

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN—XVIII¹

ZUM MECHANISMUS DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE VON *p*-NITROPHENYL-DIAZOMETHAN-DERIVATEN

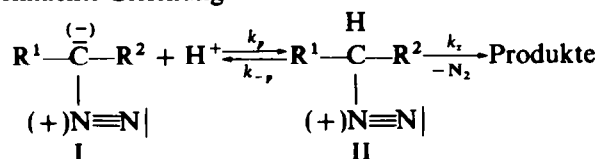
W. JUGELT* und L. BERSECK
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received: Germany 26 June 1970; Received in the UK for publication 9 July 1970)

Zusammenfassung—Die säurekatalysierte Hydrolyse des *p*-Nitrophenyl-diazomethans IIIa in Dioxan-Wasser/HClO₄ verläuft unter geschwindigkeitsbestimmender Protonierung (A-S_E2-Mechanismus), wie der D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekt $k_H/k_D = 3.76$ und die allgemeine Säurekatalyse in Essigsäure-Natriumacetat-Puffer zeigen. Dieses Reaktionsverhalten widerspricht den bisher bekannten Regeln für die A-2- bzw. A-S_E2-Hydrolyse der primären und sekundären Diazoalkane und α -Diazocarbonyl-Verbindungen. Die Substitution am Diazo-Kohlenstoffatom von IIIa führt zu einer erheblichen Steigerung der Säurestabilität. In der Reaktionsserie IIIa-g wird die Hydrolysegeschwindigkeit bei 20° von $k_2 = 82 \cdot 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (IIIa) auf $k_2 = 11.3 \cdot 10^{-5} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (IIIg) erniedrigt. Eine Änderung des Hydrolysemechanismus wird nicht beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 können mit den σ^* -Konstanten nach Taft korreliert werden ($\rho^* = -1.869$). Parallel zur Herabsetzung der Reaktivität sinkt der Solvens-Isotopieeffekt k_H/k_D von 3.76 auf Werte zwischen 1.55 und 1.95 (IIIb-g). Der annähernd lineare Zusammenhang $k_H/k_D = f(\lg k_2)$ (Abb. 1) lässt sich durch den Substituenteneffekt auf die Symmetrie des Übergangszustandes der Protonenübertragung interpretieren.

Abstract—The rate of the acid-catalysed hydrolysis of *p*-nitrophenyl-diazomethane has been measured in dioxan-water/HClO₄. As indicated by the solvent deuterium isotope effect $k_H/k_D = 3.76$ and the general acid catalysis in acetic acid-sodium acetate buffer solutions, the decomposition proceeds by rate-controlling protonation (A-S_E2 mechanism). These results are not in accordance with the recent findings of the A-2 hydrolyses of primary and of the A-S_E2 hydrolyses of secondary diazo alkanes and α -diazocarbonyl compounds. The stability toward acids is increased by substitution at the diazo C atom of IIIa. In the reaction series IIIa-g the rate of hydrolysis at 20° decreases from $k_2 = 82 \cdot 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for IIIa to $k_2 = 11.3 \cdot 10^{-5} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in the case of IIIg. A variation of the mechanism of hydrolysis was not observed. The plot of the logarithms of the rate constants k_2 for the acid-catalysed hydrolysis of IIIb-g vs σ^* , the Taft substituent constant, has been found to be linear with a slope $\rho^* = -1.869$. With decreasing reactivity also the solvent isotope effect k_H/k_D decreases from a value of 3.76 in the case of IIIa to a range between 1.55 and 1.95 for IIIb-g. An approximately linear relationship is indicated between the magnitude of k_H/k_D and the reactivity $\lg k_2$ (Fig 1). This correlation shows the theoretically expected substituent effects on transition-state symmetry for rate-determining proton-transfer reactions.

Die durch die vereinfachte Gleichung



beschreibbaren Zersetzungen von Diazoalkanen und α -Diazocarbonyl-Verbindungen I in protonenhaltigen Medien können in kinetischen Details charakteristische Unterschiede zeigen. Gegeben durch die Grösse des Quotienten k_z/k_{-p} ist entweder der Zerfall des Diazonium-Ions II geschwindigkeitsbestimmend (A-2-Mechanismus) oder aber die Protonenübertragung (A-S_E2-Mechanismus).^{2,3} Die Gründe für die A-2-Hydrolyse primärer Diazoverbindungen (I, R¹ = H, R² = Acyl, Aroyl, Alkoxycarbonyl, CF₃) und für die geschwindigkeitsbestimmende Protonierung der sekundären Verbindungen (I, R¹ = Aroyl, R² = Aryl, Alkyl; R¹ = Acyl, R² = Aryl, Alkyl; R¹ = Alkoxycarbonyl, R² = Aryl, Alkyl; R¹ = R² = Aryl; R¹ = CF₃, R² = Alkyl) wurden bereits an anderer Stelle³⁻⁵ ausführlich diskutiert.

