

KETTENLÄNGENEFFEKTE IN PARAFFINEN—IX¹

ALKYLGRUPPENEFFEKTE BEI DER NITRIERUNG VON ALKYL-METHYL-HYDROCHINONÄTHERN

A. KRAATZ,² U. KRAATZ, F. KORTE* und R. ROBINSON†

Institut für Ökologische Chemie der Technischen Universität München, 805 Freising-Weihenstephan,
Am Löwentor, Germany

(Received in Germany 15 February 1974; Received in the UK for publication 9 May 1974)

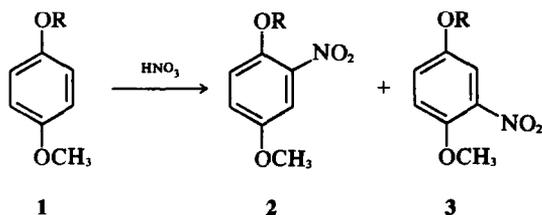
Zusammenfassung—Bei der Nitrierung der Alkyl-methyl-hydrochinonäther **1a-1** wird das anfallende Isomerengemisch **2/3** in Abhängigkeit vom Alkylrest bestimmt. Dabei entsteht bevorzugt das Isomere mit der Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zur Alkoxygruppe, je langkettiger und je verzweigter die Alkylgruppe R ist, was sich auf einen stärkeren I-Effekt des Restes R zurückführen lässt (PE-Werte). Charakteristische IR-, NMR- und UV-Daten der isolierten Nitroäther **2** und **3** werden angegeben.

Abstract—During the nitration of the hydroquinone methyl alkyl ethers **1a-1** the developing isomeric mixture **2/3** depends upon the nature of the alkyl group. Preferentially formed is the isomer with the nitro group in *ortho* position to the alkoxy group depending on the chain length and the branching of the alkyl group R, which is attributed to a higher I-effect of substituent R (PE values). Characteristic IR-, NMR- and UV data of the isolated nitro ethers **2** and **3** are given.

Die früheren Arbeiten von R. Robinson^{3,4} über die Nitrierung von Alkyl-methyl-hydrochinonäthern **1** zeigen eine deutliche Abhängigkeit des entstehenden Isomerenverhältnisses **2** und **3** von der Alkylgruppe auf Grund ihrer unterschiedlichen induktiven Wirkung. Mit diesen Beobachtungen konnten damals grundlegende Prinzipien zur Elektronentheorie organischer Verbindungen eingeführt werden.³ Auch an vielen anderen chemischen Reaktionen^{5-8a} oder Gleichgewichten^{1,8} liessen sich solche Alkylgruppeneinflüsse feststellen. Deuten lässt sich jener elektronische Einfluss induktiver Art mit dem von uns vorgeschlagenen "Stäbchenmodell"⁵ folgendermassen: Zwischen ihren Ladungsschwerpunkten besitzen die σ -Elektronen innerhalb des C-C-Bindungsgerüsts der Alkylkette eine gewisse Beweglichkeit (Delokalisierung), die mit steigender Kettenlänge grösser wird. Geht man von der heute allgemein akzeptierten Voraussetzung aus, dass die C-H-Bindung als C-H⁺ polarisiert vorliegt,^{9,10} so resultiert eine zu den Kettenenden hin zunehmende negative Aufladung des C-C-Bindungsgerüsts. Ganz in Analogie zu einem negativ geladenen Metallstab, wo auch da die höchste Dichte negativer Ladung an den Enden herrscht. Quantenmechanische Berechnungen über die Ladungsverteilung stützen die gemachte Annahme,¹¹⁻¹³ die auch neuerlich von C. K. Ingold zur Deutung induktiver Alkylgruppeneffekte be-

nutzt wird.¹⁴ In Verbindung mit einem Elektronenacceptor können dann Alkylreste Elektronen abgeben, und zwar umso besser, je langkettiger sie sind.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir diesmal besonders das Isomerenverhältnis **2/3** bei der Nitrierung von Alkyl-methyl-hydrochinonäther mit verzweigten Alkylgruppen, deren induktive Kraft noch deutlicher hervortreten sollten, ganz in Übereinstimmung mit der allgemein bekannten Tatsache, dass der +I-Effekt von Alkylgruppen in der Reihe primär < sekundär < tertiär zunimmt.



