

Zur gehinderten Rotation an der Carbonamid-Bindung von Kronenether-, Cryptand- und verwandten Systemen – Elektronische und sterische Substituenteneinflüsse

Egon Buhleier, Winfried Wehner und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 20. April 1978

Die gehinderte Rotation um die CO–N-Bindung in einigen cyclischen Cryptandsystemen wird mit derjenigen nichtcyclischer Modellverbindungen mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren verglichen. Die für die offenkettigen Benzo- und Isophthalomorpholide, -piperidide etc. ermittelten ΔG_c^\ddagger -Werte für die Rotationsbarrieren unterscheiden sich nur geringfügig von dem des cyclischen Cryptandsystems **2**. Dagegen erhöhen elektronenziehende Substituenten in *para*-Stellung zur Säureamidgruppierung die Rotationsschwelle im Durchschnitt um ca. 3 kJ/mol (0.7 kcal/mol), während elektronenschiebende Substituenten (schon eine Methylgruppe) sie um 2 kJ/mol (0.5 kcal/mol) erniedrigen. Die höchsten Energiebarrieren findet man für die 2,6-Pyridindicarboxamide **1**, **8a** – **11a**, die durch die besonders stark ausgeprägte Resonanz des Pyridinkerns mit der benachbarten Amidgruppierung erklärt werden. Sterische Effekte sind weitgehend auszuschließen; lediglich bei dem 2-nitro-substituierten Amid **9c** wird ein zusätzlicher sterischer Effekt angenommen.

Hindered Rotation of the Carbonamide Bond in Crown Ethers, Cryptands, and Similar Systems – Electronic and Steric Substituent Effects

The hindered rotation about the CO–N bond in a few cyclic cryptand systems is compared with that found in non-cyclic model compounds by means of ^{13}C NMR spectroscopy at various temperatures. The ΔG_c^\ddagger -values of the rotational barriers calculated for open-chained benzo- and isophthalomorpholides, piperidides, etc. are hardly different from that of the cyclic cryptand system **2**. However, electron-pulling substituents in the *para*-position to the carboxamide group raise the rotational barrier by approx. 3 kJ/mol (0.7 kcal/mol) on the average, while electron-repelling substituents (even methyl group) lower it by approx. 2 kJ/mole (0.5 kcal/mole). The highest energy barriers are revealed by the 2,6-pyridinedicarboxamides **1**, **8a** – **11a** and can be explained by the fact that the pyridino nucleus shows an exceptionally marked resonance with the neighbouring amide groups. Steric effects may be largely excluded; only in the 2-nitro substituted amide **9c** a supplementary steric effect can be taken for granted.

1. Einleitung

^{13}C -Kernresonanzspektroskopische Befunde an bicyclischen Neutralligandsystemen vom Cryptandtyp¹⁾ und deren Komplexen veranlaßten uns, die Energiebarrieren für die Rotation um die Amidbindung²⁾ in diesen und verwandten Systemen genauer zu studieren (**1**, **2**).