Mechanistische Untersuchungen der Hydrolyse des Grundkörpers Diazomethan und seiner Homologen sind infolge der mittels konventioneller kinetischer Messmethoden nur schwierig erfassbaren hohen Reaktivität dieser Substrate lediglich vereinzelt in der Literatur beschrieben. Durch säurekatalysierten H-D-Austausch konnte am Diazomethan⁶ in Analogie zum Verhalten von 3-Diazo-1-methoxycarbonyloxy-1-phenylaceton⁷ auf indirektem Wege die geschwindigkeitsbestimmende Stickstoff-Abspaltung aus dem Methyl Diazonium-Ion bewiesen werden. Im Gegensatz zur raschen, reversiblen Protonierung des Diazomethans wurde von Kirmse und Rinkler⁸ für 1-Diazo-butan im sauren und neutralen Bereich ein geschwindigkeitsbestimmender Protonentransfer gefunden. Die gegenüber der Deprotonierung bevorzugte Stickstoff-Freisetzung aus dem Butyldiazonium-Ion ist verglichen mit dem Verhalten des Methyl Diazonium-Ions sicher auf die durch Alkyl-Substitution hervorgerufene Destabilisierung der Diazoverbindung und auf die erhöhte Reaktivität des Butyldiazonium-Ions zurückzuführen. Letzterer Effekt resultiert aus der im Vergleich zum Methyl-Kation grösseren Stabilität des Butyl-Kations.

Diese den bisherigen Erfahrungen widersprechende säurekatalysierte Zersetzung einer primären Diazoverbindung nach dem A-S_E2-Mechanismus konnte von uns auch am *p*-Nitrophenyl-diazomethan IIIa festgestellt werden. Ein Hinweis auf dieses ungewöhnliche Ergebnis ist ebenfalls bei Dahn *et al.*⁴ zu finden. Die durch Perchlorsäure katalysierte Hydrolyse dieser säurelabilen Substanz wurde mittels der bereits beschriebenen manometrischen Messmethodik³ verfolgt. Als kinetische Kriterien zum Nachweis des A-S_E2-Mechanismus dienen der D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekt $k_H/k_D > 1.6^9$ (Tab. 1) und die allgemeine Säurekatalyse in Essigsäure-Natriumacetat-Puffer (Tab. 2). Der lineare Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k_1 pseudo-erster Ordnung und der Konzentration an undissoziierter Essigsäure wird durch die graphisch ermittelte Beziehung

$$k_1 = 24.2 \cdot 10^{-3} [\text{CH}_3\text{COOH}] + 28.0 \cdot 10^{-5}$$

beschrieben. Eine Erhöhung der Pufferkonzentration auf das 20-fache führt bei weitgehender pH-Konstanz zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit k_1 um den Faktor 10. Diese Ergebnisse beweisen die geschwindigkeitsbestimmende Protonierung von IIIa. Das *p*-Nitrophenyl-diazomethan besitzt als relativ schwach-basische primäre Diazoverbindung offenbar die optimalen strukturellen Voraussetzungen dafür, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Deprotonierung des Diazonium-Ions und seiner Stabilisierung durch Stickstoff-Abspaltung der Bedingung $k_z \gg k_{-p}$ (A-S_F2-Mechanismus) entsprechen. Die Stabilität des *p*-Nitro-

benzyl-Kations ist ausreichend, um diese für den Hydrolysemechanismus entscheidende Relation zwischen den Werten k_z und k_{-p} zu bewirken. Die A-2-Hydrolyse des Trifluordiazoäthans $\text{CF}_3\text{-CHN}_2$ ⁴ zeigt hingegen, dass die elektronenziehende Trifluormethyl-Gruppe keinen mit dem der *p*-Nitrophenyl-Gruppe vergleichbaren Beitrag zur Stabilisierung des Carbonium-Ions leisten kann.