Dabei entsteht je nach der induktiven Wirkung des Alkylrestes R bevorzugt das Nitro-Produkt **2** (*ortho*-Substitution, bezogen auf-OR) und das Verhältnis **2/3** spiegelt dann hierfür das relative Mass wieder, wie stärker *ortho*-dirigierend der Alkoxyrest gegenüber dem Methoxyrest (in **3** ist die Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zur Methoxygruppe eingeführt) ist; neben einem rein elektronischen Einfluss können aber auch sterische Faktoren des Alkylrestes von Bedeutung sein.

†Shell Centre, Downstream Building, London SE 17 PG.

Darstellung der Alkyl-methyl-hydrochinonäther

Während die Darstellung der Äther mit n-Alkyl- und sogar mit sek. Alkylresten analog der Williams-schen Äthersynthese noch in guter Ausbeute gelingt, liefert sie für das *tert.* Butylderivat **1g** sehr schlechte Ergebnisse, da als Hauptreaktion hauptsächlich Dehydrohalogenierung stattfindet. Auch die nucleophile Substitution mit Kalium-*tert.*-butanolat am *p*-Fluor- und *p*-Bromanisol in Dimethylsulfoxid bei 20°C führte nach 48 h Reaktionsdauer lediglich am *p*-Fluoranisol zu einem nur 5% gewünschten Umsatz. Unter gleichen Bedingungen gelang die Substitution an Fluor- und Brombenzol dagegen in guter Ausbeute.¹⁵ Offensichtlich desaktiviert die *p*-ständige Methoxygruppe den Aromaten für einen nucleophilen Angriff so stark, dass eine Halogensubstitution ausbleibt. Auch Goldsworthy¹⁶ versuchte vergeblich, in einer Ullmann-Synthese *p*-Bromanisol mit *tert.*-Butanol zum *tert.*-Butyläther umzusetzen. Dagegen bietet die Umsetzung des Perbenzoesäure-¹⁷ oder Perphosphorsäure-*tert.*-butylesters¹⁸ mit Grignard-Reagenzien eine bequeme Methode zur Darstellung von *tert.*-Butyläthern, der im Fall **1g** auch sehr rein anfiel. Nach dieser Methode lassen sich aber nur *tert.*-Butyläther herstellen, es sei denn, man kann andere Persäureester einsetzen. Hier bot sich dann die Äthersynthese aus Phenolen und Alkoholen in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid von Vowinkel¹⁹ an, nach der auch tertiäre Äther zugänglich sind. Nach diesem sehr schonenden Verfahren konnten die tertiären und sekundären Hydrochinonäther **1c**, **e-j** hergestellt werden. Die Synthese des Adamantyl-methylhydrochinonäthers **1j** gelang nur nach dieser Methode.²⁰

Nitrierung der Hydrochinonäther

Die Nitrierung der Hydrochinonäther **1a-1** erfolgte mit 65% HNO₃ in Eisessig als Lösungsmittel (s. experiment. Teil). Als Nebenreaktion wird unter diesen Bedingungen bei den Äthern mit einem verzweigten Alkylrest R eine Abspaltung (Ätherspaltung) des Restes R beobachtet, die umso leichter eintritt, je verzweigter der Alkylrest ist. So konnte das entsprechende Nitroderivat **2i** und **3i** des Dicyclopropylmethyläthers **1i** nicht mehr erhalten werden, da hier sehr schnell die Ätherspaltung zu 2-Nitro- bzw. 3-Nitro-4-methoxy-phenol im Verhältnis 3:06 erfolgt. Man kann annehmen, dass die Abspaltung erst nach vollzogener Nitrierung beginnt, da **1i** im Blindversuch (ohne HNO₃) diese Reaktion nicht eingeht. Zum anderen wäre das aus mehreren Versuchen gefundene Verhältnis von 3:06 auch nicht zu erklären. Ebenfalls beim *tert.*-Butyläther **1g** ist diese erhöhte Bereitschaft zur Abspaltung des *tert.*-Butylrestes zu finden,¹⁶ doch beläuft sich hier, wie auch bei den anderen Äthern, diese Nebenreaktion auf nicht mehr als max. 5% der Gesamtreaktion. Vom Nitrogemisch 2/3 entstehen in allen Fällen mehr als 94% des

