

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK UND THERMODYNAMIK REVERSIBLER DISSOZIATIONSREAKTIONEN—II¹

CHLORTROPYLIUMCHLORID-CHLORSUBSTITUIERTE 7-CHLORCYCLOHEPTATRIENE: GLEICHGEWICHTE UND HALOGENWANDERUNG

M. FEIGEL und H. KESSLER*

Institut für Organische Chemie der Universität, D-6 Frankfurt/M., Theodor-Stern-Kai 7, Germany

(Received in Germany 17 October 1975; Received in the UK for publication 9 February 1976)

Zusammenfassung—Chlortropyliumchlorid liegt in wenig polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur als Gemisch von 1-, 2- und 3-chlorsubstituiertem 7-Chlorcycloheptatrien vor, deren Austausch bei tiefen Temperaturen im ¹H-NMR-Spektrum eingefroren werden kann. In CD₂Cl₂ verschieben sich die Signale beim Abkühlen nach tiefem Feld, wodurch ein schnelles Gleichgewicht mit ionischem Chlortropyliumchlorid angezeigt wird. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage wird durch Dissoziation über Ionenpaare in freie Ionen interpretiert.

Abstract—Chlortropyliumchlorid is a mixture of covalent 1-, 2- and 3-chlorosubstituted 7-chlorocycloheptatriene in very unpolar solvents (CS₂, toluene, THF). The equilibrium between the isomers can be frozen in the NMR spectra at low temperatures. In CD₂Cl₂ the signals are shifted to low field on lowering the temperature caused by an increasing amount of ionic forms in the rapid equilibrium with the covalent molecules. The temperature dependence of the equilibrium is discussed on the basis of the dissociation through ion pairs into free ions.

EINFÜHRUNG

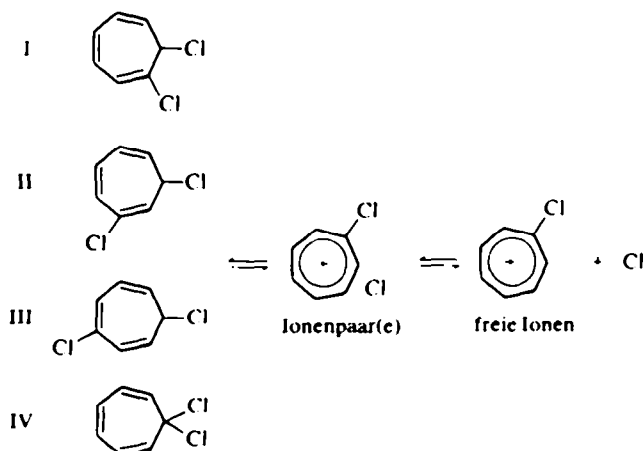
Die Kinetik von Dissoziation und Rekombination entgegengesetzt geladener Ionen in Lösung lässt sich durch NMR-Spektroskopie bestimmen, wenn Ionen und kovalente Verbindung unterschiedliche NMR-Absorptionen liefern, in vergleichbaren Mengen nebeneinander vorliegen und ihre mittlere Lebensdauer im zugänglichen Temperaturbereich zur Verbreiterung und Koaleszenz der Signale führt. Diese Bedingungen sind für Tropyliumrhodanid, -nitrit und -cyanat in Acetonitril/Chloroformgemischen und für Tropyliumazid in SO₂ erfüllt. Über die Kinetik der Rekombination von Tropyliumionen mit anderen Nukleophilen, z.B. Halogen-Anionen, wurden jedoch noch keine NMR-Untersuchungen bekannt. Die unsubstituierten Tropyliumhalogenide sind in wenig polaren Lösungsmitteln, in denen eventuell kovalente 7-Halogen-

