

C-H-ACIDITÄT—IV*

DIE KINETISCHE C-H-ACIDITÄT DER ISOMEREN MONOMETHYLAZULENE

C. WEISS

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 27 December 1971; Received in the UK for publication 11 January 1972)

Zusammenfassung—Die HD-Austauschgeschwindigkeiten der α -Wasserstoffatome der isomeren Methylazulene und einiger benzoider Arylmethane wurden in Pyrrolidin-[D] gemessen. Die spezifischen Austauschkonstanten gehorchen dem Brönsted'schen Katalysegesetz. Die Aciditäten der Arylmethane werden den denen der entsprechenden Aryllammoniumkationen gegenübergestellt.

Abstract—Hydrogen deuterium exchange rates are reported for the isomeric methylazulenes and for some benzenoid arylmethanes with pyrrolidine-D. The relative rates follow the Brönsted catalysis law and are compared with the acidities of related arylammonium cations.

ZUR BESTIMMUNG der relativen Aciditäten sehr schwacher CH-Säuren eignet sich der basenkatalysierte Wasserstoff-Isotopenaustausch. Diese Reaktion verläuft gewöhnlich über einen Carbanionmechanismus ("protophile Substitution")^{2,3} und gehorcht zumindest in Serien strukturverwandter Verbindungen dem Brönsted'schen Katalysegesetz.⁴⁻⁶ Ihre Geschwindigkeit kann in solchen Fällen als Mass für die Säurestärke der betroffenen C-H-Bindung angesehen werden. Mit Hilfe dieser kinetischen Methode wurden die relativen Säurestärken einer Anzahl von Aryl- und Hetarylmethanen zugänglich, die insbesondere im Zusammenhang mit MO-theoretischen Studien von Interesse sind.

Von Streitwieser und Mitarbeitern^{7,8} wurden die Detritierungsgeschwindigkeiten der Methylderivate einer Reihe benzoider Aromaten und des Fluoranthens in einer Lösung von Lithiumcyclohexylamid in Cyclohexylamin gemessen und den Ergebnissen von HMO-Rechnungen gegenübergestellt. Die unbefriedigende Übereinstimmung zwischen experimentellen und HMO-theoretischen Daten wurde von den Autoren auf die sterische Behinderung der Planarität der Carbanionen vom Typ des α -Naphthylmethylans zurückgeführt. Spätere Berechnungen von Dewar,⁹ Gleicher¹⁰ und Streitwieser¹¹ nach verschiedenen SCF-Methoden zeigten indessen, dass für die von Streitwieser beobachteten Abweichungen weniger sterische Effekte als vielmehr die bekannten Unzulänglichkeiten des HMO-Verfahrens verantwortlich zu machen sind. Auch die von verschiedenen Autoren in basischen Medien bestimmten Wasserstoff-Isotopenaustauschgeschwindigkeiten einer grösseren Anzahl von Hetarylmethanen folgten nur grob qualitativ den HMO-theoretischen Voraussagen.¹²⁻¹⁴ Weitere Untersuchungen hatten kinetische Aciditätsbestimmungen an substituierten Toluolen,^{15,18} Methylheterocyclen¹⁶⁻¹⁸ und Di- und Triarylmethanen¹⁹⁻²² zum Ziel.

* III. Mitteilung; Literaturzitat 1.