eingesetzten Äthers, das mittels Säulenchromatographie getrennt wird.

Tabelle 1. Gebildetes Isomenverhältnis bei der Nitrierung der Alkyl-methyl-hydrochinonäther **1a-1**

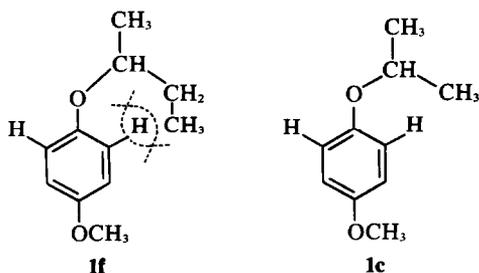
2, 3	Alkylrest R	Isomenverhältnis ^a 2:3
a	Äthyl	1:51
b	n-Propyl	1:63
c	<i>iso</i> -Propyl	2:63
d	n-Butyl	1:69
e	<i>iso</i> -Butyl	1:83
f	2-Butyl	2:36
g	<i>tert.</i> -Butyl	3:11
h	Cyclopropylmethyl	1:93
i	Dicyclopropylmethyl	3:06
j	1-Adamantyl	3:20
k	n-Heptyl	1:78
l	n-Cetyl	1:80

^a Fehlergrenze aus 3-5 Versuchen: max. ± 2%

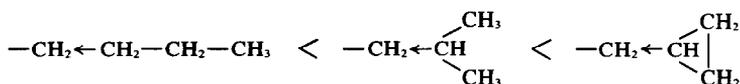
Die Verwendung von Propionsäure an Stelle Essigsäure als Lösungsmittel hat keinen Einfluss auf das Isomenverhältnis. Identifiziert wurden die Nitroäther 2 bzw. 3 entweder durch Synthese von Vergleichssubstanzen oder einfacher an Hand ihrer Hydrolyseprodukte in Salzsäure/Eisessig.¹⁶ Von den Nitroäthern besitzen die Isomeren **2** einen grösseren R_T-Wert als die entsprechenden Isomeren **3**. Besonders bei den Derivaten mit verzweigten Alkylresten ist dieser Unterschied recht gross, was deren chromatographische Trennung sehr erleichtert.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Wie man aus Tabelle 1 sieht, nimmt das Verhältnis 2:3 sukzessive von 1:51 für R = Äthyl bis 1:80 für R = n-Cetyl zu und liegt bei einer Verzweigung des Alkylrestes R in α -Stellung besonders hoch. Hier findet man für **1c** (R = *iso*-Propyl) und **1f** (R = 2-Butyl) ein Verhältnis von 2:63 bzw. 2:36. Nach den Erwartungen sollte der 2-Butyläther mindestens den Wert des *iso*-Propyläthers von 2:63 erreichen und sogar noch etwas darüber liegen, da ein Methylrest in der *iso*-Propylgruppe durch den stärker induktivwirksamen Äthylrest ersetzt wurde. Diesen Unterschied im Isomenverhältnis beider Äther kann man mit sterischen Effekten erklären, was am deutlichsten aus den folgenden Formelbildern zu ersehen ist. Im Gegensatz zum *iso*-Propyläther **1c** ist die im 2-Butyläther **1f** elektronisch stärker aktivierte *ortho*-Stellung jedoch mehr durch die voluminöse CH₃-Gruppe sterisch behindert, was einen erschweren elektrophilen NO₂⁺-Angriff zur Folge hat. Eine Verzweigung in β -Stellung spiegelt sich nicht so sehr im Isomenverhältnis 2:3 wider, obwohl auch hier noch ein Anstieg gegenüber der nicht verzweigten Alkylgruppe deutlich zu beobachten ist. Mit einem Wert von 1:83 liegt die



