

Nachweis von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen

Ingrid Mergelsberg, Heinz Langhals und Christoph Rüchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 28. April 1982

Bei der Thermolyse von *N*-(4-Homocubyl)-*N*-nitrosoacetamid (9) und bei der Solvolyse von 4-Homocubylbromid (5) in Hexafluor-2-propanol entsteht 4-(Hexafluorisopropoxy)homocubane (6) als Hauptprodukt. Dies beweist das Auftreten von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als Zwischenstufen beider Reaktionen. Die Solvolysegeschwindigkeit von 4-Homocubylbromid bei 120 °C in Hexafluor-2-propanol ($k_1^{120^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ist wesentlich höher als die von 1-Norbornylbromid, dessen Solvolyse unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar ist. Da die Ionisation von 4-Homocubylbromid nach Kraftfeldrechnungen mit $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Ansteigen an Spannungsenthalpie verbunden ist, wird für das 4-Homocubyl-Carbenium-Ion eine nichtklassische Stabilisierung angenommen.

Evidence for 4-Homocubyl Carbenium Ions as Reactive Intermediates





4-(Hexafluorisopropoxy)homocubane (6) is the main product of the thermolysis reaction of *N*-(4-homocubyl)-*N*-nitrosoacetamide (9) and of the solvolysis reaction of 4-homocubyl bromide (5) in hexafluoro-2-propanol. This is experimental evidence for 4-homocubyl carbenium ions as intermediates in both reactions. The solvolysis rate of 4-homocubyl bromide at 120 °C in the same solvent ($k_1^{120^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) by far exceeds that of 1-norbornyl bromide which does not react at a detectable rate under these conditions. According to force field calculations the strain enthalpy is increasing by as much as $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in the ionisation of 4-homocubyl bromide. Therefore nonclassical stabilization of the 4-homocubyl carbenium ion is postulated.

Seit Bartlett und Knox¹⁾ in einer klassischen Arbeit auf die geringe Reaktivität von Triptycyl- und Apocamphyl-Brückenkopfestern bei nucleophilen Substitutionsreaktionen hingewiesen haben, spielt das Kriterium der Brückenkopfreaktivität für das Studium von Reaktionsmechanismen eine beachtliche Rolle^{2–4)}. Insbesondere v. R. Schleyer zeigte in einer Reihe grundlegender Arbeiten, daß die S_N1 -Reaktivität ($\log k$) von Brückenkopfestern bei der Solvolyse invers mit dem Ansteigen der Spannungsenthalpie im Zuge der Ionisation korreliert^{5,6)}. Die Änderung der Spannungsenthalpie wurde dabei durch molekülmechanische Berechnung der Spannungsenthalpie des zugrundeliegenden polycyclischen Kohlenwasserstoffs RH und des davon abgeleiteten Brückenkopfcarbenium-Ions R^+ bestimmt⁵⁾:

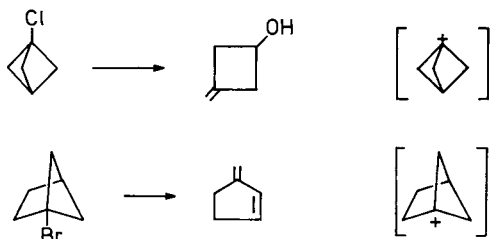
$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{ionisation}} = H_{\text{sp}}^{\text{RH}} - H_{\text{sp}}^{\text{R}^+}$$

Von dieser Korrelation gibt es allerdings Ausnahmen⁷⁾ (s. z. B. Tab. 1).

Tab. 1⁷⁾. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Ionisation einiger polycyclischer Brückenkopfeater

				$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-X}$
$k \equiv 1$	10^{-7}	10^{-14}	10^{-7}	≈ 1

Die Brückenkopfeater des Bicyclo[1.1.1]pentyl- und Bicyclo[2.1.1]hexyl-Gerüsts ionisieren viel schneller als aufgrund der Änderung der Spannungsenthalpie erwartet werden dürfte^{2,7)}. Diese Solvolysen sind allerdings von Ringöffnung begleitet⁷⁾:

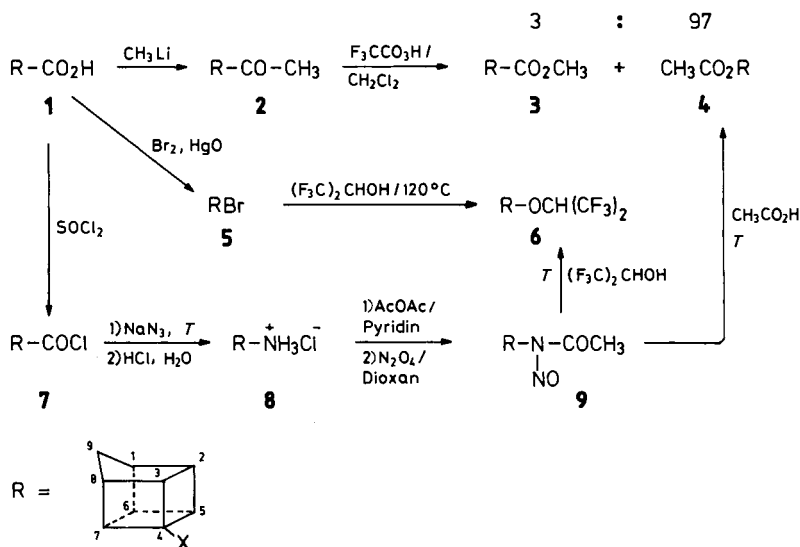


Falls Ionisation und Ringöffnung synchron eintreten, könnte die damit verbundene Verringerung der Ringspannung einen beschleunigenden Einfluß auf die Ionisation haben. Es könnte andererseits aber sein, daß bei der Ionisation die normalen Brückenkopfcarbenium-Ionen, das Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-Carbenium-Ion und das Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl-Carbenium-Ion, entstehen, diese aber als Cyclobutyl-Carbenium-Ionen von der viel diskutierten nichtklassischen Cyclobutyl-Cyclopropylcarbinyl-Stabilisierung profitieren⁷⁾. Im Bicyclo[1.1.1]pentyl-System sind drei Cyclobutanringe miteinander verknüpft, im Bicyclo[2.1.1]hexyl-System ein Cyclobutanring mit zwei Cyclopentanringen.

In diesem Zusammenhang schien uns das Studium der Solvolyse von Cubyl- oder Homocubyl-Brückenkopfeatern von Interesse, weil das Carbeniumzentrum in diesen Beispielen sogar von drei Cyclobutylresten flankiert wäre. Andererseits beträgt der Unterschied an Spannungsenthalpie zwischen dem 4-Homocubyl-Kation und Homocuban nach Kraftfeldrechnungen den extremen Wert von $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Einen Hinweis darauf, daß man dennoch mit einer vergleichsweise hohen Brückenkopfreaktivität rechnen kann, lieferte das Studium der Wanderungstendenzen polycyclischer Brückenkopfeate bei der Beckmann-Umlagerung⁸⁾. Obwohl aus den Substituenteneffekten auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Beckmann-Umlagerung⁹⁾ abgeleitet werden kann, daß die wandernde Gruppe im Übergangszustand eine relativ hohe positive Partialladung trägt, wurde gefunden⁸⁾, daß die Wanderungstendenz von Cubyl- und 4-Homocubylrest 2.1 bzw. 3.2 mal höher ist als die des *tert*-Butylrestes. Der 1-Norbornylrest andererseits besitzt die relative Reaktivität 0.08. Im gleichen Sinne fanden wir bei der Baeyer-Villiger-Oxidation von 4-Homocubylmethylketon (2) mit Trifluorperessigsäure in 55proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden Ester 4 und 3 im Verhältnis 97:3 (Schema 1).

Schema 1. Reaktionen an der Brückenkopfposition 4 von Homocuban
(Pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan)



Der 4-Homocubylrest ist demnach eine bei weitem besser wandernde Gruppe als der Methylrest.