Die Substitution des *p*-Nitrophenyl-diazomethans am Diazo-Kohlenstoffatom durch einen Alkyl-, Aryl-, Acyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aroyl-Rest (IIIb-g) führt zu einer erheblichen Steigerung der Säurestabilität. Eine Änderung des Hydrolysemechanismus ist nicht nachweisbar (Tab. 1). Bestimmend für das Auftreten des A-S_E2-Mechanismus in der Verbindungsreihe IIIa-g ist die Gruppierung $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CN}_2$, während die Natur des Restes R lediglich die Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien und die Grösse des Wertes k_H/k_D und damit die Symmetrie des Übergangszustandes der Protonenübertragung beeinflusst.

Für einen Reaktivitätsvergleich der Substrate IIIa-g sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 pseudo-erster Ordnung der Tab. 1 nicht verwendbar, da diese infolge der in der vorliegenden Verbindungsreihe stark variierenden Säurestabilität aus messtechnischen Gründen bei unterschiedlichen Perchlorsäure-Konzentrationen bestimmt werden mussten. Geeignet sind hingegen die aus der Beziehung $k_2 = k_1/[\text{H}_3\text{O}^+]$ erhältlichen, von der Säurekonzentration unabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_2 (Tab. 1). Ihre Werte unterscheiden sich um maximal 5 Zehnerpotenzen. Der Einfluss des Substituenten R auf die Hydrolysegeschwindigkeit k_2 der *p*-Nitrophenyl-diazomethan-Derivate IIIb-g (Tab. 1) lässt sich durch Taft-Gleichungen¹⁰ (1, Dioxan-H₂O) und (2, Dioxan-D₂O) beschreiben.

$$\lg k_{2R} = -1.869 \sigma^* - 0.201 \quad (r = 0.991; s = 0.240) \quad (1)$$

$$\lg k_{2R} = -1.734 \sigma^* - 0.654 \quad (r = 0.989; s = 0.243) \quad (2)$$

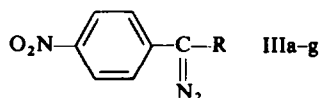
Angaben über die Substituentenkonstante $\sigma^*_{\text{COC}_6\text{H}_5}$ sind bisher in der Literatur nicht zu finden. Unsere Untersuchungen über die anodischen Halbstufenpotentiale der Diazoverbindungen IIIa-g und die Möglichkeit ihrer Korrelation mit den Taftschen σ^* -Konstanten¹¹ sowie die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse gestatten die Aussage, dass der σ^* -Wert des Benzoyl-Restes zwischen +1.80 und +2.00 liegt. Sein -I-Effekt ist somit mit dem der Methoxycarbonyl-Gruppe vergleichbar. Zur Berechnung der Regressionsgeraden (1) und (2) wurde die Grösse $\sigma^*_{\text{COC}_6\text{H}_5} = +2.00$ verwendet, für die die k_2 -Werte der säurekatalysierten Hydrolyse von IIIg die $\rho^*\sigma^*$ -Beziehungen gut erfüllen. Die negative Reaktionskonstante ρ^* der Gleichungen (1) und (2) zeigt den für den vorliegenden Reaktionstyp erwarteten reaktionsbeschleunigenden Einfluss von Elektronendonatoren. Die Gültigkeit der Taft-Gleichung

$$\lg k_R = \rho^* \sigma^* + \lg k_{\text{CH}_3}$$

setzt den gleichen Mechanismus für alle Glieder einer Reaktionsserie und bei weitgehender Konstanz mesomerer und sterischer Effekte die alleinige Wirkung induktiver Effekte der direkt am Reaktionszentrum gebundenen Substituenten auf die Geschwindigkeit voraus. Diese Bedingungen werden vom *p*-Nitrophenyl-diazomethan IIIa nicht erfüllt. Die aus den Gleichungen (1) und (2) für die Hydrolyse von IIIa berechneten k_2 -Werte sind gegenüber den experimentell bestimmten um 2 Zehnerpotenzen erniedrigt. Der Grund für die beobachtete, durch induktive

Effekte nicht erklärbare hohe Reaktivität von IIIa ist in einer starken Verminderung reaktionshemmender sterischer Faktoren zu sehen, so dass die Ausbildung des Wasserstoffbrückensystems der Protonenübertragung erleichtert bzw. die sterische Behinderung der Solvataion des Übergangszustandes verringert werden. Über den Einfluss sterischer Effekte auf die Hydrolysegeschwindigkeit aliphatischer Diazoverbindungen und der damit verbundenen Abweichungen von der Taft-Gleichung wurde am Beispiel der *p*-Nitrobenzoyl-diazoalkane bereits in einer früheren Publikation¹² berichtet.