iso-Butylgruppe von **1e** über dem der *n*-Butylgruppe in **1d** mit 1.69. Es ist interessant, diesen beiden Werten den der Cyclopropylmethylgruppe **1h** von 1.93 gegenüberzustellen, woraus man einen stärker induktiven Einfluss des Cyclopropylrestes gegenüber dem einer *iso*-Propylgruppe oder *n*-Propylgruppe ablesen kann:



Auch das relativ hohe 2/3-Verhältnis beim Dicyclopropylmethyläther **1i** erklärt den grossen +I-Effekt eines Cyclopropylrestes. Die stärkste *ortho*-dirigierende Wirkung zeigen die *tert*-Alkylreste wie *tert*-Butyl oder 1-Adamantyl mit einem Verhältnis von 3.11 bzw. 3.20, wo sterische Einflüsse am ehesten zu erwarten sind. Goldsworthy¹⁶ findet bei der Nitrierung des *tert*-Butyläthers **1g** einen Wert von 3.28 für das Isomerenverhältnis der durch Hydrolyse entstandenen Phenole, da es ihm nicht gelang, die reinen Nitroäther **2g** und **3g** zu isolieren. Insgesamt gesehen gibt das Isomerenverhältnis 2:3 den elektronischen Einfluss einer Alkylgruppe gegenüber einer Methylgruppe und damit ihre polarisierte Ladungsverteilung qualitativ sehr gut wieder. Dass natürlich auch sterische Effekte nicht zu vernachlässigen sind, zeigt das Beispiel des 2-Butyläthers **1f** sowie andere Nitrierungsuntersuchungen an Alkylbenzolen.²¹ Es ist verständlich, dass mit steigender induktiver Wirkung der Alkylgruppen das Produkt **2** zunimmt, da im Übergangszustand der Nitrierung bzw. bei der σ -Komplexbildung dieses Produkt energetisch durch solche elektronischen Einflüsse begünstigt wird.²²⁻²⁵ Theoretische Berechnungen lassen diesen Reaktivitätsgang eindeutig in einer Zunahme der Sauerstoffladungsdichte mit steigender Alkylkettenlänge und deren Verzweigung erkennen.^{11,26} Dieser induktive Alkylgruppeneffekt auf das einsame Elektronenpaar des Alkoxy-Sauerstoffs lässt sich auch aus den Photoelektronenspektren der

Hydrochinonäther **1a-c**, **g** und **k** entnehmen und in diesem Sinne deuten.* Danach wird das einsame Sauerstoffelektronenpaar der Alkoxygruppe um $\Delta\epsilon^0$ destabilisiert, wobei $\Delta\epsilon^0 = -2[I(n^0)_{\text{OCH}_3} - I(n^0)_{\text{OR}}]$ und $I(n^0)$ das vertikale Ionisationspotential des einsamen Sauerstoffelektronenpaares bzw. ihrer symmetrischen Kombination entspricht. Mit den aus den PE-Spektren ablesbaren vertikalen Ionisationspotentialen $I(n^0)$ findet man die in Tabelle 2 berechneten Destabilisierungsenergien $\Delta\epsilon^0$.²⁷ Der Wert $\Delta\epsilon^0$ des *tert*-Butyläthers **1g** ist hier mit aufgeführt, jedoch muss man nach dem PE-Spektrum noch hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen in der *tert*-Butylgruppe hochliegenden C-C-Orbitalen und dem Orbital des einsamen Sauerstoffelektronenpaares berücksichtigen, deren Ausmass zur Zeit noch nicht abgeschätzt werden kann.²⁷

Tabelle 2. Vertikales Ionisationspotential $I(n^0)$ und Destabilisierungsenergie $\Delta\epsilon^0$ in eV des einsamen Sauerstoffelektronenpaares der Alkylmethylhydrochinonäther **1a-c**, **g** und **k** relativ zu CH_3 .