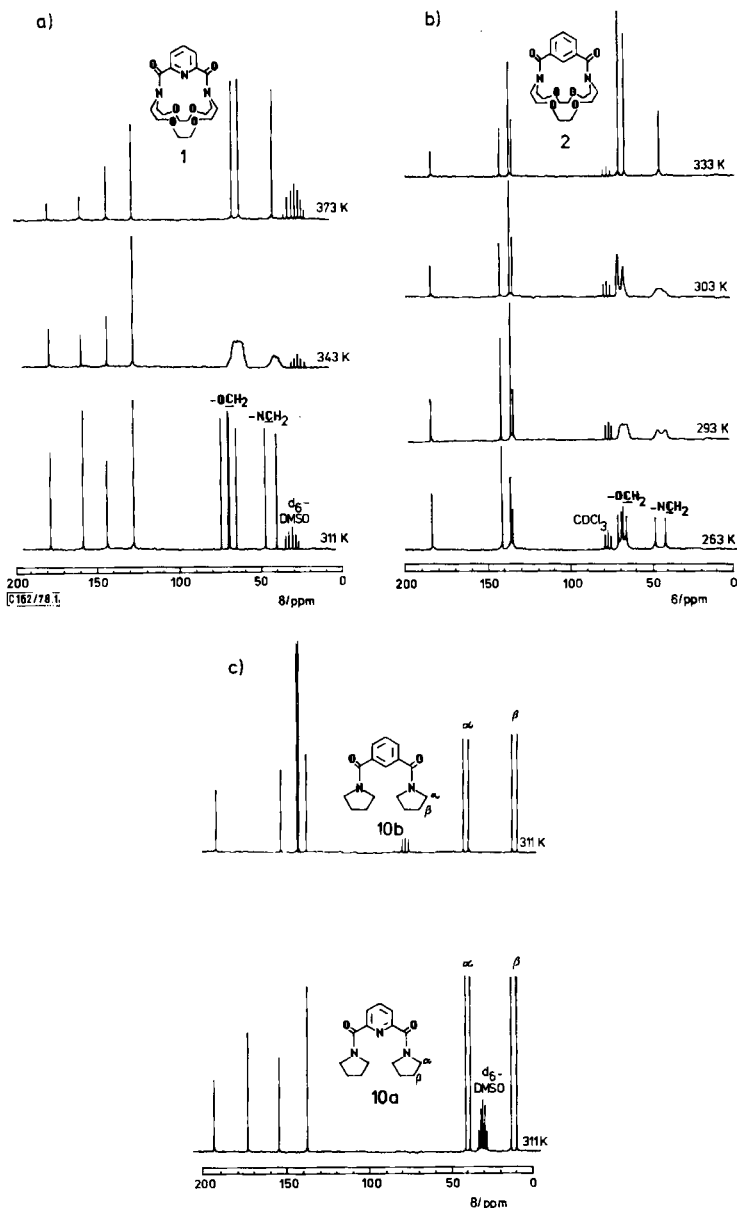
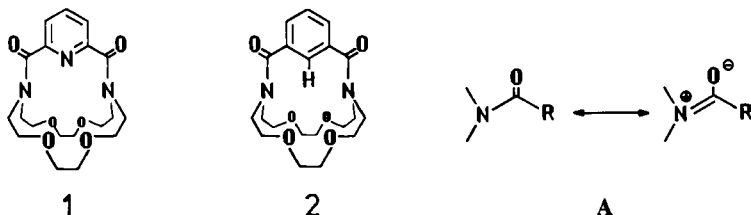


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur sowie von 10a und 10b bei 311 K (20 MHz, CDCl_3 , δ -Werte)

^{13}C -NMR-Spektren von 1 enthalten für die aliphatischen CH_2 -Kohlenstoffatome die doppelte Linienzahl wie für 2. Erklären läßt sich dieser Befund auf der Basis von Rotationseinschränkungen der Amidbindung gemäß der Mesomerie-Formulierung A.



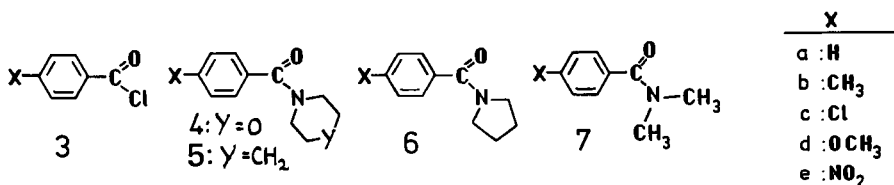
Das Studium der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren der Cryptanden **1** und **2** erwies sich als geeignete Untersuchungsmethode (Abb. 1).

