

Kinetik und Mechanismus der Aminaustauschreaktion an *Schiff*-Basen mit Essigsäureanhydrid

Zur Reaktivität von C=N-Doppelbindungssystemen,
11. Mitt.¹

Von

Georg Uray

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1976)

*Kinetics and Mechanism of the Reaction between Schiff Bases
and Anilines following the Addition of Acetic Anhydride*

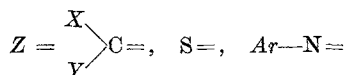
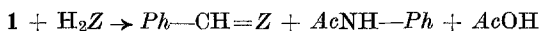
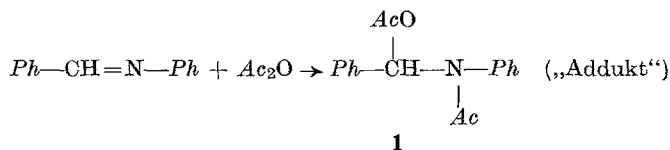
The reaction of N-benzylidene aniline with Ac_2O and aromatic amines yields substituted *Schiff* bases, acetanilide and acetic acid. Kinetics and mechanism of the reaction of the intermediate N-(α -acetoxybenzyl)-acetanilide formed from N-benzylidene aniline and Ac_2O with several anilines has been studied in toluene/acetic acid mixtures.

Einleitung

Die Verwendung von *Schiffschen* Basen in Kombination mit Essigsäureanhydrid wurde als Ersatz für die Aldehydfunktion bei der *Knoevenagel*kondensation und verwandten Synthesen in jüngster Zeit öfter in der Literatur beschrieben²⁻⁵.

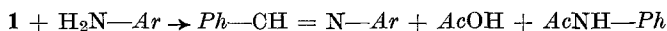
Derartige Versuche gehen auf Arbeiten von *Bezdzick* und *Friedländer*⁶ zurück, die aus α -Isatinanil und Naphtholen nach Zusatz von Ac_2O indigoide Farbstoffe isolierten, sowie auf *Dornow* und *Menzel*⁷, die — durch direkte *Knoevenagel*kondensation nicht synthetisierbare — α -Nitrozimtsäureester aus Nitroessigester, Ac_2O sowie Benzal-*n*-butylamin darstellen konnten. Schließlich ist diese Variante aber auch zur Knüpfung von C=S- und C=N-Bindungen^{8, 9} geeignet, wenn man an Stelle der CH_2 -aciden Komponente H_2S oder Sulfonamide einsetzt.

Mit großer Wahrscheinlichkeit führen alle diese Umsetzungen über das folgende „Addukt“ als Zwischenprodukt¹⁰:

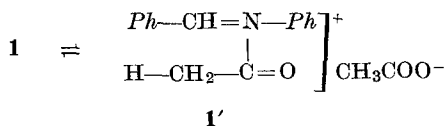


Durch Einsatz von isoliertem N-(α -Acetoxybenzyl)-acetanilid (**1**) können jedenfalls bei mindestens gleicher Reaktionsgeschwindigkeit die gleichen Endprodukte isoliert werden.

Der Mechanismus dieses Reaktionsschrittes war im folgenden Gegenstand eingehender Untersuchungen, wobei als Modellreaktion der Austausch des Aminanteils in Benzalanilin über **1** gewählt wurde.

**2 a—j****3 a—j**

In Vorversuchen hatte sich nämlich gezeigt, daß bei dieser Umsetzung überraschend eine bevorzugte Reaktivität von vergleichsweise schwächer basischen Anilinen zu beobachten ist (Tab. 1, Werte in $CDCl_3$). Die Kenntnis des Geschwindigkeitsgesetzes sollte weiters Rückschlüsse auf die Frage der Bildung eines geladenen Zwischenproduktes zulassen, wie es auf Grund der Cyclisierung von **1** zu einem β -Lactam¹¹ postuliert worden war.