cycloheptatriene beobachtet werden könnten, für NMR-Untersuchungen zu wenig löslich,² jedoch liegt Hexaphenyl-tropyliumchlorid in CF₃COOH/CDCl₃ Gemischen sowohl ionisch als auch kovalent vor,³ und die UV-Spektren von 1-Methyl- [7,12]-1,2-dicarbahemioseu-niumbromid lassen sich in Acetonitril durch ein Gleichgewicht zwischen kovalenten Trienen und substituiertem Tropyliumion erklären.⁴ Ebenso scheint das in SO₂ dissoziierte Chlortropyliumchlorid (1) nach Beobachtungen von Föhlich⁵ in Chloroform Anteile an kovalenten Dichlorcycloheptatrienen zu besitzen. Wir haben daher die lösungsmittelabhängige Struktur dieser Verbindung durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

Für Chlortropyliumchlorid sind mehrere isomere Strukturen formulierbar, die durch reversible Prozesse ineinander umgewandelt werden.

Anteile an Norcaradienen sind unwahrscheinlich, da sie bisher bei unverbrückten und nicht annellierten Systemen nur dann beobachtet wurden, wenn π-Acceptoren in 7-

*Eine Ausnahme konnte das unseres Wissens bisher nicht dargestellte Tropyliumfluorid sein.



Stellung die Norcaradienform stabilisieren.⁶ Die Umwandlung der kovalenten Isomeren I-IV ineinander kann über ein ionisches Zwischenprodukt verlaufen, jedoch sind auch sigmatrope Halogenverschiebungen mit geringerer Ladungstrennung im Übergangszustand denkbar. Aus der Abhängigkeit der NMR-Spektren von Lösungsmittel und Temperatur ist es möglich, Lage und Kinetik der Gleichgewichte teilweise zu ermitteln.

ERGEBNISSE

Hochtemperaturspektren

Die Ergebnisse der ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen von Chlortropyliumchlorid sind in verschiedenen Lösungsmitteln bei Temperaturen über 20°C in Tabelle 1 zusammengefasst. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man in allen verwendeten Lösungsmitteln maximal vier Linien (A, B, C und D). Linie B und C sind in CDCl₂/SO₂ 4/1 und in CD₂Cl₂ nicht getrennt. Während B, C und D im off resonance Spektrum zu Dubletts aufgespalten sind, bleibt Linie A ein Singulett.

In CDCl₂/SO₂ 4/1 entsprechen die ¹H- und ¹³C-Verschiebungen des Chlortropyliumchlorids (Tabelle 1, Messung Nr. 1) den Spektren von Chlortropyliumhexachloroantimonat (Tabelle 1, Messung Nr. 8). Das Chlorid liegt in diesem Lösungsmittelgemisch ebenso wie in reinem SO₂; weitgehend ionisch vor.⁷

Da in weniger polaren Lösungsmitteln (CD₃CN bis THF)⁸ ¹³C- und ¹H-Signale im Bereich olefinischer Absorptionen gefunden werden, ist hier ein hoher Anteil an kovalenten Dichlorcycloheptatrienen wahrscheinlich.

Das Vier-Linien-¹³C-Aufspaltungsmuster beweist eine C₂-Symmetrie des Moleküls unter den Messbedingungen. Das alleinige Vorliegen des 7,7-Dichlorcycloheptatrien IV kann jedoch ausgeschlossen



werden: Eine Übersicht über die ¹³C-Verschiebungen von divinylsubstituierten Dichlormethylen-Kohlenstoffen gibt für 13 untersuchte Verbindungen einen Bereich von 81–86 ppm an.⁹ Das entsprechende Signal für C-7 in Okta-

chlorcycloheptatrien liegt bei 86 ppm.¹⁰ Nimmt man an, dass der für gesättigte chlorhaltige Kohlenwasserstoffe bestimmte β-Effekt bei Chlorsubstitution⁹ auch bei Substitution an einer Doppelbindung gilt, sollte das Signal von C-7 in IV noch unter 80 ppm auftreten. Tatsächlich liegt jedoch das im off-resonance-Spektrum als Singulett erscheinende Signal bei 135 ppm (Tabelle 1). Für chloresubstituierte olefinische C-Atome beträgt die typische Resonanzlage 118 bis 143 ppm.⁹ Wir nehmen daher an, dass unter den Messbedingungen Nr. 2–5 ein schnelles Gleichgewicht innerhalb der kovalenten Formen I–III vorliegt. Der Anteil von IV, der das Signal zu hohem Feld verschieben würde, kann daher nur klein sein.