TABELLE 1. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND k_2 UND D₂O-LÖSUNGSMITTEL-ISOTOPIEFFEKTE DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE VON *p*-NITROPHENYL-DIAZOMETHAN-DERIVATEN IIIa-g IN DIOXAN-H₂O BZW. DIOXAN-D₂O (66:67:33:33 v/v) BEI 20° ± 0.02



R	c_{HClO_4} [mol/l]	$10^5 \cdot k_1^{\text{H}}$ [s ⁻¹]	$10^5 \cdot k_1^{\text{D}}$ [s ⁻¹]	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	$10^4 \cdot k_2^{\text{H}}$ [1 · mol ⁻¹ · s ⁻¹]	$10^4 \cdot k_2^{\text{D}}$ [1 · mol ⁻¹ · s ⁻¹]	σ^*
IIIa H	$4 \cdot 10^{-4}$	331	88.1	3.76 ^{a,c}	82750	22025	+0.49
IIIb CH ₃	$2 \cdot 10^{-3}$	183	67.7	2.70 ^a	9150	3385	0
IIIc C ₆ H ₅	$5 \cdot 10^{-2}$	168	63.1	2.66 ^a	336	126	+0.60
IIId CO—CH ₃	$8 \cdot 10^{-1}$	24.3	16.8	1.55 ^b	3.04	2.10	+1.65
IIIe COOC ₂ H ₅	$8 \cdot 10^{-1}$	26.0	16.6	1.70 ^b	3.25	2.08	+1.70
IIIf COOCH ₃	$8 \cdot 10^{-1}$	20.1	13.4	1.62 ^b	2.51	1.68	+2.00
IIIg CO—C ₆ H ₅	$5.44 \cdot 10^{-1}$	6.15	3.36	1.95 ^b	1.13	0.618	+2.00

^a Ersatz des O-gebundenen Wasserstoffs durch Deuterium > 99%. ^b Erhalten durch lineare Extrapolation auf 100-proz Ersatz des O-gebundenen H durch D. ^c Nach Dahm *et al*⁴ $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.50$ (Dioxan-H₂O bzw. Dioxan-D₂O 60:40 v/v, $c_{\text{HClO}_4} = 0.014$ mol/l, 20°).

TABELLE 2. HYDROLYSE VON *p*-NITROPHENYL-DIAZOMETHAN IIIa MIT ESSIGSÄURE-NATRIUMACETAT-PUFFER IN DIOXAN-H₂O (66:67:33:33 v/v) BEI 20° ± 0.02°; IONENSTÄRKE $\mu = 0.2$ (NaClO₄).

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ [mol/l]	$c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ [mol/l]	c_{NaClO_4} [mol/l]	pH ^a (± 0.05)	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]
0.01	0.01	0.19	7.08	51.0
0.05	0.05	0.15	7.07	149
0.10	0.10	0.10	7.05	270 ^b
0.20	0.20	0	7.04	510

^a Gemessen mittels Glaselektrode. ^b In Dioxan-D₂O $k_1 = 76.7 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹;
 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.52$ (99.8-proz Ersatz O-gebundenen H durch D).

Die D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekte in der säurekatalysierten Hydrolyse von IIIa-g (Tab. 1) zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Zersetzungsgeschwindigkeit k_2 . Aus Abb. 1 ist zu erkennen, dass sich die Messwerte in der Darstellung

$$\left[\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right]_{\text{R}} = f(\lg k_2^{\text{H}})$$

einer linearen Korrelation stark nähern. Dieses Ergebnis ist ein weiteres Beispiel für die von Kresge *et al.*¹³ für geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragungen angegebene Möglichkeit zur Beschreibung der Symmetrie des Übergangszustandes und damit der Grösse des Isotopieeffektes durch die Reaktivität der Substrate. Über die Gültigkeit dieses Zusammenhanges für die A-S_E2-Hydrolyse der Aryl-aryol-diazomethane wurde von uns kürzlich berichtet.³