Experimenteller Teil

Geräte

Zur Aufnahme der ¹H-MR-Spektren diente ein Varian A 60 A, die Messung der Elektronenspektren erfolgte mit einem Beckman-DB-Spektralphotometer, die Proben waren in einem Thermomix 1480 der Fa. B. Braun, Melsungen, thermostatisiert ($\pm 0,05$ °C). Weiters wurden verwendet: 1 Unimetrics-Spritze 1025 (25 μ l) mit Doppelloch-nadel, 1 Unimetrics-Spritze 5001-R (1 ml), Ampullen N 20/5 (etwa 6,5 ml Inhalt) sowie teflonbeschichtete Bördelkappen N 20 TB der Fa. Macherey, Nagel & Co.

Bestimmung des Umsatzes (Tab. 1)

Der Anteil an Edukt und Produkt wurde im Gemisch ¹H-MR-spektroskopisch durch Messung des Signals CH_3COO- bei $\approx 1,7$ ppm (Addukt) so-

wie des Signals $\text{CH}=\text{N}$ der entstandenen *Schiffschen* Base ($\approx 8,3$ ppm) bestimmt. Die Vermessung des Umsatzes in Toluol erfolgte, nach dessen Entfernung im Vak., ebenfalls in CDCl_3 .

Reagentien

Die Reinigung des Eisessigs erfolgte durch frakt. Kristallisation, Trocknen mit P_2O_5 sowie Destillation. Toluol (p. a., Fa. Fluka) wurde über Molekularsieb (4 \AA) getrocknet und destilliert, Diphenyläther nach einer Vorschrift von *Schorigin*¹³ gereinigt. Die Darstellung von **1** erfolgte, wie bereits beschrieben¹¹; vor jeder Verwendung wurde es jedoch aus wasserfr. Aceton umkristallisiert. Die substituierten Aniline **2 a—j** (p. a., Fa. Merck) wurden vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder umkristallisiert.

Probenbereitung und Verdünnung

5 ml einer Lösung, die je 0,12 Mol **1** und **2** in 1 l Toluol enthielt, wurden in einer Ampulle nach Durchstechen des Verschlusses mit 2 Injektionsnadeln 10 Min. mit trock. N_2 begast und gemeinsam mit einer vorbereiteten Ampulle mit Eisessig 25 Min. auf die Reaktionstemp. erwärmt. Nach Zugabe von 1 ml Eisessig, Umschütteln und Entlüften erfolgte die Probenentnahme mit der 25 μl -Spritze. Nach dreimaligem Aufziehen (Verwerfen einer ersten Probe) kamen 20 μl — zur Vermeidung von Fehlern durch Luftblasen auf der externen Metallskala abgelesen — in einen 50 ml Schliff-Erlenmeyerkolben, der bereits 20 ml Toluol enthielt. Die Reproduzierbarkeit der solcherart erzielten 100fachen Verdünnung war — bei einem mittleren Fehler von 1% — sehr gut.

Bestimmung der Konzentration der gebildeten *Schiffschen* Base x sowie von k''

Bei größeren Wellenlängen als etwa 320 nm absorbieren nur die *Schiffschen* Basen ($\log \epsilon_{320} \approx 4$). Mit Ausnahme von **3 a**, das bei 340 nm untersucht wurde, erfolgte die Vermessung aller Proben bei 330 nm. Das Ende der Reaktion wurde durch Bestimmung der Extinktion einer gleichkonzentrierten Lösung von Acetanilid und **3** nach gleichartiger Vorbereitung bestimmt. Es war — wahrscheinlich auf Grund geringer Nebenreaktionen — nicht immer völlig mit dem gemessenen Ende ident. Die Steigung der Geraden ($c_0 k''$) wurde nach Auftragen von $\frac{E_x}{E_\infty - E_x}$ graphisch ermittelt. Abweichungen von der Linearität waren gewöhnlich erst nach Umsätzen von etwa 80% zu beobachten. Versuche mit Konzentrationen von 0,065 und 0,04 Mol/l bestätigten in jedem Fall das gefundene Zeitgesetz. Alle Werte in Tab. 2 sind auf- bzw. abgerundet.