$\text{CH}_3\text{-O-C}_n\text{H}_x\text{-OR}$	$I(n^0)$	$\Delta\epsilon^0$
CH_3	10.24	---
C_2H_5	10.15	0.18
<i>n</i> - C_3H_7	10.13	0.22
<i>n</i> - C_4H_9	10.06	0.36
<i>iso</i> - C_4H_9	10.04	0.40
<i>tert</i> - C_4H_9	9.64	1.20 ^a

^aSiehe Text.

Spektroskopische Daten der Nitroäther **2a-1** und **3a-1**

Im IR-Spektrum (CHCl_3) zeigen die Nitroäther **2** und **3** im Gegensatz zu den unsubstituierten Äthern **1** im Bereich von 1510 bis 1540 cm^{-1} sowie bei 1350 cm^{-1} eine zusätzliche Bande, die man der Nitrogruppe zuordnen muss. Eine strukturelle Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren ist aber an Hand des IR-Spektrums nicht möglich, da signifikante Unterschiede nicht zu beobachten sind. Dagegen zeigen die NMR-Spektren (CDCl_3) ganz charakteristische Merkmale der Methoxyprotonenverschiebung (s. Tabelle 3). Danach wird das Resonanzsignal der Methoxyprotonen nach erfolgter Nitrierung zu niedrigem Feld verschoben, wobei gegenüber dem unsubstituierten Äther **1** eine Verschiebung im *ortho*-Produkt **3** von etwa 0.2 und in *meta*-Produkt **2** von etwa 0.1 τ -Einheiten erfolgt. Für die aromatischen Protonen erhält man in den nicht-nitrierten Äthern **1** ein Singulett, das im

*M. Klessinger (unveröffentlichte Ergebnisse), Münster, sei an dieser Stelle für die Aufnahme und Interpretation der PE-Spektren herzlich gedankt.

tert.-Butyl und Adamantyläther **1g** und **1j** jedoch komplex aufgespalten ist. Im UV-Spektrum (CH₃OH) der Nitroäther **2** und **3** zeigt die Nitrogruppe eine schwache Absorptionsbande bei etwa 358 nm, die bei den *tert.*-Alkyläthern **2g** und **2j** bzw. **3g** und **3j** um etwa 20 nm nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Die Extinktion der Isomeren **3a-l** liegt dabei immer etwas höher als die des Isomeren **2a-l**, was auf eine stärkere mesomere

Wechselwirkung der Nitrogruppe mit dem aromatischen System hinweist. Auffallend ist dieser Extinktionsunterschied bei den *tert.*-Alkylderivaten, wo offenbar infolge sterischer Wechselwirkung zwischen der Alkyl- und der *ortho* ständigen Nitrogruppe die Koplanarität mit dem Aromaten gestört ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 3. NMR-Daten der Methoxyprotonen der Alkylmethylhydrochinonäther **1a-l**, **2a-l** und **3a-l** sowie ihre UV-Daten

	τ -Werte der CH ₃ O-Gruppe			UV-Daten [nm] (ϵ)	
	1	2	3	2	3
a	6.31	6.23	6.12	358 (2410)	358 (2490)
b	6.32	6.22	6.12	359 (2440)	359 (2530)
c	6.31	6.22	6.10	356 (2420)	358 (2500)
d	6.30	6.21	6.11	359 (2530)	359 (2600)
e	6.31	6.22	6.10	359 (2490)	359 (2550)
f	6.30	6.20	6.10	356 (2360)	358 (2490)
g	6.32	6.18	6.08	337 (2270)	341 (2480)
h	6.25	6.20	6.09	355 (2310)	358 (2450)
i	6.28	—	—	—	—
j	6.24	6.19	6.07	337 (2290)	342 (2470)
k	6.31	6.21	6.12	359 (2390)	359 (2460)
l	6.32	6.21	6.11	359 (2390)	359 (2460)