Da die bisher untersuchten Verbindungen entweder einen nur schmalen pK_s -Bereich repräsentieren^{7, 8, 19} oder aber ihre quantenchemische Behandlung im Rahmen der π -Näherung wegen der notwendigen Wahl von Heteroatomparametern¹²⁻¹⁸ bzw. wegen der Nichtplanarität der π -Elektronensysteme²⁰⁻²² mit Unsicherheiten behaftet ist, sind Kenntnisse über die relativen Aciditäten weiterer ebener Methylaromaten wünschenswert. Interessante Modellverbindungen sollten in diesem Zusammenhang die isomeren Methylazulene darstellen, da hier wegen der Elektronenverschiebung vom Sieben- in den Fünfring beträchtliche Aciditätsunterschiede zu erwarten sind. Die Beobachtung, dass in bestimmten Azulenhomologen die α -Wasserstoffatome in Abhängigkeit vom Substitutionsort der Methylgruppen mit starken organischen Basen wie Pyrrolidin einen Isotopenaustausch eingehen,²³ veranlasste uns, diese Reaktion im Hinblick auf ihre Eignung zur C-H-Aciditätsbestimmung weiter zu prüfen. In dieser Mitteilung soll über die relativen kinetischen Aciditäten der fünf isomeren Monomethylazulene sowie einiger zum Vergleich herangezogener Arylmethane berichtet werden.

Das Messverfahren

Die Austauschversuche. Es wurde stets die Deuterierung der C—H-aciden Verbindung untersucht, wobei Pyrrolidin-[D]²³ gleichzeitig als Deuteriumdonator, Katalysator und Lösungsmittel diente. Die kinetischen Versuche erfolgten nach der bereits beschriebenen²³ Ampullenmethode bei einem konstanten Molverhältnis Kohlenwasserstoff: Pyrrolidin-[D] von 1:40 und bei Reaktionstemperaturen zwischen 25 und 200°. Unter diesen Reaktionsbedingungen nahmen in den benzoiden Arylmethanen, wie Kontrollversuche an den methylenfreien Grundkörpern und die NMR-Spektren deuterierter Proben zeigten, die aromatisch gebundenen Wasserstoffatome mindestens 10-mal langsamer als die α -H-Atome am Isotopenaustausch teil. Zur Berechnung der spezifischen Austausch-Geschwindigkeitskonstanten (s.u.) der α -H-Atome konnten daher die Brutto-Deuteriumkonzentrationen herangezogen werden. Dagegen wurden in den Azulenhomologen neben den Methylgruppen mit vergleichbarer Geschwindigkeit auch aromatische Positionen deuteriert.²³ Im 2-, 4- und 6-Methylazulen betraf das nur die 1- und 3-Stellung, im 1- und 5-Methylazulen wegen der geringen Acidität der Methylgruppen auch alle übrigen Positionen des aromatischen Ringsystems. Alle Azulenproben wurden daher nach der Umsetzung mit Pyrrolidin-[D] zur Dedeuterierung der 1,3-Stellung mehrmals mit 70%iger H_3PO_4 in die Azulenummsalze überführt.³² Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der α -H-Atome im 2-, 4- und 6-Methylazulen wurden wieder aus den danach gemessenen Brutto-D-Konzentrationen, die des 1- und 5-Methylazulens aus dem NMR-spektroskopisch bestimmten D-Gehalt in den Methylgruppen berechnet.

Die Austauschreaktion der α -Wasserstoffatome folgte stets dem Zeitgesetz erster Ordnung (1); da bei konstanten Konzentrationsverhältnissen gearbeitet wurde, sind die nach (1) erhaltenen spezifischen Austausch-Geschwindigkeitskonstanten k miteinander vergleichbar.³³

$$k = -\frac{2.3}{t} \lg(1 - C/C_x) \quad (1)$$

Hier ist t die Reaktionszeit, C die Deuteriumkonzentration in der Methylgruppe zur Zeit t und C_x der entsprechende Gleichgewichtswert. C_x wurde ohne Berücksichtigung von Isotopieeffekten aus der Massenbilanz berechnet, die so erhaltenen

Werte stimmten innerhalb der Messgenauigkeit mit den in einigen Fällen experimentell ermittelten überein.