Bestimmung des Quotienten $\frac{[\text{ArNH}_3^+]}{[\text{ArNH}_2]}$

Die Messung der Konzentration an freier Base erfolgte UV-spektroskopisch in der Nähe des langwelligen Maximums (etwa 300 nm) an einer Stelle der Absorptionskurve, an der die korrespondierende Säure nicht absorbierte. Diese wurde in jedem Fall durch Zugabe von etwas p-Toluolsulfonsäure in Eisessig vermessen (keine Absorption über 295 nm). Der gesuchte Quotient war dann:

$$\frac{E_{\text{Toluol}} - E_{\text{Toluol-Eisessig}}}{E_{\text{Toluol-Eisessig}}}$$

Berechnung von E_a und α

Diese Werte wurden durch eine lineare Regressionsrechnung bestimmt¹⁴. Die angegebenen Fehler beziehen sich ausschließlich auf die Unsicherheit in den Geschwindigkeitskonstanten, sie sind nach einer Wahrscheinlichkeit von 90% für das Zutreffen der Grenzen berechnet.

Ergebnisse

1. Vollständigkeit der Reaktionsprodukte, Feststellung einer Autokatalyse

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, kann in Toluol mit jedem Amin des untersuchten pK_s -Bereichs bei einem 0,5M-Ansatz schon in 60 Min. ein praktisch vollständiger Umsatz erzielt werden. Die zu kinetischen Untersuchungen im UV aus Gründen der notwendigen hohen Verdünnung verwendete 0,1M-Lösung reagiert jedoch erst bei wesentlich höherer Temperatur (in Diphenyläther) mit ausreichender Geschwindigkeit. Trägt man die Konzentration der gebildeten *Schiffschen* Base (α) gegen die Zeit auf, erhält man einen für eine autokatalytische Reaktion typischen Kurvenverlauf (Abb. 1). Durch Zusatz von Eisessig kann der Umsatz wesentlich beschleunigt werden.

Tabelle 1. ¹H-MR-spektroskopisch bestimmte Umsätze von äquimolaren Ansätzen von **1** mit verschiedenen Aminen nach 1 Stde. (Badtemp. 90° für CDCl₃ und 140°C für Toluol. $c_0 = 0,5$ Mol/l)

Nr.	R	pK_s *	% Umsatz	
			CDCl ₃	Toluol
3 a	4-MeO	5,34	20	95
3 b	4-Me	5,08	10	90
3 c	3-Me	4,73	7	91
3 d	4-H	4,63	90	93
3 e	4-Cl	4,15	27	96
3 f	4-Br	3,86	26	97
3 g	3-Cl	3,46	70	95
3 h	3,4-Cl ₂	2,80	56	90
3 i	3-NO ₂	2,47	97	**
3 j	4-NO ₂	1,00	96	**

* pK_s des eingesetzten Amins¹².

** In Toluol zu geringe Löslichkeit.

Zur Vereinfachung des komplexen Zeitgesetzes der durch die gebildete Essigsäure katalysierten Reaktion war bei den folgenden Untersuchungen eine konstante Säurekonzentration von 2,78 Mol/l (16,7 Vol%) eingestellt.

Es war dadurch auch möglich, den Reaktionsverlauf schon zwischen 25 und 67 °C zu verfolgen.