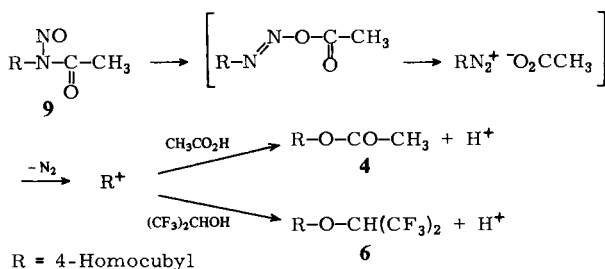
Leider gelang es trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht, durch Verseifen oder LiAlH_4 -Reduktion von 4-Homocubylacetat (4) 4-Homocubanol zu isolieren und daraus einen für das Studium der Solvolyse geeigneten Sulfonsäureester herzustellen. Die Empfindlichkeit dieses Alkohols gegen Säuren und Basen ist offenbar noch höher, als es für 1-Brom-4-homocubanol festgestellt worden war^{10,11}). Die Zerfallsreaktion des Alkohols wurde von uns nicht eingehend studiert. Bei längerem Behandeln mit KOH in Ethanol ließ sich als Hauptprodukt Benzoesäure isolieren.

Für das Studium der Solvolysereaktion kam deshalb nur 4-Bromhomocuban (5) in Frage, das sich aus der Carbonsäure durch Hunsdiecker-Reaktion mit Brom und Quecksilberoxid in CCl_4 darstellen ließ¹²). Zum Vergleich mit der Solvolysereaktion sollte das 4-Homocubyl-Carbenium-Ion auch durch Desaminierung des 4-Homocubylamin-hydrochlorids (8)^{12a}) erzeugt werden. Um dabei ein wäßriges Medium zu vermeiden – das Desaminierungsprodukt wäre wieder 4-Homocubanol gewesen –, wurde dabei die Variante des thermischen Zerfalls von *N*-(4-Homocubyl)-*N*-nitrosoacetamid (9) eingeschlagen¹³). Die Synthesen der genannten Ausgangsverbindungen und deren Umsetzungen sind in Schema 1 aufgeführt.

Der erste Nachweis von 4-Homocubyl-Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen gelang beim thermischen Zerfall des Nitrosoacetamids 9 in Eisessig/Acetanhydrid. Dabei bildeten sich 95% 4-Homocubylacetat (4), das mit dem aus der Baeyer-Villiger-Oxidation erhaltenen identisch war. Ganz entsprechend erhielt man beim Zerfall von 9 in Hexafluor-2-propanol den 4-Homocubyl-hexafluorisopropyl-ether (6) mit 66% Aus-

beute, der zweifellos als Abfangprodukt des 4-Homocubyl-Carbenium-Ions zu verstehen ist¹³⁾. Die Struktur wurde durch GC-MS-Analyse sowie durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt.

Schema 2



Die ersten Versuche zur Solvolyse von 4-Bromhomocuban (**5**) verliefen wenig erfolgreich. Nach 14tägigem Erhitzen des Bromids in Eisessig ($E_T(30) = 51.2$)¹⁴⁾ auf 130°C war kein Umsatz festzustellen. In dem polareren Solvens 40% Ethanol/60% Wasser ($E_T(30) = 56.5$)^{14a)} stellte man nach 15 Tagen 60% Umsatz des Bromids fest, und es entstanden 51% eines einheitlichen Reaktionsproduktes (GC) ungeklärter Struktur. Erst in dem äußerst polaren und wenig nucleophilen Solvens Hexafluor-2-propanol¹⁵⁾ ($E_T(30) = 69.3$)^{14b)} fand die Solvolyse mit gut meßbarer Geschwindigkeit statt. Als einziges Solvolyseprodukt entstand 4-Homocubyl-hexafluorisopropyl-ether (**6**), dessen Struktur durch seine Identität (GC-MS) mit dem aus der Desaminierungsreaktion erhaltenen Ether gesichert ist. Aus der gaschromatographischen Verfolgung des Verschwindens von **5** in Hexafluor-2-propanol bei 120°C ließ sich eine Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. In einem Parallelversuch wurde gezeigt, daß unter diesen Bedingungen 1-Bromnorbornan keine nachweisbare Reaktion eingeht. Bemerkenswert ist an diesem Ergebnis nicht nur die Feststellung, daß 4-Bromhomocuban (**5**) offenbar wesentlich schneller ionisiert als 1-Bromnorbornan, sondern insbesondere die Tatsache, daß das Solvolyseprodukt **6** noch Homocubylstruktur besitzt. Die Ionisation ist demnach nicht mit Ringöffnung und damit verbundenem Nachlassen von Ringspannung verbunden. Für die im Vergleich zur Änderung der Spannungsenthalpie ΔH_{sp} bei der Ionisation unerwartet rasch verlaufende Solvolyse von **5** wird daher eine nichtklassische Nachbargruppenbeteiligung im Sinne der Cyclobutyl-Cyclopropyl-carbinyl-Stabilisierung⁷⁾ als Erklärung vorgeschlagen.