Die Deuteriumanalysen. Zur Messung der Brutto-D-Konzentrationen wurden 30 mg-Proben der deuterierten Substanzen im vorgeglühten und getrockneten Sauerstoffstrom verbrannt. Das Verbrennungswasser wurde quantitativ in Kühlfallen aufgefangen und mit 400 mg Leitfähigkeitswasser verdünnt. Der D-Gehalt des verdünnten Verbrennungswassers wurde nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode³⁴ in einem Katarometer der Firma Zimmermann KG, Leipzig, gemessen und unter Berücksichtigung des natürlichen Deuteriumanteils im Leitfähigkeitswasser in die D-Konzentration des Kohlenwasserstoffs umgerechnet. Der mittlere Fehler der D-Analysen lag bei 0.3–0.5 Atom-%.

Der D-Gehalt in den Methylgruppen des 1- und 5-Methylazulens wurde anhand der bei 100 MHz in CF_3COOH mit TMS als innerem Standard auf einem Varian-HA-100 Spektrometer aufgenommenen NMR-Spektren der Azuleniumkationen durch Intensitätsvergleich des Methylgruppensignals (1-Methylazuleniumkation: $\delta = 2.56$ ppm, 5-Methylazuleniumkation: $\delta = 3.13$ ppm) und des Signals der Methylprotonen ($\delta = 4.26$ – 4.30 ppm) ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Gültigkeit der Brönsted-Beziehung. Um sicher zu sein, dass auch unter den von uns gewählten Bedingungen eine eindeutige Beziehung zwischen der H—D-Austauschgeschwindigkeit und der Säurestärke der aliphatischen C—H-Bindung besteht, wurden zunächst die Geschwindigkeitskonstanten der α -H-Atome einiger Arylmethane mit bekannter Gleichgewichtsacidität bestimmt (Tabelle 1). In zwei

TABELLE 1. DIE H—D-AUSTAUSCHGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN VON ARYLMETHANEN BEKANNTLICHER GLEICHGEWICHTSACIDITÄT

Verbindung	pK_s ³⁷	Reaktions- temperatur	k [sec ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Mol·Grad]
Fluoren	22.7	25	$> 10^{-1}$ *	—	—
9-Phenylxanthen	28.5	50	5.2×10^{-7}	12.2	-50
		100	5.2×10^{-6}		
		200	3.1×10^{-4}		
<i>p</i> -Biphenylyldiphenylmethan	30.2	200	7.9×10^{-6}	—	—
		Triphenylmethan	31.5		
Diphenylmethan	33.1	200	1.3×10^{-6}	16.0	-52
		200	2.1×10^{-7}	—	—

* Bereits nach einer Reaktionszeit von 4 Minuten wurde der Gleichgewichtswert C , gemessen.

Fällen wurde dabei eine Temperaturvariation vorgenommen und die Aktivierungsenthalpien und -entropien der Austauschreaktion berechnet. Die resultierenden ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte sind den von Szepina und Tupyzin für den Isotopenaustausch aliphatisch oder aromatisch gebundener H-Atome in flüssigem Ammoniak gemessenen¹⁸ sehr ähnlich und stehen mit einem ausgeprägten Carbanioncharakter des Übergangszustandes und der niedrigen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels im Einklang.^{35,36} Aus Bild 1, in dem die bei 200° gemessenen spezifischen Austausch-

geschwindigkeitskonstanten der Testverbindungen gegen die von Streitwieser, Ciuffarin und Hammons³⁷ im System Cesiumcyclohexylamid/Cyclohexylamin gefundenen Gleichgewichts- pK_S -Werte aufgetragen sind, geht hervor, dass das Brönsted'sche Katalysegesetz (2)³⁵ mit grosser Genauigkeit erfüllt wird ($\alpha = 16.4$, $\beta = -0.70$, Korrelationskoeffizient $r = -0.987$).