Die Signalform der dem Stickstoff benachbarten C-Atome wandelt sich dabei vom scharfen Dublett über verschiedene Verbreiterungsstufen zum scharfen Singulett. Als Koaleszenztemperatur für **2** wurde 303 K bestimmt, der Linienabstand beträgt bei 263 K 109.3 Hz; daraus ergibt sich für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger}_r des Rotationsvorganges um die C–N-Amidbindung ein Wert von 60.2 kJ/mol (14.4 kcal/mol), nahezu übereinstimmend mit dem für 1,3-Bis(morpholinocarbonyl)benzol (**8b**), der offenkettigen Vergleichsverbindung, analog bestimmten Wert. Die Verbrückung zeigt sich hier ohne Einfluß auf die Rotation der Säureamid-Bindung.

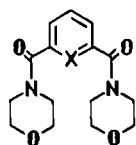
Die dem Sauerstoff benachbarten C-Atome von **1** erscheinen bei tieferen Temperaturen als vier getrennte Signale. Mit steigender Meßtemperatur (298 K) wird zunehmende Verbreiterung, und schließlich werden bei 373 K zwei getrennte Signale beobachtet. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit Beobachtungen an offenkettigen Piperididen und Pyrrolididen. Auch dort wirkt sich die mehr oder weniger ausgeprägte Starrheit der Amidbindung auf die Kohlenstoffatome in β -Stellung aus. Ob elektronische oder sterische Effekte³⁾ in den Bicyclen **1** und **2** bevorzugt sind, sollte die nachfolgende Untersuchung unter Einbeziehung offenkettiger Vergleichssubstanzen entscheiden helfen.

2. Darstellung von Vergleichssubstanzen

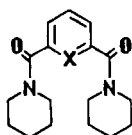
Durch Umsetzung der substituierten Carbonsäurechloride **3** mit den entsprechenden Aminen wurden die Vergleichssubstanzen **4–7** erhalten.



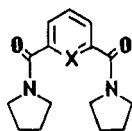
Um einen direkten Vergleich zwischen offenkettigen und bicyclischen Substanzen ziehen zu können, wurden auch die bifunktionellen Säureamide **8–12** ausgehend von denselben Dicarbonsäuredichloriden dargestellt.



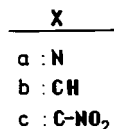
8



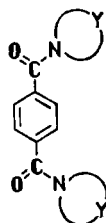
9



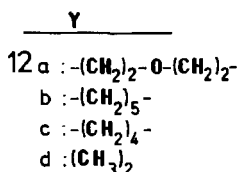
10



11 a: X = N
b: X = CH



12



3. ¹³C-NMR-Befunde und ihre Interpretation

Bei der Meßtemperatur von 311 K erhält man für die dem Amidstickstoff benachbarten ¹³C-Atome im Morpholinring von **8b** ein verbreitertes Singulett. Bei Erwärmen der Probe löst sich dieses Signal in ein scharfes Singulett um; beim Abkühlen wird es immer flacher, um bei entsprechend tiefen Temperaturen (273 K) als Dublett ($\Delta\nu = 132$ Hz) wieder zu erscheinen.

Im Unterschied hierzu erhält man für **8a** bei 311 K für die analogen C-Atome zwei scharf getrennte Signale (ΔG_c^+ -Werte vgl. Tab. 1). Daraus kann geschlossen werden, daß die Rotation um die Amid-C-N-Bindung stärker gehindert ist als bei **8b**.

Eine Entscheidungshilfe, ob es sich hierbei um den sterischen Effekt des benachbarten freien Elektronenpaares am Pyridinstickstoffatom oder um den elektronischen Effekt des benachbarten elektronenziehenden Pyridinrings handelt, vermag eine Gegenüberstellung der Spektren von Vergleichsverbindungen zu liefern.

