGraw Hill Book Comp. New York, San Francisco, Toronto, London, 1959; 1964.

ständnis noch genauere Untersuchungen über die Solvolyse tertiärer Halogenide. Über Kinetik und die stereochemischen Verhältnisse bei ihren Umsetzungen mit und ohne Umlagerung ist nur wenig bekannt, weshalb sich auch über eine eventuelle participation bei diesen Reaktionen nichts sagen läßt. Untersuchungen über die Ester von tertiären Terpenalkoholen sind daher in Angriff genommen worden.

Tübingen, Pharmazeutisch-Chemisches Institut.

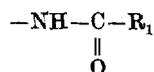
Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1965.

### **Berichtigung zur Arbeit „Synthese von Amidin in der Chinazolon-Reihe“**

(Journal für praktische Chemie 31, 140 (1966))

VON JOSEF KLOSA

Seite 140 (Formel), muß richtig richtig heißen:



Seite 141, erster Absatz muß richtig heißen:

Nach einer weiteren neuen Verfahrensmethode setzten wir Formylanthranilsäurehydrazid mit Aryl- und Pyridincarbonsäuren in Toluol...

Seite 148, letzter Absatz muß richtig heißen:

40 g Formylanthranilsäurehydrazid und 52 g 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure wurden in 150 ml Toluol suspendiert...

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreislise 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 155/66