Obwohl aus der geringfügigen Tieffeldverschiebung der NMR-Signale (¹H und ¹³C) beim Übergang von THF zu CD₃CN auf gewisse Anteile an ionischen Formen in CD₃CN geschlossen werden kann, ist hieraus das Verhältnis der Ionen zu den kovalenten Verbindungen nicht bestimmbar, da sowohl die chemischen Verschiebungen der einzelnen kovalenten Isomeren, als auch die relativen Populationen der Isomeren möglicherweise lösungsmittelabhängig sind.

Temperaturabhängigkeit in CD₂Cl₂

In Deuteromethylenchlorid nimmt die Löslichkeit von Chlortropyliumchlorid beim Abkühlen schnell ab, so dass Tieftemperatur-¹³C-Spektren nicht mehr aufgenommen werden können. Das ¹H-NMR-Multiplett verschiebt sich mit fallender Temperatur zunächst nur wenig, von 233 bis 183 K jedoch um ca. 2 ppm nach tiefem Feld, während Auflösung und Breite des Multipletts abnehmen und bei 183 K nur noch ein Singulett (Halbwertsbreite 7.5 Hz) beobachtet wird (Abb. 1).

Der Anteil an Ionen wächst also mit abnehmender Temperatur. Definiert man eine Gleichgewichtskonstante K_{ion} zwischen ionischen und kovalenten Formen gemäss

$$K_{ion} = \frac{[\text{Chlortropylium-Ionen}]}{[I] + [II] + [III] + [IV]} = \frac{S - \delta_x}{\delta_x - S}$$

mit S = Schwerpunkt des ¹H-NMR-Multipletts; δ_x = mittlere Verschiebung der ionischen Formen; δ_x =

Tabelle 1. ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von Chlortropyliumchlorid (1) und -hexachloroantimonat (2) bei 293 K bis 330 K

Substanz	Messung Nr.	Lösungsmittel	¹³ C ^{a)}				¹ H ^{a)}			
			T (K)	A	B	C	D	T (K)	S ^{b)}	Struktur ^{c)}
1	1	CDCl ₂ /SO ₂ 4/1	313	165.9	155.1	153.0	303	9.23	s	
	2	CD ₃ CN	293	135.8	123.2	122.4	112.0	303	6.52	m
	3	CD ₂ Cl ₂	293	135.5	121.1	111.5	303	6.20	m	
	4	CDCl ₂	326	134.1	119.8	119.6	110.6	323	6.16	m
	5	THF	330	134.3	120.4	119.5	110.3 ^{d)}	303	6.03	m
	6	CS ₂					303	6.00	m	
	7	CS ₂ /Toluol-d ₈ 10/1					318	5.92	m	
2	8	SbCl ₆ ⁻ /CD ₃ CN	293	166.3	156.0	155.9	154.0	303	9.17	m

a) δ in ppm von TMS; b) S = Schwerpunkt der ¹H-NMR-Spektren; c) s = Singulett; m = Multiplett, die Spektren bestehen hier aus einem pseudo-Dublett (bei tiefem Feld, 2H) und einem komplexen Multiplett (bei hohem Feld, 4H). Charakteristische Formen findet man in Abb.1 (CD₂Cl₂ 303K) und Abb.3 (CS₂/Toluol-d₈ 10/1, 318K); m = schmales Multiplett, Breite 30 Hz; d) Linie D verbreitert.