Die Signalform der betrachteten C-Atome in den jeweils bei 311 K aufgenommenen Spektren läßt erkennen, daß je nach Art des Substituenten in 4-Stellung am Aromaten eine Aufspaltung bei elektronenziehenden Substituenten bzw. ein scharfes Signal bei elektronenschiebenden Substituenten vorhanden ist.

Elektronische Effekte üben also Einfluß auf die Rotation der Amidbindung aus, der durch Temperaturerhöhung bzw. Temperaturniedrigung kompensiert werden kann. Ein Vergleich mit den *N,N*-Dimethyl- bzw. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-substituierten Säureamiden (**7**, **11**, **12d**) erhärtet diesen Befund.

Eine Besonderheit bieten die Piperidide⁴⁾ **5**, **9** und **12b**. Bei tiefen Temperaturen findet man für die β -C-Atome zusätzlich Verbreiterung und Aufspaltung. Das Einfrieren der Beweglichkeiten des aliphatischen Rings ist gekoppelt mit der konformativen Fixierung der Amidbindung; der elektronische Effekt verschiedener Aromatensubstituenten wird wie in den Morpholinderivaten gefunden.

Bedingt durch Ringspannungseffekte bei den Pyrrolidinderivaten⁴⁾ sind Rotationsbarrieren-Vergleiche mit flexiblen Systemen (Morpholin, Piperidin und Dimethylamin)

schwierig. Schon bei Raumtemperatur erhält man für jede Vergleichsverbindung aufgespaltene Signale für die α - und β -C-Atome.

Zur Illustration dieses Effektes seien die ^{13}C -NMR-Spektren von 2,6-Bis(pyrrolidinocarbonyl)pyridin (**10a**) und 1,3-Bis(pyrrolidinocarbonyl)benzol (**10b**) wiedergegeben (Abb. 1).

Um die bisherigen Beobachtungen an bicyclischen Säureamiden ebenso wie an offenkettigen Vergleichssubstanzen quantitativ auswerten und vergleichen zu können, wurden die temperaturabhängigen Spektren der im vorhergehenden Kapitel aufgeführten Substanzen gemessen und die ΔG_c^\ddagger -Werte für den Rotationsvorgang berechnet^{3, 5, 6)}.

Tab. 1. Koaleszenztemperaturen T_c und freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger für die OC–N-Bindungsrotation

Nr.	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [K]	ΔG_c^\ddagger [kJ/mol] (kcal/mol)
1	68	343	70.0 (16.7)
2	109	303	60.2 (14.4)
4a	114.4	300	59.6 (14.2)
4b	128.2	298	58.9 (14.0)
4e	111.6	316	62.8 (15.0)
5a	114.4	309	61.4 (14.7)
5b	129.6	299	59.2 (14.1)
5e	125.2	323	64.1 (15.3)
6b	78.4	315	63.7 (15.2)
6e	60.8	354	72.7 (17.4)
7a	98.9	319	64.0 (15.3)
7b	98.8	311	62.2 (14.9)
8a	114.3	341	68.1 (16.3)
8b	131.8	303	59.9 (14.3)
9a	116.5	341	68.1 (16.3)
9b	136.2	315	62.2 (14.9)
10a	52.6	368	76.2 (18.2)
10b	74.7	330	67.0 (16.0)
11a	79.8	361	73.4 (17.5)
11b	86.4	318	65.1 (15.3)
12a	128.9	314	62.2 (14.9)
12b	118.4	313	62.2 (14.9)
12c	66.4	332	67.8 (16.2)
12d	86.9	318	64.0 (15.3)

Wie erwartet, liegen die ΔG_c^\ddagger -Werte von nicht kernsubstituierten Benzoesäure- und Isophthalsäurederivaten in der gleichen Größenordnung. Elektronenziehende Substituenten in *para*-Stellung zur Säureamidgruppierung erhöhen die Rotationsschwelle im Durchschnitt um 2.8 kJ/mol (0.7 kcal/mol), während elektronenschiebende Substituenten (bereits eine Methylgruppe) sie um 2 kJ/mol (0.5 kcal/mol) erniedrigen. Um rund 4 kJ/mol (1 kcal/mol) höher liegen die Energiebarrieren der 2,6-Pyridindicarboxamide **8a**–**11a**. Diese unerwartete Erhöhung dürfte durch die besonders stark ausgeprägte Resonanz des Pyridinkerns mit der benachbarten Amidgruppierung bedingt sein⁷⁾. Sterische Effekte sind durch den Vergleich von Isophthalsäure- mit Terephthalsäurederivaten weitgehend auszuschließen.