2. Reaktionsordnung, gemessene Geschwindigkeitskonstanten k''

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde an der Zunahme an Schiff-scher Base (x) UV-spektroskopisch bestimmt.

$$c = c_0 - x. \quad (1)$$

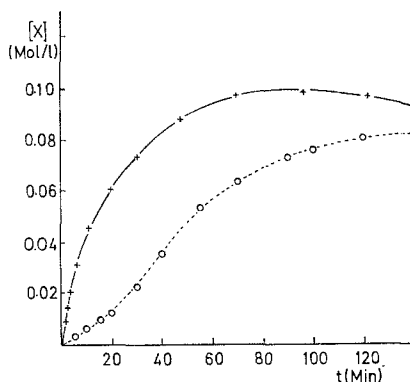


Abb. 1. Bildung von Benzal-4-Cl-anilin (x) aus einer 0,1M-Mischung von **1** und 4-Cl-Anilin ohne (gestrichelte Linie) und mit 0,2 Mol/l Eisessig (ausgezogene Linie) bei 142° in Diphenyläther

Bei gleicher Ausgangskonzentration ist:

$$c = [\text{Amin}] = [\text{Add}] \quad (2)$$

Für eine Reaktion 2. Ordnung gilt bei konstanter Eisessigkonzentration:

$$v = k'' c^2. \quad (3)$$

Tatsächlich ergibt die Auswertung der integrierten Gleichung:

$$k'' t = \frac{x}{c_0 (c_0 - x)} \quad (4)$$

bei allen untersuchten Aminen bis zu einem Umsatz von 60—90% eine lineare Beziehung, deren Gültigkeit sich durch Ansätze mit unterschiedlichen Konzentrationen bestätigt. In Tab. 2 sind die bei fünf verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k'' angeführt. Die eingangs erwähnte geringe Reaktivität stärker basischer Aniline ist hier wiederum bestätigt.

3. Bestimmung des Anteils an freiem Amin und Berechnung von k'

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k'' sind in dieser Form zur Berechnung von Aktivierungsparametern nicht geeignet, denn sie

resultieren aus der eingesetzten Gesamtmenge an Anilin, nicht aber aus deren reaktivem — temperaturabhängigem¹⁵ — Anteil an freier Base $ArNH_2$.

$$[ArNH_2] = [Amin] - [ArNH_3^+]* \quad (5)$$

$$\frac{[ArNH_3^+]}{[ArNH_2]} = \frac{[H^+]}{K_{ArNH_3^+}} = Q \quad (6)$$

Tabelle 2. Gemessene^a (k') und umgerechnete (k' und k) Geschwindigkeitskonstanten, mit k' berechnete Aktivierungsenergien und aus diesen sowie $k_{67,3}$ bestimmte $\log A$ - und ΔS^\ddagger -Werte

Nr.	Bez.	k'	k'	k''	k''	k''	$k_{67,3} \cdot 10^4$	E_a	$\log A$	ΔS^\ddagger
	Dim.	k_{25}	k_{35}	$k_{48,3}$	k_{58}	$k_{67,3}$	b	kcal · Mol ⁻¹	b	Cl
2 a		1,2	3,9	14	32	67	27	13,3 ± 0,5	6,0	— 33
		7,5	15	36	68	126				
2 b		2,6	7,9	29	69	160	56	16,0 ± 0,5	8,0	— 24
		8,8	21	60	120	260				
2 c		4,1	9,8	33	68	150	55	15,1 ± 0,9	7,4	— 27
		11	22	63	120	250				
2 d		5,0	12	37	72	140	46	14,1 ± 0,3	6,8	— 30
		11	23	63	110	210				
2 e		5,1	12	37	71	140	36	15,2 ± 0,4	7,3	— 27
		6,9	15	46	85	170				
2 f		5,2	12	38	75	150	39	15,4 ± 0,4	7,5	— 27
		7,1	16	47	91	180				
2 g		5,1	12	38	72	140	37	15,5 ± 0,6	7,6	— 26
		6,6	15	48	89	170				
2 h		5,7	13	36	73	140	33	15,1 ± 0,2	7,2	— 28
		6,3	14	39	79	150				

^a Essigsäurekonzentration: 2,78 Mol/l.

^b Dimension gebrochener Ordnung.