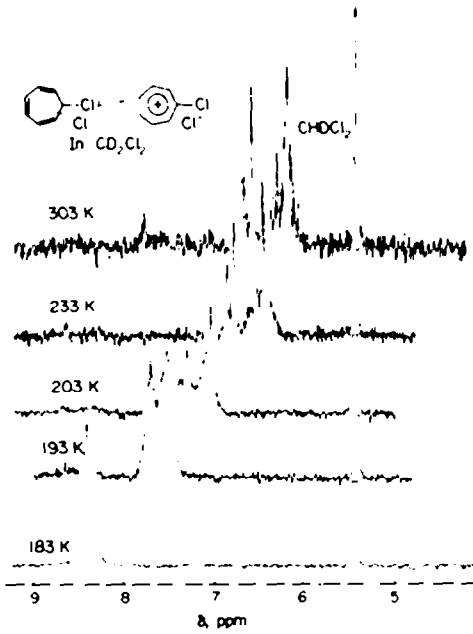


Abb. 1. ¹H-FT-NMR-Spektren einer 2.7×10^{-2} molaren Lösung von Chlortropyliumchlorid in Methylenchlorid-d₂ bei verschiedenen Temperaturen.

mittlere Verschiebung der kovalenten Formen und versucht gemäss

$$\ln K_{\text{eq}} = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

Enthalpie- und Entropiedifferenzen dieses Gleichgewichts zu bestimmen, erhält man die Auftragung der Abb. 2.

Dabei wurde für die Berechnung eine mittlere Verschiebung der kovalenten Formen $\delta_k = 6.03$ ppm angesetzt. Dies entspricht dem in THF beobachteten

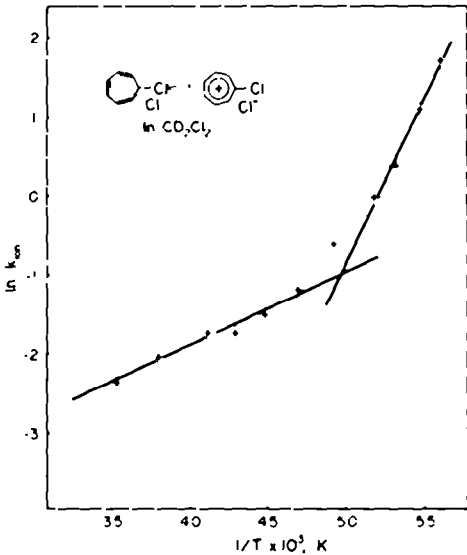


Abb. 2. Van't-Hoff-Auftragung des Dissoziationsgleichgewichtes K_{eq} von Chlortropyliumchlorid (2.7×10^{-2} mol/l) in CD_2Cl_2 .

*Bei ähnlichen Versuchen mit (substituiertem) Tropyliumazid bzw. -rhodanid ergeben sich über einen weiten Temperaturbereich lineare van't Hoff-Auftragungen.¹¹

¹²s bzw. d - Singulett bzw. Dublett im off-resonance-Spektrum.

Wert (Tabelle 1). Weder durch Variation von δ und δ_k (± 0.2 ppm) noch durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen freien Ionen und kovalenter Form lässt sich eine Gerade erhalten.[†] Verschiedene Ursachen für dieses Verhalten sind möglich:

1. Die relativen Anteile der verschiedenen ionischen Formen (Ionenpaare verschiedener Strukturen und freie Ionen) am Gleichgewicht ändern sich mit der Temperatur.

2. Das Verhältnis der kovalenten Isomeren oder deren Konformationsgleichgewicht ändert sich mit der Temperatur.

3. δ und/oder δ_k sind temperaturabhängig.