Die IR-Spektren (CHCl₃-Lösung) wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221, die NMR-Spektren (CDCl₃-Lösung, $\tau = 10$ für TMS) mit dem Varian-A-60-Spektrometer und die UV-Spektren (CH₃OH) mit dem Cary-15 Spektrophotometer gemessen. —Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. —Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen. Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Bereitstellung des UV-Spektrophotometers sowie für Sachbeihilfen.

Die Darstellung der Alkylmethylhydrochinonäther **1a-d**, **k** und **l** erfolgte entsprechend der Williamsonschen Äthersynthese nach l. c.⁴. **1e-j** wurden analog der Carbodiimid-Methode von Vowinkel^{19,20} aus *p*-Hydroxyanisol und dem entsprechenden Alkohol synthetisiert.

Nitrierung der Hydrochinonäther 1a-l. 10 mmol des entsprechenden Hydrochinonäthers **1a-l** werden in 15 ml Eisessig gelöst und auf 5–7°C abgekühlt. Dazu wird unter ständigem Rühren im Laufe von 20 min. eine Lösung von

Hydrochinonäther **1g-i**

Anisol	Ausb. %	Sdp./mm (Schmp.)	Summenf. (Mol.-Masse)	Analyse C	Ber. Gef. H
<i>p</i> -Cyclopropylmethoxy 1h	41	(60°)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.1)	74.16 74.11	7.88 7.93
<i>p</i> -Dicyclopropylmethoxy 1i	28	113°/0.1 n_D^{20} : 1.5250	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.1)	77.03 76.98	8.30 8.37
<i>p-tert.</i> -Butyloxy 1g	36	110°/10 n_D^{20} : 1.5021	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ (180.2)	73.33 73.21	8.89 8.90

Nitrohydrochinonäther **2** und **3g, h, j**

Anisol	Schmp. (Sdp./mm)	Summenf. (Mol.-Masse)	Analyse C	H	Ber. Gef. N
4- <i>tert.</i> -Butyloxy-3-nitro- (2g)	(120°/0.1) n_D^{20} : 1.5222	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄ (225.1)	58.61 58.70	6.75 6.69	6.22 6.21
4- <i>tert.</i> -Butyloxy-2-nitro- (3g)	Öl	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄ (225.1)	58.61 58.49	6.75 6.81	6.22 6.35
4-Cyclopropylmethoxy-3-nitro- (2h)	Öl	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ (223.1)	59.17 59.25	5.87 5.82	6.27 6.30
4-Cyclopropylmethoxy-2-nitro- (3h)	52°	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ (223.1)	59.17 59.22	5.87 5.81	6.27 6.25
4-(1-Adamantylloxy)-3-nitro- (2j)	63°	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄ (303.3)	67.26 67.22	6.99 6.89	4.62 4.67
4-(1-Adamantylloxy)-2-nitro (3j)	102–104°	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄ (303.3)	67.26 67.31	6.99 7.05	4.62 4.63