Ein weiterer Hinweis wird durch die freie Enthalpie des 2-Nitro-1,3-bis(piperidino-carbonyl)benzols (**9c**) für diese Isomerisierung gegeben. Mit 62.7 kJ/mol (17.1 kcal/mol) ($T_c = 358 \text{ K}/\Delta v = 113.3 \text{ Hz}$) ist sie um rund 4 kJ/mol (1 kcal/mol) höher als bei der entsprechenden Pyridinverbindung. Dabei handelt es sich um einen weitgehend sterischen Effekt, wie Kalottenmodellbetrachtungen nahelegen.

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR-Spektren: Geräte Bruker WP 80 und WH 90⁵⁾.

Carbonsäurechloride wurden mit Phosphorpentachlorid¹⁾ in Chloroform dargestellt und in der Regel destillativ gereinigt.

Carbonsäure-pyrrolidide, -piperidide und -morpholide: 10 mmol des jeweiligen Carbonsäurechlorids bzw. -dichlorids in 50 ml absol. Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren synchron mit 20 bzw. 40 mmol des entsprechenden Amins zu 100 ml absol. Benzol getropft. Das betreffende Ammoniumchlorid scheidet sich als voluminöser Niederschlag ab. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ^1H -NMR-spektroskopisch reines Produkt. Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation bzw. Kugelrohrdestillation. Ausbeuten und physikalische Daten in Tab. 2.

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der synthetisierten Verbindungen