Versucht man trotz dieser prinzipiellen Schwierigkeiten die Messpunkte durch zwei Geraden anzugleichen (s. Abb. 2), so erhält man $\Delta H = -1.9$ kcal/mol $\Delta S = -11$ e.u. bei hoher Temperatur und $\Delta H = -8.6$ kcal/mol $\Delta S = -45$ e.u. bei tiefer Temperatur. Dem kleineren ΔS -Wert von -11 e.u. wäre dann das Gleichgewicht kovalente Formen/inneres Ionenpaar, dem grösseren ΔS -Wert von -45 e.u. das Gleichgewicht kovalente Formen/solvatisierte freie Ionen und/oder solvensgetrennte Ionenpaare zuzuordnen. Bekanntlich werden Ionen stärker solvatisiert als Moleküle mit geringerer Ladungstrennung. Die Solvationsentropie von Ionen ist daher meist sehr stark negativ,¹² und der ΔS -Wert kann als Anhaltspunkt für das Ausmass der Solvation dienen.

Eine beobachtete Konzentrationsabhängigkeit beweist, dass zumindest eine teilweise Dissoziation in freie (solvatisierte) Ionen stattfindet. Eine quantitative Auswertung war jedoch nicht möglich, weil der Konzentrationsbereich infolge der geringen Löslichkeit bei tiefer Temperatur beschränkt ist, und die Spektren gegenüber Verunreinigung durch Zersetzung der Substanz und nicht vollständig sauber erhältliches, deuteriertes Lösungsmittel sehr empfindlich sind.

Temperaturabhängigkeit in CS_2 , Äther, THF und Toluol- d_6

(a) *Phänomenologisches.* Kühlt man Lösungen von I in CS_2 , Äther, THF und Toluol- d_6 ab, verschiebt sich der ¹H-NMR-Signalschwerpunkt nicht, das Hochtemperaturmultiplett, dessen Feinstruktur in CS_2 (318 K) nicht aufgelöst ist, verbreitert sich und wird bei 173 K durch ein kompliziertes Spektrum zwischen 4.3 und 6.9 ppm ersetzt. Einige Spektren einer CS_2 /Toluol- d_6 -Lösung sind in Abb. 3 wiedergegeben. In Äther und THF beobachtet man ein ähnliches Tieftemperaturspektrum, das jedoch nicht so weit aufgespalten und dessen Signale z.T. nach tiefem Feld verschoben sind. So liegt das auffallende Hochfeldtriplett in Äther bei 5.3 ppm, in CS_2 jedoch bei 4.5 ppm. In reinem Toluol- d_6 ist das Spektrum auch bei 173 K noch durch Austausch etwas verbreitert.

Die Löslichkeit von Chlortropyliumchlorid in THF reicht aus, Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektren aufzunehmen. Bei 183 K beobachtet man ein infolge Austauschverbreiterung schlecht aufgelöstes Spektrum, das Signale im Olefinbereich und mindestens eine Absorption im Bereich gesättigter ¹³C-Resonanzen aufweist: δ (in ppm von TMS)[†] - 137.1 s, 132.3 d, 129.7 d, 125.4 d, 124.3 d, 54.4 d. Zusätzlich zu diesen auffallenden Signalen sind noch einige schwache weniger gut aufgelöste Linien im Olefinbereich zu erkennen. Auch kann die intensive THF-Absorption bei 68 ppm weitere Substanzsignale verdecken. Erwärmt man die Lösung, koaleszieren alle Linien zum bekannten Vier-Linien-Hochtemperaturspektrum (Tabelle 1). Im Tieftemperaturspektrum einer ätherischen Lösung beobachtet man sogar mindes-