Herrn Dr. J. Wörth danken wir für die Ausführung der GC-MS-Kopplungsexperimente und Herrn Dr. H.-D. Beckhaus für die Kraftfeldrechnungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die verwendeten analytischen Geräte sind in Lit.¹⁶⁾ aufgeführt. – GC-MS-Kopplungsexperimente: Massenspektrometer MAT 312, verbunden mit dem GC-Gerät Varian 3700.

Baeyer-Villiger-Oxidation von 4-Homocubylmethylketon (2): 1.74 ml (12.4 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid wurden tropfenweise bei 0°C zu 0.28 ml (9.4 mmol) 85proz. H₂O₂ und 10 ml Methylenchlorid gegeben. Die so erhaltene Lösung wurde zu einer Suspension von 2.2 g Dinatriumhydrogenphosphat in einer Lösung von 0.50 g (3.13 mmol) 2⁹⁾ in 10 ml Methylenchlorid gegeben, wobei leicht exotherme Reaktion erfolgte. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen filtriert und das Filtrat zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Solvens abdestilliert. Der fruchtig riechende ölige Rückstand bestand nach GC-Vergleich (15% SE 30, 150°C) aus **2** (21%), 2-(4-Homocubyl)-2-propanol (6% aus Synthese von **2**), 4-Homocubancarbonsäure-methylester (**3**) (4%) und 4-Homocubylacetat (**4**) (69%). Durch Chromatographie an Kieselgel in Methylenchlorid erhielt man 0.30 g (55%) **4**. – IR (Film): 2980, 2930, 2850, 1740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 18.4 (s, 2H), 1.94 (s, 3H), 3.06 und 3.33 (m, breit, 7H).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.99 H 6.90

Versuche zur Hydrolyse von 4-Homocubylacetat (**4**)

a) 0.60 g (3.4 mmol) **4** und 2.5 g KOH wurden 5 h in 15 ml Methanol und 1 ml Wasser gekocht. Nach Eingießen in 100 ml Wasser und schwachem Ansäuern isolierte man durch Extraktion als einziges Produkt Benzoesäure.

b) 1.0 g (5.7 mmol) **4** wurden in 20 ml 0.002N HCl in absol. Ethanol 20 h auf 40°C erhitzt. Nach GC hatte sich **4** zu 80% zu einem einheitlichen Produkt umgesetzt.

c) 0.20 g (1.13 mmol) **4** wurden in Ether mit 0.1 g LiAlH₄ 3 h gekocht. Nach Hydrolyse wurde tropfenweise mit halbkonz. Schwefelsäure schwach angesäuert und die Etherphase gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Aus dem nicht einheitlichen öligen Rückstand konnte kein reines Produkt isoliert werden.

4-Homocubancarbonsäure-methylester (3) wurde als Vergleichsprobe für die GC benötigt (s. o.). 0.56 g 4-Homocubancarbonylchlorid (**7**)^{4,12)} (3.1 mmol) wurden mit 0.2 g Methanol und 0.25 g Pyridin versetzt und nach 12 h mit Wasser und Methylenchlorid behandelt. Die Methylenchloridphase wurde neutral gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 0.28 g (51%) nach Chromatographie an neutralem Al₂O₃. – IR (Film): 2980, 2910, 2840, 1725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.7 (s, 2H), 3.25 und 3.37 (m, breit, 7H), 3.85 (s, 3H).

Darstellung und Zerfall von N-(4-Homocubyl)-N-nitrosoacetamid (9): 4-Homocubancarbonsäure (**1**) wurde wie beschrieben¹²⁾ nach Curtius zu 4-Homocubylamin-hydrochlorid abgebaut. 1.2 g (7.1 mmol) des Hydrochlorids wurden in 40 ml absol. Benzol mit 1.5 g Pyridin und 800 mg Acetanhydrid 3 h bei 25°C umgesetzt. Die filtrierte Lösung wurde nach weiteren 12 h durch Ausschütteln mit Säure und Base und Einengen wie üblich aufgearbeitet. Aus Ether/Benzol (10:1) kristallisierten 900 mg (72%) *N*-(4-Homocubyl)acetamid mit Schmp. 165–167°C. – IR (KBr): 3240, 3050, 1635, 1540 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol/TMS): δ = 1.48 (s, 3H), 1.6 (s, 2H), 3.07 und 3.26 (m, 7H), 7.1 (breit, 1H).