$$\lg k = \alpha + \beta pK_S \quad (2)$$

Da das Pyrrolidiniumkation eine weit höhere Acidität aufweist ($pK_S = 11.27^{38}$) als die von uns untersuchten C-H-Säuren, ist zu erwarten, dass der Brönsted-Parameter β über einen grossen pK_S -Bereich konstant ist.⁵ Pyrrolidin-[D] sollte demnach ein geeignetes Reagens zur kinetischen Aciditätsbestimmung darstellen. Gegenüber den von anderen Autoren bei basenkatalysierten Isotopenaustauschreaktionen verwendeten Systemen (ROH/RO⁻,^{12-14,17} NH₃ bzw. NH₃/NH₂⁻,^{3,18} Cyclohexylamin/Cyclohexylamid^{7,15}) besitzt Pyrrolidin-[D] einige Vorzüge: es ist durch Isotopenaustausch mit D₂O leicht zugänglich, gestattet auf Grund seines vergleichsweise niedrigen Dampfdruckes relativ hohe Reaktionstemperaturen und geht schliesslich wegen der niedrigen N-H-Acidität störende Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Substrat in weit geringerem Masse ein als die alkoholischen Austauschreagenzien.

Die C-H-Acidität der Arylmethane. Tabelle 2 enthält die Resultate der Austauschgeschwindigkeitsmessungen an den isomeren Methylazulenen. Um Anschluss an

TABELLE 2. DIE C—H-ACIDITÄT DER ARYLMETHANE

Verbindung	t [°C]	k [sec ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Mol Grad]	pK_S (ArCH ₃)
1-Methylazulen	200	4.0×10^{-9}	—	—	35.3
2-Methylazulen	200	7.1×10^{-5}	12.7	-52	29.2
	100	1.6×10^{-6}			
4-Methylazulen	200	8.0×10^{-2a}	11.1	-41	24.9
	100	2.8×10^{-3}			
	50	2.4×10^{-4}			
5-Methylazulen	200	9.6×10^{-8}	—	—	33.3
6-Methylazulen	200	3.5×10^{-2a}	11.3	-43	25.4
	100	1.4×10^{-3}			
	75	3.0×10^{-4}			
	50	1.1×10^{-4}			
	25	1.8×10^{-5}			
Toluol	—	—	—	—	40.7 ^b
1-Methylnaphtalin	200	1.0×10^{-9}	—	—	36.1
2-Methylnaphtalin	—	—	—	—	38.2 ^c
1-Methylantracen	—	—	—	—	34.7 ^c
2-Methylantracen	—	—	—	—	35.8 ^c
9-Methylantracen	200	2.5×10^{-6}	16.0	-50	31.3
	150	3.0×10^{-7}			
1-Methylpyren	200	1.5×10^{-7}	—	—	33.0

^a Extrapoliert aus der Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit.

^b Extrapoliert aus der pK_S le σ^- -Beziehung einiger substituierter Toluole.³⁹

^c Berechnet nach Gleichung (3) aus der Acidität der Arylammoniumkationen.

die Aciditätsdaten von Streitwieser⁷ zu erlangen, wurden auch die H—D-Austauschgeschwindigkeiten einiger Methyl-derivate benzoider Aromaten mit Pyrrolidin-[D] ermittelt und in Tabelle 2 aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass die k -Werte der Methylazulene erwartungsgemäss einen weit grösseren Bereich umfassen als die der benzoiden Arylmethane. Die Aktivierungsparameter zeigen an, dass der Mechanismus der Austauschreaktion innerhalb der Verbindungsreihe keine Veränderung erfährt. Es ist deshalb berechtigt, die bei 200° gemessenen bzw. auf diese Temperatur extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Regressionsgeraden (Bild 1) in pK_s -Werte umzurechnen.