9.5 mmol Salpetersäure (0.7 ml einer 65% Lösung) in 15 ml Essigsäure langsam zugetropft. Man wählt einen schwachen Unterschuss von Salpetersäure, um die Bildung von mehrfach nitrirten Produkten zu unterdrücken. Nach beendeter Zugabe des Nitriergemisches rührt man noch 3 h weiter und setzt dann 100 ml Eiswasser zu. Dabei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das 4 mal mit 30 ml Chloroform extrahiert wird. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über $MgSO_4$ in Vakuum eingeeengt. Die Trennung des zurückgebliebenen Rohproduktes erfolgt auf säulenchromatographischem Wege an Kieselgel im Lösungsmittelsystem Cyclohexan: Diisopropyläther (95:5). Das Verhältnis 2:3 wurde durch Auswiegen der reinen Isomeren 2 und 3 bestimmt. Die Identifizierung der Nitrohydrochinonäther 2 und 3 erfolgte entweder mit auf anderem Wege hergestellten Proben⁴ oder einfacher an Hand ihrer Hydrolyseprodukte zu 2-Nitro-4-methoxy-bzw. 3-Nitro-4-methoxy-phenol wie folgt¹⁶: 200 mg des betreffenden Nitroäthers werden bei Raumtemperatur mit 5 ml konz. Salzsäure und 8 ml Eisessig über Nacht gerührt. Bei den Nitroäthern 2 fällt das 2-Nitro-4-methoxy-phenol in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 80° aus, während bei den Nitroäthern 3 das Isomere 3-Nitro-4-methoxyphenol weitgehend in Lösung bleibt. Hier verdünnt man mit Wasser, neutralisiert mit K_2CO_3 und extrahiert dann mit Äther. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Nitrophenol als gelbe Kristalle vom Schmp. 98–99°.

LITERATUR

- ¹VIII. Mitteil. A. Schüttler, U. Kraatz, H. Wamhoff und F. Korte, *Tetrahedron* **28**, 4871 (1972)
²Aus der Dissertation A. Kraatz, Universität Bonn 1973
³R. Robinson, *J. Indian Chem. Soc.* **38**, 445 (1961)
⁴R. Robinson und J. C. Smith, *J. Chem. Soc.* 392 (1926)
⁵F. Korte und H. Höver, *Tetrahedron* **21**, 1287 (1965)

- ⁷F. Korte, W. Klein und H. D. Schmid, *Tetrahedron Suppl.* **8**, Part I, 93 (1966)
⁸H. Mergard und F. Korte, *Monatsh. Chem.* **98**, 763 (1967)
^{8a}H. Wamhoff, G. Höffer, H. Lander und F. Korte, *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 12 (1969)
⁹S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 68 (1971)
¹⁰V. I. Minkin, O. A. Opsipov und Y. A. Zhadanov "Dipol Moments in Organic Chemistry", Plenum Press NY-London 1970
¹¹H.-D. Scharf, J. Fleischhauer und F. Korte, *Tetrahedron* **26** 2071 (1970); dort weitere Literatur.
¹²N. S. Isaac, *Ibid.* **25**, 3555 (1969)
¹³S. Fliszar, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1068, 7386 (1972)
¹⁴C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, S. 81, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca 1969
¹⁵D. J. Cram, B. Rickborn und G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6412 (1960)
¹⁶L. J. Goldsworthy, *J. Chem. Soc.* 1148 (1936)
¹⁷S. Lawesson und N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4230 (1959)
¹⁸G. Soznozky, E. H. Zaret und M. Konieczny, *J. Org. Chem.* **37**, 2267 (1972)
¹⁹E. Vowinkel, *Chem. Ber.* **99**, 1479 (1966)
²⁰U. Kraatz, *Ibid.* **106**, 3095 (1973)
²¹L. Brandt und R. Verbesselt, *Tetrahedron* **28**, 89 (1972)
²²J. H. Ridd, *Accounts Chem. Res.* **4**, 248 (1971)
²³G. A. Olah, *Ibid.* **4**, 240 (1971)
²⁴P. Rys, P. Skrabal und H. Zollinger, *Angew. Chem.* **84**, 921 (1972)
²⁵J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton und K. Schoofield, *Nitration in Aromatic Reactivity* University Press, Cambridge 1972
²⁶M. K. Eberhardt und G. Chuchain, *J. Org. Chem.* **37**, 3654 (1972)
²⁷M. Klessinger, P. Asmus und U. Kraatz, *Tetrahedron* eingereicht