Gl. 5 in Gl. 6 eingesetzt ergibt:

$$[ArNH_2] (1 + Q) = [Amin] \quad (7)$$

* Der Einfachheit der Darstellung halber ist eine protonierte Species formuliert, in Wahrheit dürfte keine getrennte Ladung auftreten^{16, 17}, sondern ein Säureaddukt $ArNH_3OAc$ oder ein Ionenpaar gebildet werden. Ein Einfluß des Dimerisierungsgleichgewichts $2 AcOH \rightleftharpoons (AcOH)_2$ könnte ebenfalls eine Rolle spielen. Sinngemäßes gilt auch für das später formulierte $AddH^+$.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann [aus Gl. (3)]

$$v = k'' [\text{Amin}][\text{Add}] \quad (8)$$

$$v = k'' (1 + Q) [\text{ArNH}_2][\text{Add}] \quad (9)$$

$$k' = k'' (1 + Q) \quad (10)$$

$$v = k' [\text{ArNH}_2][\text{Add}] \quad (11)$$

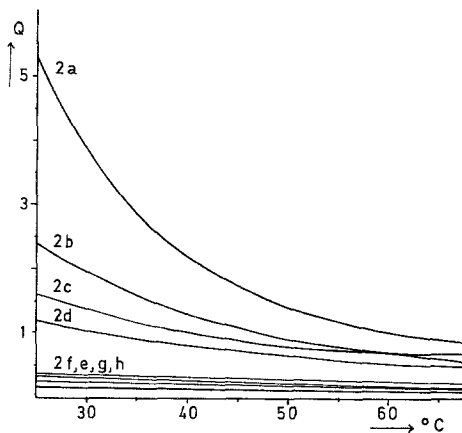


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von $[\text{ArNH}_3^+]/[\text{ArNH}_2]$ im Toluol—Eisessiggemisch ($[\text{AcOH}] = 2,78 \text{ Mol/l}$)

Die Größe Q ist eine Funktion der Temperatur. Abb. 2 zeigt die Änderung des Konzentrationsquotienten im verwendeten Toluol—Eisessiggemisch, wobei anfangs deutlich eine Staffelung des Protonierungsgrades in erstaunlich guter Übereinstimmung mit der in Wasser bestimmten Reihenfolge der pK_s -Werte (Tab. 1) festzustellen ist. Die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades ist bei starken Basen wesentlich ausgeprägter¹⁵, daher kommt es bereits bei etwa 60 °C zu einer gewissen Nivellierung der Q -Werte in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2 mit der Temp. kleiner werden. Die ebenfalls in dieser Tabelle angeführten Werte k' wurden aus k'' und Q nach Gl. (10) berechnet. Nun ist die Ursache für die scheinbar erhöhte Reaktivität schwächer basischer Amine zu erkennen: gerade diese sind am wenigsten protoniert. Tatsächlich reagieren alle untersuchten Aniline — vielleicht mit Ausnahme von *p*-Anisidin — gleich schnell. Die aus k' berechneten Aktivierungsenergien unterscheiden sich demnach ebenfalls nur wenig (Tab. 2).

4. Einfluß der Eisessigkonzentration und Berechnung von ΔS^\ddagger - und $\log A$ -Werten

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten k' beinhalten noch die als konstant angenommene Konzentration an Essigsäure:

$$k' = k [\text{AcOH}]^x. \quad (12)$$

Zur Ermittlung von α wurden zunächst k'' von 4-Br-Anilin sowie die entsprechenden Q -Werte bei verschiedenen Säurekonzentrationen bestimmt. Nach Multiplikation von k'' mit $1 + Q$ ergeben sich die in Tab. 3 angeführten Werte für k' .