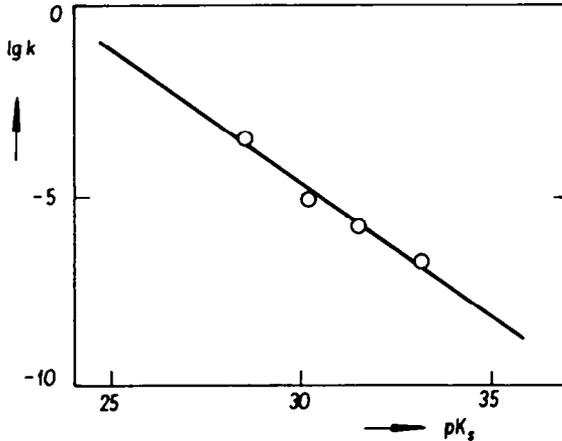


BILD 1. Die H—D-Austauschgeschwindigkeit als Funktion der Gleichgewichtsaacidität

Da die Arylmethane isoelektronische Analoga der entsprechenden Arylammoniumkationen darstellen, sollten die Aciditäten beider Verbindungsklassen einander proportional sein. Die Korrelationsanalyse unter Verwendung der von Elliott und Mason⁴⁰ angegebenen Basizitätskonstanten der Arylamine zeigt, dass dies für Derivate benzoider Kohlenwasserstoffe tatsächlich zutrifft. Bild 2 illustriert den durch Gleichung (3) hergestellten Zusammenhang zwischen beiden Grössen ($r = 0.998$).

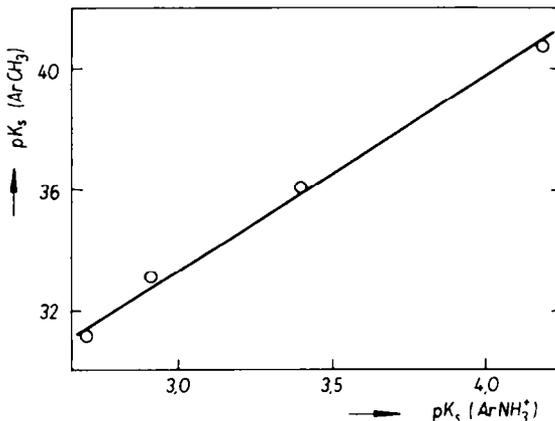


BILD 2. Die Beziehung zwischen der Acidität der Arylmethane und der der entsprechenden Arylammoniumkationen

$$pK_S(\text{ArCH}_3) = 14.73 + 6.23 pK_S(\text{ArNH}_3^+) \quad (3)$$

Die Beziehung (3) lässt sich jedoch offensichtlich nicht auf die Methyl- und Aminoazulene anwenden. Während nach Schulze und Heilbronner⁴¹ 1-Aminoazulen wesentlich basischer als Anilin ist, sollte nach (3) eine umgekehrte Abstufung gelten. Da bisher keine Daten über die Basizitäten der übrigen Aminoazulene vorliegen, ist es gegenwärtig schwierig, eine plausible Erklärung für diese Diskrepanz zu finden. Auch die pK_S -Werte der substituierten Toluole³⁹ und Aniline⁴² liegen nicht auf der Regressionsgeraden (Bild 2). Die Acidität der Aniliniumkationen nimmt vielmehr deutlich schneller zu, als nach (3) zu erwarten ist. Wir führen diesen Sachverhalt, der in ähnlicher Weise bereits von Streitwieser und Koch¹⁵ beobachtet wurde, auf die unterschiedliche Solvationsfähigkeit der zur Messung der $pK_S(\text{ArCH}_3)$ - und $pK_S(\text{ArNH}_3)$ -Werte verwendeten Lösungsmittel zurück. In Medien niedriger Dielektrizitätskonstante spielen Solvationsinflüsse eine nur untergeordnete Rolle. Die im Pyrrolidin oder Cyclohexylamin/Lithiumcyclohexylamid^{7, 15} ermittelte C-H-Acidität der Arylmethane wird daher weitgehend durch die elektronischen Effekte der Arylreste, d.h. durch die Differenzen ΔE_x der π -Elektronenenergien zwischen Carbanion und Arylmethan bestimmt. Die Lage des in wässriger oder alkoholischer Phase gemessenen Dissoziationsgleichgewichtes (4) kann dagegen durch Solvationseffekte erheblich beeinflusst werden.³⁵