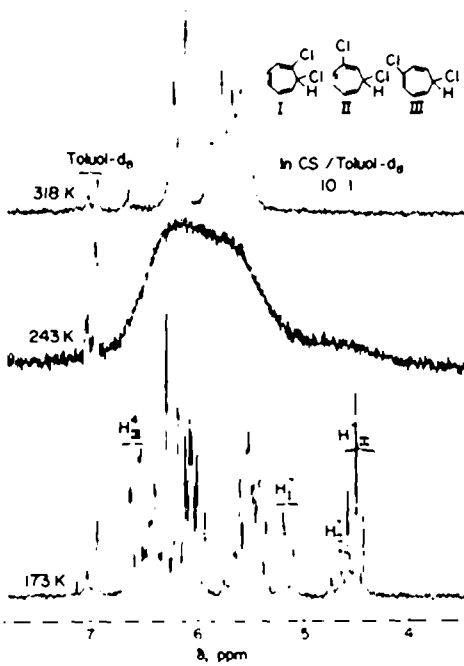


Abb. 3. ^1H -FT-NMR-Spektren von **1** in $\text{CS}_2/\text{Toluol-}d_6$ bei verschiedenen Temperaturen.

tens 9 Signale für olefinische C-Atome im Bereich von 122–137 ppm (bei 193 K).

Es werden also bei tiefer Temperatur in CS_2 , Äther und THF die getrennten Signale der Isomeren I–IV beobachtet, die sich unter Wanderung eines Chlorsubstituenten ineinander umwandeln, so dass bei Temperaturerhöhung ein zeitlich gemitteltes Spektrum auftritt. Da ein Zusatz von CD_2Cl_2 zu den weniger polaren Lösungsmitteln CS_2 , THF und Toluol den Austausch der kovalenten Isomeren erheblich beschleunigt, nehmen wir an, dass die Chlorwanderung über ionische Zwischenstufen verläuft. Wie wir nämlich oben gezeigt haben, übertrifft in CD_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen die Konzentration der sich im schnellen Austausch mit den kovalenten Formen (I–IV) befindenden Chlortropylium-ionen schon erheblich die Konzentration an I–IV.

(b) *Verhältnis der kovalenten Isomeren.* Da im Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum der THF-Lösung von **1** das Signal A (134,3 ppm, Tabelle 1) den Mittelwert von C-7 (IV), C-1 (I), C-2 (II) und C-3 (III) repräsentiert, das Tieftemperaturspektrum jedoch kein Signal mit einer grösseren Verschiebung als 137,1 ppm aufweist, und da die Verschiebung von C-7 (IV) weniger als 80 ppm betragen sollte (s.o.), ist IV in THF mit maximal 5% am Gleichgewicht beteiligt.

Nimmt man für die CS_2 -Lösungen ebenfalls einen vernachlässigbaren Anteil des geminalen Dichlorids IV an und berücksichtigt, dass in den ^1H -NMR-Spektren, wie Entkopplungsexperimente zeigen, alle Nachbarprotonen der beiden Triplets bei 4,5 ppm und des Dubletts bei 5,1 ppm (Abb. 3) im Bereich von 5,3 bis 5,8 ppm zu finden sind, so sollten diese bei relativ hoher Feldstärke liegenden Signale zu H-7 der Formen I (Dublett), II und III (Triplet) gehören. Da in einem Gemisch aus 1-, 2- und 3-Chlorcycloheptatrien H-4 des 3-Isomeren als Doppel-

dublett ($J_{4,3} = 6.0 \text{ Hz}$, $J_{4,2} = 1.1 \text{ Hz}$) mit $\delta = 6.68 \text{ ppm}$ bei tieferem Feld als alle anderen Signale zu erkennen ist,[†] erscheint es sinnvoll, im vorliegenden Dichlorcycloheptatrien-Isomeregemisch das Doppeldublett bei 6,6 ppm dem Proton H-4 im Isomeren III zuzuschreiben. Die relativen Integrationen der H-7-Protonen und der übrigen Bereiche liefern keinen Hinweis auf Anteile an IV. Chlortropyliumchlorid besteht daher in $\text{CS}_2/\text{Toluol}$ 10/1 bei 173 K aus 32 Teilen I, 13 Teilen II und 55 Teilen III. Die Fehler betragen ca. 10%.