Name ^{a)}	Ausb. [%]	Schmp. [°C] ^{b)} Sdp. [°C]/Torr	Summenformel (Molmasse)	M [®] (MS)	Analyse		
					C	H	N
Benzomorpholid (4a)	72	74 – 75	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (191.2)	191	Ber. ⁸⁾ Gef.		
4-Methylbenzo- morpholid (4b)	61	190/0.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (205.2)	205	Ber. 70.22 7.37 6.82 Gef. 70.02 7.30 6.38		
4-Chlorbenzo- morpholid (4c)	79	74	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (225.6)	225	Ber. 58.54 5.36 6.21 Gef. 58.62 5.36 6.32		
4-Methoxybenzo- morpholid (4d)	59	225/0.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221.2)	221	Ber. 65.14 6.83 6.33 Gef. 64.67 6.90 6.60		
4-Nitrobenzo- morpholid (4e)	89	105	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (236.2)	236	Ber. 55.93 5.12 11.86 Gef. 56.21 5.09 12.06		
Benzopiperidid (5a)	74	48	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ (189.2)	189	Ber. ⁹⁾ Gef.		
4-Methylbenzo- piperidid (5b)	67	200/0.1	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$ (203.2)	203	Ber. 76.81 8.43 6.89 Gef. 76.87 8.33 6.88		
4-Chlorbenzo- piperidid (5c)	83	69	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (223.6)	223	Ber. 64.44 6.31 6.26 Gef. 65.06 6.32 6.52		
4-Methoxybenzo- piperidid (5d)	55	200/0.1	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (219.2)	219	Ber. 71.21 7.81 6.39 Gef. 70.96 7.79 5.99		
4-Nitrobenzo- piperidid (5e)	77	120	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (234.2)	234	Ber. ¹⁰⁾ Gef.		
Benzopyrrolidid (6a)	91	Öl	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ (175.2)	175	Ber. ¹¹⁾ Gef.		
4-Methylbenzo- pyrrolidid (6b)	82	78	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ (189.2)	189	Ber. 76.16 7.99 7.40 Gef. 76.00 7.97 7.40		
4-Chlorbenzo- pyrrolidid (6c)	85	74	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}$ (209.6)	209	Ber. 63.01 5.77 6.68 Gef. 63.13 5.77 6.70		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name ^{a)}	Ausb. [%]	Schmp. [°C] ^{b)} Sdp. [°C]/Torr	Summenformel (Molmasse)	M ⁺ (MS)	Analyse		
					C	H	N
4-Methoxybenzo- pyrrolidid (6d)	79	65	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ (205.2)	205	Ber. — — 6.82 Gef. — — 6.49		
4-Nitrobenzo- pyrrolidid (6e)	81	94	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₃ (220.2)	220	Ber. 59.99 5.49 12.72 Gef. 59.95 5.50 12.77		
<i>N,N</i> -Dimethyl- benzamid (7a)	93	41–42	C ₉ H ₁₁ NO (149.2)	149	Ber. ¹²⁾ Gef.		
4, <i>N,N</i> -Trimethyl- benzamid (7b)	69	200/0.1	C ₁₀ H ₁₃ NO (163.2)	163	Ber. 73.59 8.03 8.58 Gef. 73.31 8.01 8.54		
4-Chlor- <i>N,N</i> -dime- thylbenzamid (7c)	86	fl.	C ₉ H ₁₀ ClNO (203.6)	203	Ber. ¹³⁾ Gef.		
4-Methoxy- <i>N,N</i> -di- methylbenzamid (7e)	73	fl.	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ (179.2)	179	Ber. ¹⁴⁾ Gef.		
2,6-Pyridindicarb- oxmorpholid (8a)	69	126	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄ (305.3)	305	Ber. 59.01 6.27 13.76 Gef. 59.32 6.27 13.75		
Isophthalo- dimorpholid (8b)	57	250/0.1	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ (304.3)	304	Ber. 63.14 6.62 9.20 Gef. 63.35 6.66 9.25		
2-Nitroisophthalo- dimorpholid (8c)	81	198	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₆ (349.3)	349	Ber. 55.01 5.48 12.02 Gef. 54.82 5.40 12.15		
2,6-Pyridindicarb- oxpiperidid (9a)	89	145	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂ (301.3)	301	Ber. 67.75 7.69 13.94 Gef. 67.47 7.75 13.72		
Isophthalo- dipiperidid (9b)	66	250/0.1	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ (300.3)	300	Ber. 71.97 7.40 9.33 Gef. 71.68 7.89 9.01		
2-Nitroisophthalo- dipiperidid (9c)	84	162	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₄ (345.3)	345	Ber. 62.59 6.71 12.17 Gef. 62.42 6.78 12.01		
2,6-Pyridindicarb- oxpyrrolidid (10a)	91	122	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ (275.3)	273	Ber. 65.91 7.01 15.37 Gef. 65.97 7.01 15.41		
Isophthalo- dipyrrolidid (10b)	95	127	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ (272.3)	272	Ber. 70.56 7.40 10.29 Gef. 70.54 7.46 10.23		
2-Nitroisophthalo- dipyrrolidid (10c)	91	187	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ (317.3)	317	Ber. 60.56 6.03 13.24 Gef. 60.39 6.09 13.35		
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrame- thyl-2,6-pyridin- dicarboxamid (11a)	77	82	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ (221.3)	221	Ber. ¹⁵⁾ Gef.		
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrame- thylisophthal- amid (11b)	79	125	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ (220.3)	220	Ber. 65.43 7.32 12.72 Gef. 65.60 7.33 12.84		
Terephthalo- dimorpholid (12a)	79	232–233	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ (304.4)	304	Ber. 63.14 6.62 9.20 Gef. 63.16 6.58 9.06		
Terephthalo- dipiperidid (12b)	75	209	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ (300.4)	300	Ber. 71.97 8.05 9.33 Gef. 72.26 8.07 9.29		
Terephthalo- dipyrrolidid (12c)	82	213–214	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ (272.4)	272	Ber. 70.56 7.40 10.29 Gef. 70.39 7.39 10.18		
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrame- thylterephthal- amid (12d)	87	201	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ (220.3)	220	Ber. 65.43 7.32 12.72 Gef. 65.69 7.34 12.79		