Die Solvationsenergie des Arylamins, die nach Mason⁴³ in erster Näherung von der Molekülgrösse abhängt, bleibt für die substituierten Aniline annähernd konstant, nimmt jedoch in der Reihe der polycyclischen Arylamine grob umgekehrt proportional zur π -Energiedifferenz zwischen dem Arylamin und dessen konjugierter Säure ab. Die Acidität der Arylammoniumkationen bleibt daher hinter der der substituierten Aniliniumkationen zurück.

EXPERIMENTELLES

Die Ausgangsverbindungen. 5- und 6-Methylazulen wurden in Anlehnung an die von Muth und Mitarbeitern²⁴ beschriebene Eintopfsynthese des 5,6-Dimethylazulens aus den Jodmethylaten des β - bzw. γ -Picolins erhalten. Dazu wurden im Inertgasstrom einer Lösung von 23 g (1 Atom) Natrium in 500 ml wasserfreiem Äthanol unter Rühren 66 g (1 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien und danach 73 g (0.31 Mol) N-Methylpicoliniumjodid zugefügt. Die Mischung wurde 1 h am Rückfluss gekocht und anschliessend das Äthanol soweit wie möglich auf dem Wasserbad abdestilliert. Der braune Rückstand wurde mit 250 ml Triäthanolamin versetzt und bei 150 Torr unter heftigem mechanischen Rühren destilliert. Das tief blaue Destillat wurde mit 200 ml 2 N HCl versetzt, in Cyclohexan aufgenommen und mehrfach mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen wurde die Azulenlösung an Al_2O_3 (Akt. III) chromatographiert. Die endgültige Reinigung des Rohazulens erfolgte durch mehrfache Überführung in die Phosphorsäureaddukte und Hochvakuumsublimation bzw.-destillation.

5-Methylazulen: 1.5 g (3.4%), Fp. 23° (Öl²⁵).

6-Methylazulen: 2 g (4.6%), Fp. 83° (81°²⁵).

1-, 2- und 4-Methylazulen,²⁶⁻²⁸ 9-Methylanthracen,²⁹ 9-Phenylxanthen³⁰ und *p*-Biphenyldiphenylmethan³¹ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, alle übrigen verwendeten Substanzen sind handelsüblich. Sämtliche Präparate wurden bis zum Erreichen des in der Literatur angegebenen Schmelzpunktes an Al_2O_3 chromatographiert und schliesslich im Feinvakuum sublimiert.

Danksagungen—Herrn Dr. H.-J. Köhler sei für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau A. Sonntag für experimentelle Mitarbeit herzlich gedankt.