DISKUSSION

Chlortropyliumchlorid liegt je nach Polarität des Lösungsmittels als Gemisch der drei isomeren 1,7-; 2,7- und 3,7-Dichlorcycloheptatriene oder in ionischer Form vor. In Lösungsmitteln geringer Polarität (CS_2 , THF, Äther und Toluol) lässt sich das Gleichgewicht der kovalenten Isomeren einfrieren, d.h. die Chlorwanderung ist langsam im Sinne der NMR-Zeit-Skala. Aus der Linienverbreiterung des H-7 Triplets in der Lösung von **1** in $\text{CS}_2/\text{Toluol}$ 10:1 lässt sich eine Barriere von ca. 11 kcal/mol bei 213 K abschätzen. Genauere Aussagen sind wegen der zu komplizierten Spektren nicht möglich.

Reversible Wanderung von Halogenatomen wurden früher in Cyclohexadienen⁷ und 1,3-Dichlorcyclopropen¹⁴ beobachtet. Neuerdings beobachtete Oki *et al.* ein reversibles Gleichgewicht zwischen dem Chlorsubstituenten in axialer und äquatorialer Position von 2-Chlor-1,3-dithian.¹⁵ SO_2 vermag diese Verbindung ebenso wie **1** zu ionisieren. Während im 2-Chlor-1,3-dithian die Halogenwanderung über ionische Formen wahrscheinlich ist, existiert in den Cyclohexadienen und Chlorcyclopropenen die Möglichkeit zu orbitalkontrollierten sigmatropen Verschiebungen. Eine Ionisierung in polaren Lösungsmitteln ist noch nicht unbedingt ein Beweis dafür, dass in unpolaren Solventien keine gezielte Wanderung eintritt. Allerdings sind die in Ref. 7 und 14 untersuchten Verbindungen zur Untersuchung dieser Fragen nicht geeignet, weil nur ein 2-Seiten- bzw. 3-Seiten-Austausch vorliegt, dessen Linienform unabhängig vom Mechanismus ist. Das Problem ist vergleichbar der Unterscheidung von 1,2- und 1,5-Verschiebung, die in Cyclopentadienyl-Verbindungen im Gegensatz zu Cycloheptatrienylverbindungen nicht möglich ist.¹⁶ Gezielte Chlorwanderungen können jedoch in unserer Verbindung nur prinzipiell, aus Gründen der Komplexität der Spektren aber nicht experimentell, gefunden bzw. ausgeschlossen werden. Eine ionische Wanderung des Chlors erscheint uns in Anbetracht der guten Abgangscharakteristika des Chloridions nicht unvernünftig.

Versucht man durch Zusatz polarer Lösungsmittel die ionische Form so zu stabilisieren, dass sie eine ähnliche freie Enthalpie wie die kovalenten Formen besitzt, sinkt die Barriere der Chlorwanderung schnell ab. Schon bei Zusatz von Methylenechlorid beobachtet man bei den tiefsten zugänglichen Temperaturen nur das zeitlich gemittelte Spektrum der verschiedenen kovalenten Isomeren. Es ist daher nicht überraschend, dass in reinem Methylenechlorid, in dem bei tiefen Temperaturen ionische und kovalente Formen nebeneinander in vergleichbaren Mengen vorliegen, der Austausch zwischen Chlortropyliumchlorid und den chlorsubstituierten Cycloheptatrienen schnell im Sinne der NMR-Zeit-Skala ist. Direkt im NMR-Spektrum beobachtbar wird die Dissoziation ionogener Verbindungen, wenn entweder die Stabilität des Kations herabgesetzt wird (Tritylchlorid¹⁷) oder weniger gute Abgangsgruppen in 7-Stellung des Cyclohep-

[†]Die NMR-Spektren der durch Homologisierung synthetisierten und gaschromatographisch getrennten Chlorcycloheptatriene¹¹ wurden von uns früher aufgenommen.

tatriens untersucht werden (Azido-cycloheptatrien, Isothiocyanatocycloheptatrien).¹¹

EXPERIMENTELLER TEIL

(Chlortropylumchlorid wurde nach Föhlich¹ hergestellt und kurz vor der Messung unter Stickstoff aus Methylenchlorid bei tiefer Temperatur umkristallisiert.