Tabelle 3. k'' sowie k' einer je 0,1M-Lösung von 4-Br-Anilin und 1 in verschiedenen Toluol—Eisessiggemischen (bei 67,3 °C)

[AcOH] Mol/l	$k'' \cdot 10^4$ l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹	Q	$k' \cdot 10^4$ l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹
2,775	15,0	0,19	17,8
2,080	9,7	0,16	11,3
1,390	5,6	0,14	6,4
0,695	2,0	0,10	2,2

Aus der Auftragung von $\log k'$ gegen $\log [AcOH]$ resultiert eine lineare Beziehung ($r = 0,9998$) nach Gl. (12) mit der Steigung $\alpha = 1,50 \pm 0,06$. Übertragen auf die Reaktion aller untersuchten Amine bei 67,3 °C, ergeben sich die in Tab. 2 angeführten Werte für k . Diese, sowie E_a , waren die Grundlage für die Berechnung der in der gleichen Tabelle angeführten Werte von $\log A$ sowie ΔS^\ddagger entsprechend der gefundenen Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k [AcOH]^{1,5} [ArNH_2][Add] \quad (13)$$

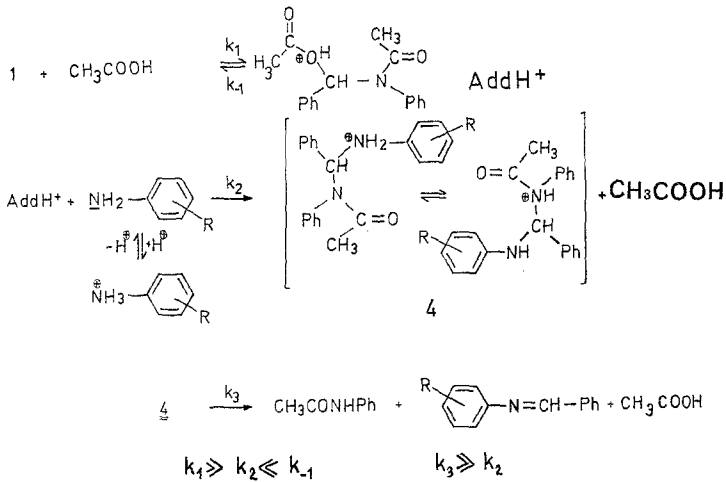
Diskussion der Ergebnisse und Aufstellen einer Reaktionsgleichung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Titelreaktion ist von der Konzentration des Ac₂O-Adduktes 1 und des Anilins je erster Ordnung sowie vom Reaktionsprodukt Eisessig gebrochener Ordnung (1,50) abhängig.

Unterschiedliche Amine sind erst nach Bestimmung des freien Basenanteils zu vergleichen, da stärker basische Agentien in höherem Maße blockiert sind und auf Grund der deshalb geringeren Konzentration an freiem Amin langsamer reagieren. Es ist dann kaum ein Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten k' zu beobachten. Bei einem ΔpK_s von 2,54 zwischen p-Anisidin 2 a und 3,4-Dichloranilin 2 h findet man lediglich eine Abnahme um den Faktor 0,84 ($k'_{25}^{2h}/k'_{25}^{2a}$) bzw. eine Zunahme um den Faktor 1,15 ($k'_{67}^{2h}/k'_{67}^{2a}$).

Die Reaktionsordnung 1,50 des Katalysators Eisessig ist mit einem S_N 1-Mechanismus nicht zu vereinbaren, denn für den Einfluß polarer Lösungsmittel werden gewöhnlich Werte um 6 gefunden¹⁸⁻²⁰. Daher

ist die Bildung des oben formulierten, polaren Zwischenprodukts 1' im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter diesen Bedingungen auszuschließen. Vielmehr muß einem langsamen, bimolekularen Schritt ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht vorgelagert sein, das säurekatalysiert ist und dessen Schwerpunkt auf seiten der Edukte liegt. Folgendes Reaktionsschema läßt sich mit den gefundenen Daten vereinbaren*:



Die Bildungsgeschwindigkeit der *Schiffschen* Base ist durch den zweiten Reaktionsschritt bestimmt:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [\text{AddH}^+][\text{ArNH}_2]. \quad (14)$$

Nach dem Stationaritätsprinzip von *Bodenstein* gilt, wenn AddH^+ nur in geringer Konzentration gebildet wird:

$$\frac{d[\text{AddH}^+]}{dt} = k_1 [\text{Add}][\text{AcOH}] - k_{-1} [\text{AddH}^+] - k_2 [\text{AddH}^+][\text{ArNH}_2] = 0 \quad (15)$$

$$[\text{AddH}^+] = \frac{k_1 [\text{Add}][\text{AcOH}]}{k_{-1} + k_2 [\text{ArNH}_2]} \quad (16)$$

Gl. (16) in Gl. (14) eingesetzt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{AcOH}][\text{Add}][\text{ArNH}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{ArNH}_2]} \quad (17)$$

* Für AddH^+ gilt sinngemäß die Fußnote auf S. 356.