LITERATUR

- ¹ H.-J. Hofmann, H.-J. Köhler, M. Scholz, C. Weiss und W. Schindler, *Z. Chem.* **11**, 264 (1971)
- ² A. I. Schatenstein, Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1963)
- ³ A. I. Schatenstein, *Tetrahedron* **18**, 95 (1962)
- ⁴ A. Streitwieser Jr. und J. H. Hammons, *Progress in Physical Organic Chemistry* Vol. 3; S. 41. Interscience, New York (1965)
- ⁵ D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York und London (1965)
- ⁶ H. Fischer und D. Rewicki, *Progress in Organic Chemistry* (Hrsg. J. Cook und W. Carruthers) Vol. 7; S. 116. Butterworths, London (1968).
- ⁷ A. Streitwieser Jr. und W. C. Langworthy, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1757 (1963)
- ⁸ A. Streitwieser Jr., W. C. Langworthy und J. I. Brauman, *Ibid.* **85**, 1761 (1963)
- ⁹ M. J. S. Dewar und C. C. Thompson, *Ibid.* **87**, 4414 (1965)
- ¹⁰ G. J. Gleicher, *Ibid.* **90**, 3397 (1968)
- ¹¹ A. Streitwieser Jr., P. C. Mowery, R. G. Jesaitis, J. R. Wright, P. H. Owens und D. M. E. Reuben, *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, II, S. 160. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem (1970)
- ¹² N. N. Sazepina, I. F. Tupyzin und L. S. Efros, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 4065, 4072 (1964)
- ¹³ N. N. Sazepina und I. F. Tupyzin, *Isotopenpraxis* **3**, 104 (1967)
- ¹⁴ W. N. White und D. Lazdins, *J. Org. Chem.* **34**, 2756 (1969)
- ¹⁵ A. Streitwieser und H. F. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 404 (1964).
- ¹⁶ N. N. Sazepina, J. L. Kaminski und I. F. Tupyzin, *Organic Reactivity* **4**, 433 (1967)
- ¹⁷ N. N. Sazepina, A. W. Kirowa und I. F. Tupyzin, *Ibid.* **5**, 70 (1968)
- ¹⁸ N. N. Sazepina, I. F. Tupyzin, A. W. Kirowa und A. I. Beljaschowa, *Ibid.* **6**, 257 (1969)
- ¹⁹ A. Streitwieser Jr., J. I. Brauman, J. H. Hammons und A. H. Pudjaatmaka, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 384 (1965)
- ²⁰ H. F. Ebel und G. Ritterbusch, *Liebigs Ann.* **704**, 15 (1967)
- ²¹ N. N. Sazepina, A. W. Kirowa, N. S. Kolodina und I. F. Tupyzin, *Organic Reactivity* **7**, 667 (1970)
- ²² D. J. Cram und W. D. Kollmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1791 (1968)
- ²³ C. Weiss, *Tetrahedron* **22**, 145 (1966)
- ²⁴ C. W. Muth, M. L. DeMatte, A. R. Urbanik und W. G. Isner, *J. Org. Chem.* **31**, 3013 (1966)
- ²⁵ K. Hafner und K.-D. Asmus, *Liebigs Ann.* **671**, 31 (1964)
- ²⁶ K. Hafner und C. Bernhard, *Ibid.* **625**, 115 (1959)
- ²⁷ P. A. Plattner und J. Wyss, *Helv. Chim. Acta* **24**, 488 (1941)
- ²⁸ K. Hafner und H. Weldes, *Liebigs Ann.* **606**, 90 (1957)
- ²⁹ A. Strieglitz und R. Marx, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 1619 (1923)
- ³⁰ F. Ullmann und G. Engi, *Ibid.* **37**, 2367 (1904)
- ³¹ H. Gilman und H. L. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2841 (1929)
- ³² A. Bauder und Hs. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **45**, 457 (1962)
- ³³ S. S. Roginski, *Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1962)
- ³⁴ W. Mohnke, Abhandlg. d. DAW zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie Nr. 7, 467 (1964)
- ³⁵ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1964)
- ³⁶ Y. C. Mac, W. A. Millen, A. J. Parker und D. W. Watts, *J. Chem. Soc. (B)*, 525 (1967)
- ³⁷ A. Streitwieser Jr., E. Ciuffarin und J. H. Hammons, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 63 (1967)
- ³⁸ N. F. Hall, *Ibid.* **79**, 5441 (1957)
- ³⁹ C. Weiss, *Z. Chem.*, im Druck
- ⁴⁰ J. J. Elliott und S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* 2353 (1959)
- ⁴¹ J. Schulze und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1492 (1958)
- ⁴² H. C. Brown, D. H. McDaniel und O. Häfliger, *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Hrsg. E. A. Braude und F. C. Nachod), Academic Press, New York (1955)
- ⁴³ S. F. Mason, *Progress in Organic Chemistry*, Hrsg. J. Cook und W. Carruthers, Vol. 6; S. 214. Butterworths, London (1964)