^{a)} Die Verbindungen **1** und **2** wurden nach den in Lit.^{1,16)} angegebenen Vorschriften dargestellt.^{b)} Solvens zur Umkristallisation für alle Feststoffe: Diethylether; Destillation der Öle durch Kugelmrohrdestillation.

N,N-Dimethylcarboxamide und *N,N,N',N'*-Tetramethyldicarboxamide: 0.82 g (10 mmol) Dimethylammoniumchlorid werden in halbkonz. Natriumhydroxidlösung vorgelegt. Unter Rühren wird die äquivalente Menge des Carbonsäurechlorids bzw. -dichlorids zugegeben. Die eisgekühlte alkalische Lösung extrahiert man mit 4×50 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende Produkt wird umkristallisiert bzw. durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 2.

Literatur

- ¹⁾ E. Buhleier, W. Wehner und F. Vögtle, Chem. Ber. **112**, 546 (1979), vorstehend.
- ²⁾ ^{2a)} Übersicht: W. E. Stewart und T. Siddall, Chem. Rev. **70**, 517 (1970). — ^{2b)} K. Spaargaren, P. K. Korver, P. J. van der Haak und Th. J. De Boer, Org. Magn. Reson. **3**, 605 (1971); **3**, 615 (1971). — ^{2c)} J. A. Lepoivre, R. A. Dommissie und F. C. Alderweireldt, ebenda **7**, 422 (1975). — ^{2d)} G. C. Levy und G. L. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4897 (1972).
- ³⁾ ^{3a)} Übersicht: H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970). — ^{3b)} Vgl. H. A. Staab und D. Lauer, Tetrahedron Lett. **1966**, 4593; Chem. Ber. **101**, 864 (1968). — ^{3c)} Vgl. A. Mannschreck, Angew. Chem. **77**, 1032 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 985 (1965).
- ⁴⁾ ^{4a)} ¹H-NMR-Untersuchungen verschiedener Piperidide bzw. Pyrrolidide: D. M. Lynch und W. Cole, J. Org. Chem. **31**, 3337 (1966). — ^{4b)} T. Nagakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1006 (1966).
- ⁵⁾ Zur Fehlerabschätzung bei der Temperaturvariation vgl. G. Binsch in L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 45, Academic Press, New York 1975.
- ⁶⁾ M. D. Wunderlich, L. K. Leung, J. A. Sandberg, K. D. Meyer und C. H. Yoder, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1500 (1978).
- ⁷⁾ F. G. Ridell und D. A. R. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 587.
- ⁸⁾ L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **301**, 7 (1898).
- ⁹⁾ C. Schotten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2545 (1884).
- ¹⁰⁾ A. P. N. Franchimont, C. van Rijn und J. Friedman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **19**, 56 (1900).
- ¹¹⁾ J. v. Braun und E. Beschke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4122 (1906).
- ¹²⁾ F. Hallmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 846 (1876).
- ¹³⁾ M. P. J. Montagne, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **26**, 271 (1907).
- ¹⁴⁾ H. Staudinger und N. Kon, Liebigs Ann. Chem. **384**, 117 (1911).
- ¹⁵⁾ E. Profft, F. Schneider und H. Beyer, J. Prakt. Chem. [4] **2**, 147 (1955).
- ¹⁶⁾ B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4683 (1977).

[162/78]