Die NMR-Spektren wurden mit dem HX-90 Gerät der Firma Bruker in Verbindung mit einem Nicolet Computer FT-1083 im PFT-Verfahren aufgenommen. Die Auflösung der chemischen Verschiebung in den ¹³C-Spektren betrug ca. 3 Hz ± 0.13 ppm pro Datenpunkt, die digitale Auflösung der ¹H-Spektren ca. 0.25 Hz ± 0.003 ppm. Die Temperatur wurde mit dem Zusatzgerät B-ST 100/700 (Bruker) geregelt.

Der Schwerpunkt S der chemischen Verschiebung der Signalmultiplikets wurde durch Ausschneiden der Spektren und Fällen des Lots auf die an verschiedenen Punkten aufgehängten Spektrenausschnitte bestimmt. Die Genauigkeit der so bestimmten Werte von S beträgt ± 5 Hz. Mit einem Temperaturfehler von ± 2 K ergeben sich die in Abb. 2 gezeichneten Fehlergrenzen.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

LITERATUR

- ¹I. Mitt.: H. Kessler und A. Walter, *Angew. Chem.* **85**, 821 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 773 (1973); siehe auch: H. Kessler, *Chimia* **27**, 444 (1973).
- ²Durch stop-flow Spektrophotometrie wurden die Rekombinationsreaktionen einiger Tropyliumionen mit zugesetzten Nukleophilen (MeO⁻, PhS⁻, HO⁻, N₃⁻) bestimmt. C. D. Ritchie, *Accounts Chem. Res.* **5**, 348 (1972); C. D. Ritchie und H. Fleischauer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3481 (1972); C. D. Ritchie und P. O. I. Virtanen, *Ibid.* **94**, 4963 (1972).
- ³M. A. Battiste, pers. Mitt.; teilweise vorgetragen beim 152nd National Meeting of the American Chemical Society, N.Y., Sept. (1966).
- ⁴K. M. Harmon, A. B. Harmon and B. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5309 (1967); K. M. Harmon, A. B. Harmon, B. C. Thompson, C. L. Spix, T. T. Coburn, D. P. Ryan and T. Y. Susskind, *Inorg. Chem.* **13**, 862 (1974).
- ⁵B. Föhlich, P. Bürgle und D. Krockenberger, *Chem. Ber.* **101**, 2717 (1968).
- ⁶R. Wehner und H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 923 (1975) und dort zitierte Literatur.
- ⁷A. Rieker, N. Zeller und H. Kessler, *Ibid.* **90**, 6566 (1968).
- ⁸Als Maß für die Polarität von Lösungsmitteln können hier E_s-Werte verwendet werden, da die Solvatation des kleinen Chloridanions das Gleichgewicht im wesentlichen bestimmt: C. Reichardt und K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968); T. M. Krygowski und W. R. Fawcett, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2143 (1975).
- ⁹G. E. Hawkes, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39**, 1276 (1974).
- ¹⁰H. Kusuda, R. West und V. N. M. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3627 (1971).
- ¹¹M. Feigel, H. Kessler und A. Walter, unveröffentlicht.
- ¹²M. Swarc, *Ions and Ion-Pairs in Organic Reactions*, Vol. I, Wiley-Interscience, New York (1972).
- ¹³Eu. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, *Liebigs Ann. Chem.* **675**, 63 (1964).
- ¹⁴R. Breslow, R. Ryan und J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 988 (1970).
- ¹⁵K. Arai und M. Oki, *Tetrahedron Letters* 2183 (1975).
- ¹⁶M. Feigel und H. Kessler, unveröffentlicht.
- ¹⁷F. A. Cotton, In "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", (Edited by L. M. Jackman und F. A. Cotton), S. 400, Academic Press, New York (1975).