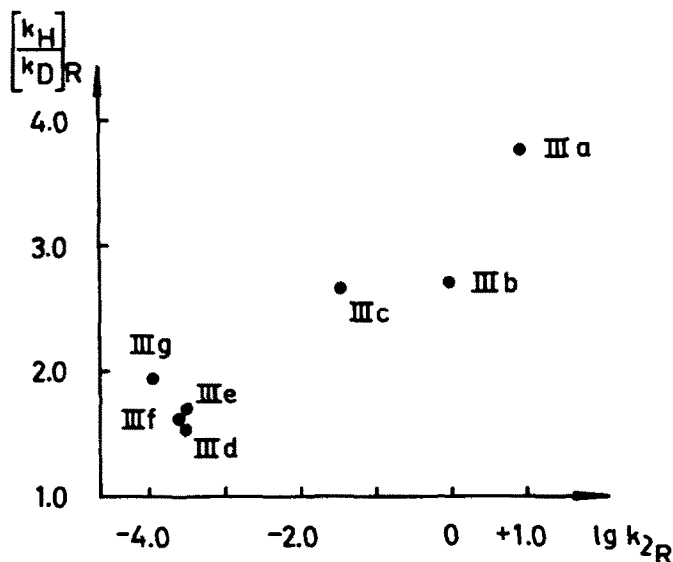


ABB 1. Korrelation der D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekte der Hydrolyse der *p*-Nitrophenyl-diazomethan-Derivate IIIa-g mit dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_2^H (Dioxan-H₂O bzw. Dioxan-D₂O, 66:67:33:33 v/v; 20°).

Nach dem Hammond-Postulat^{14,3} sollte der Übergangszustand der Protonierung aliphatischer Diazoverbindungen weitgehend dem Diazonium-Ion ähnlich sein. Die aus dem Einfluss elektronenziehender Substituenten resultierende Stabilisierung des protonierten Substrates durch erschwerte C—N₂⁺-Bindungsspaltung wird die Ähnlichkeit zwischen Diazonium-Ion und aktiviertem Komplex verringern und sich in einer Schwächung der S—H⁺-Bindung zugunsten der Verstärkung der O—H⁺-Bindung im Hydronium-Ion auswirken. In der Reaktionsserie IIIa-g führt der zunehmende Elektronenzug des Substituenten R am Diazo-Kohlenstoffatom zu einer Abnahme der Symmetrie des Übergangszustandes, wie aus dem Gang der Isotopieeffekte deutlich wird. Über Aussagen zur Symmetrie des Übergangszustandes der Protonierung von Diazoverbindungen anhand des Parameters α , der durch Messung der Hydrolysegeschwindigkeit in H₂O-D₂O-Gemischen zugänglich ist,¹⁵ wird später berichtet. Neben dieser Deutung der gesetzmässigen Veränderung der Isotopieeffekte ist wie in der Reihe der Aryl-aryol-diazomethane³ auch im vorliegenden Fall ein aus der O-Protonierung der α -Diazo-carbonyl-Verbindungen III d-g resultierender Anteil des konkurrierenden A-1-Mechanismus an der A-S_E2-Hydrolyse als möglicher Grund für die Abnahme der k_H/k_D -Werte in Betracht zu ziehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Diazoverbindungen. Bisher nicht in der Literatur beschrieben sind das *p*-Nitrophenyl-diazomethan IIIa und das 1-(*p*-Nitrophenyl)-diazooäthan IIIb, die in der üblichen Weise durch Dehydrierung der entsprechenden Hydrazone mit aktivem Braunstein in Äther mit 90% Ausbeute zugänglich sind. IIIa, orangefarbene Nadeln (Äther), Schmp. 82–83° (Zers.), ν_{NN} 2068 cm^{-1} (Nujol); $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3]$ (163:13). Ber.: C, 51.54; H, 3.09; N, 25.76. Gef.: C, 51.34; H, 3.04; N, 25.96%. IIIb, rotbraune Nadeln (Äther), Schmp. 89–90° (Zers.), ν_{NN} 2049 cm^{-1} (Nujol); $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3]$ (177:16). Ber.: C, 54.23; H, 3.98; N, 23.72. Gef.: C, 54.30; H, 4.02; N, 23.82%. Das *p*-Nitroacetophenonhydrazon wurde durch Umsetzung der Carbonylkomponente mit 80-proz. Hydrazinhydrat in äthanolischer Lösung in orangefarbenen Kristallen von Schmp. 151–152° (Äthanol) mit 90% Ausbeute erhalten. $[\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3]$ (179:18). Ber.: C, 53.62; H, 5.06; N, 23.45. Gef.: C, 53.47; H, 5.05; N, 23.52%. Ebenfalls durch Hydrazon-Dehydrierung wurde das *p*-Nitro-diphenyl-diazomethan IIIc¹⁶ dargestellt. Die Diazoverbindungen IIIa–c geben unter den für die kinetischen Messungen angewandten Reaktionsbedingungen durch Perchlorsäure-katalysierte Hydrolyse in praktischer quantitativer Ausbeute *p*-Nitrobenzylalkohol, *p*-Nitrophenyl-methyl-carbinol bzw. *p*-Nitrobenzhydrol, wie unter Verwendung authentischen Vergleichsmaterials nachgewiesen wurde.