Ist k_2 sehr viel kleiner als k_{-1} , erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 k_2 [AcOH][Add][ArNH_2] \quad (18)$$

Gl. (18) stimmt mit Gl. (13) im wesentlichen überein:

$$k \cdot \sqrt{[AcOH]} = K_1 k_2.$$

Für die Reaktion des Zwischenproduktes N-(α -Acetoxybenzyl)acetanilid (1) mit verschiedenen Anilinen läßt sich also unter den angenommenen Voraussetzungen eine Abhängigkeit dritter Ordnung ableiten. Es wird noch überprüft werden, inwieweit dieses Schema auch für die Umsetzung CH_2 -aktiver Substanzen mit **1** anzuwenden ist.

Für die wohlwollende Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei Herrn Prof. Dr. E. Ziegler herzlich gedankt.

Literatur

- ¹ 10. Mitt.: O. S. Wolfbeis und E. Ziegler, Z. Naturforsch. **31 b**, 1519 (1976).
- ² M. Mühlstädt und B. Schulze, J. prakt. Chem. **317**, 919 (1975).
- ³ E. Ziegler, W. Rüf und J. G. Zwainz, Z. Naturforsch. **30 b**, 755 (1975).
- ⁴ K. K. Babievskij, V. M. Belikow, A. J. Vinogradova und V. K. Latov, Zh. org. Chim. **9**, 1700 (1973); Chem. Abstr. **79**, 126022h.
- ⁵ O. S. Wolfbeis, Z. Naturforsch. **31 b**, 594 (1976).
- ⁶ A. Bezdik und P. Friedländer, Mh. Chem. **29**, 379 (1908); **30**, 271 (1909).
- ⁷ A. Dornow und H. Menzel, Ann. Chem. **587**, 40 (1954).
- ⁸ E. Ziegler, C. Mayer und J. G. Zwainz, Z. Naturforsch. **30 b**, 760 (1975).
- ⁹ E. Ziegler und W. Rüf, Z. Naturforsch. **30 b**, 946 (1975).
- ¹⁰ G. Uray und E. Ziegler, Z. Naturforsch. **30 b**, 245 (1975).
- ¹¹ E. Ziegler, W. Ott und M. Riegler, Z. Naturforsch. **29 b**, 677 (1974).
- ¹² R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 55. Aufl., D 126/127/128, Cleveland, Ohio: CRC-Press, 1974/1975; der pK_s -Wert von 3,4-Dichloranilin wurde UV-spektroskopisch in einem Na-Citrat—HCl-Puffer nach dem üblichen Verfahren bestimmt.
- ¹³ P. Schorigin, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 176 (1923).
- ¹⁴ E. Heilbronner und E. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, S. 235. Weinheim: Verlag Chemie, 1968.
- ¹⁵ D. D. Perrin, Austral. J. Chem. **17**, 484 (1964).
- ¹⁶ J. Bessiere, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci., **C 269**, 1636 (1969).
- ¹⁷ D. Eustace und E. Grunwald, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7171 (1974).
- ¹⁸ E. Tommila, M. Tiilikainen und A. Voipio, Chem. Abstr. **51**, 6501a (1957).
- ¹⁹ E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. **1962**, 4301.
- ²⁰ E. Tommila, Acta chem. scand. **9**, 975 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. G. Uray
 Institut für Organische Chemie
 Universität Graz
 Heinrichstraße 28
 A-8010 Graz
 Österreich