In Analogie zu der von Regitz¹⁷ für *p*-Nitrophenyl-diazoessigsäure-äthylester IIIe beschriebenen Synthesemethode wurden *p*-Nitrophenyl-acetyl-diazomethan IIId, *p*-Nitrophenyl-diazoessigsäuremethyl-ester IIIf und *p*-Nitrophenyl-benzoyl-diazomethan IIIg³ durch Diazogruppen-Übertragung mittels *p*-Tosylazid auf die entsprechenden Methylenverbindungen in Ausbeuten zwischen 65 und 80% dargestellt. IIId, gelbe Kristalle (Methanol), Schmp. 114–115°, ν_{NN} 2108 cm^{-1} , ν_{CO} 1696 cm^{-1} (Nujol); $[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3]$ (205:17). Ber.: C, 52.68; H, 3.44; N, 20.48. Gef.: C, 52.81; H, 3.30; N, 20.35%. IIIf, gelbe Kristalle (Äthanol), Schmp. 148–149°, ν_{NN} 2095 cm^{-1} , ν_{CO} 1710 cm^{-1} (Nujol); $[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3]$ (221:17). Ber.: C, 48.87; H, 3.19; N, 19.00. Gef.: C, 48.96; H, 3.22; N, 19.05%.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikro-Heiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer UR 10 (Carl Zeiss, Jena) aufgenommen.

Durchführung der kinetischen Untersuchungen. Die manometrische Methode zur zeitlichen Verfolgung der Stickstoff-Freisetzung in der Hydrolyse aliphatischer Diazoverbindungen in Dioxan-Wasser unter katalytischer Wirkung von Perchlorsäure bzw. zum Nachweis allgemeiner Säurekatalyse in Puffergemischen wurde bereits beschrieben.³

LITERATUR

- ¹ XVII. Mitteilung: W. Jugelt, W. Lamm und F. Pragst, *J. Prakt. Chem.* im Druck
- ² H. Dahn und H. Gold, *Helv. Chim. Acta* **46**, 983 (1963)
- ³ W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron*, **26**, 5557 (1970)
- ⁴ H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger, J. Lenoir, G. Diderich und R. Malherbe, *Helv. Chim. Acta* **51**, 2065 (1968)
- ⁵ H. Dahn und M. Ballenegger, *Ibid.* **52**, 2417 (1969)
- ⁶ K. J. van der Merwe, P. S. Steyn und S. H. Eggers, *Tetrahedron Letters* 3923 (1964)
- ⁷ H. Dahn, A. Donzel, A. Merbach und H. Gold, *Helv. Chim. Acta* **46**, 994 (1963)
- ⁸ W. Kirmse und H. A. Rinkler, *Liebigs Ann.* **707**, 57 (1967)
- ⁹ A. V. Willi, *Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie* S. 91. Verlag Friedr. Vieweg and Sohn, Braunschweig (1965)
- ¹⁰ R. W. Taft in M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry* S. 605. Wiley, New York (1956)
- ¹¹ L. Berseck, W. Jugelt, F. Pragst und D. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **312**, 117 (1970)
- ¹² W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron Letters* 2665 (1968)
- ¹³ A. J. Kresge, D. S. Sagatys und H. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4174 (1968)
- ¹⁴ G. S. Hammond, *Ibid.* **77**, 334 (1955)
- ¹⁵ A. J. Kresge, *Pure Appl. Chem.* **8**, 243 (1964)
- ¹⁶ W. Jugelt und F. Pragst, *Tetrahedron* **24**, 5123 (1968)
- ¹⁷ M. Regitz, *Chem. Ber.* **98**, 1210 (1965)