C₁₁H₁₃NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99 O 9.13 Gef. C 75.47 H 7.54 N 7.97 O 9.18

Zur Nitrosierung¹⁷⁾ wurden 2.5 mmol NO₂ in 20 ml absol. Dioxan bei 0°C eingeleitet (iodometrisch unter N₂ titriert¹⁸⁾). Dann wurden 400 mg (4.9 mmol) Natriumacetat und nach weiteren 10 min bei 10°C 200 mg (1.14 mmol) *N*-(4-Homocubyl)acetamid in 10 ml Dioxan zugetropft. Nach 15 h Rühren goß man die inzwischen dunkelgefärbte Lösung auf 200 g Feineis und extrahierte viermal mit je 70 ml eiskaltem Ether. Die Etherauszüge wurden mit 5proz. Natriumhydro-

gencarbonat-Lösung und Wasser bei 0°C neutral gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 0°C eingeeengt.

Die Lösung des gelben öligen Rückstands in 2 ml Hexafluor-2-propanol wurde bis zum Sieden solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Dann wurde auf 100 g Eis gegossen und dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutral gewaschen, getrocknet, und der Ether wurde vorsichtig abdestilliert. Der ölige Rückstand (195 mg, ca. 65%) setzte sich laut GC-Analyse (2 m, 15% SE 30, 130°C) aus 13% 4-Homocubylacetat (**4**) und 87% 4-(Hexafluorisopropoxy)homocuban (**6**) zusammen. *N*-(4-Homocubyl)-acetamid war nicht mehr nachweisbar. Im ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches dominierte der für das Homocubylgerüst typische breite doppelte Signalberg zwischen 3.0 und 3.5 ppm und das für die Position 9 typische Singulett der Methylengruppe. Olefinische Protonensignale fehlten völlig. Die Identifizierung erfolgte durch Retentionszeitvergleich und kombinierte Gaschromatographie-Massenspektroskopie.

4-Homocubylacetat (4): MS (70 eV, Ionenquelle 200°C): $m/e = 134$ (22%, $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$), 133 (35, $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 116 (18, $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 105 (35, C_8H_8^+), 91 (22, C_7H_7^+), 79 (20, C_6H_7^+), 77 (21, C_6H_5^+), 65 (8), 51 (14), 43 (100, CH_3CO^+). – Retentionszeit und MS stimmten mit den entsprechenden Daten der Vergleichsprobe (s.o.) überein.

4-(Hexafluorisopropoxy)homocuban (6): MS (70 eV, Ionenquelle 200°C): $m/e = 283$ (4%, $M^+ - 1$), 218 (45, $M^+ - \text{C}_5\text{H}_6$), 133 (62, $M^+ - (\text{CF}_3)_2\text{CH}$), 117 (100, $M^+ - (\text{CF}_3)\text{CHO}$), 105 (53, C_8H_8^+), 91 (18, C_7H_7^+), 79 (18, C_5H_7^+), 77 (26, C_6H_5^+), 55 (14). Retentionszeit und MS stimmten mit den entsprechenden Daten des Solvolysproduktes von 4-Homocubylbromid in Hexafluor-2-propanol (s.u.) überein.

In einem Parallelversuch wurde die Nitrosierung in Acetanhydrid/Eisessig bei 0°C durchgeführt. Die Nitrosoverbindung wurde anschließend direkt durch Erwärmen der Nitrosierungslösung auf 70°C zersetzt. Nach Aufarbeiten wie oben war als einziges Reaktionsprodukt nach GC-Analyse **4** mit 95% Ausb. entstanden. Identifizierung durch NMR und MS (s.o.).

Solvolyse von 4-Bromhomocuban (**5**)¹²⁾

a) *In Ethanol/Wasser (40:60):* 2 Tropfen **5** wurden mit innerem Standard für die GC in 2 ml Solvens unter Zusatz einer Spatelspitze Natriumacetat gelöst. Die Probe wurde in einer kleinen Ampulle auf 130°C erwärmt. Nach 7 d waren laut GC (2 m, 15% SE 30, 150°C) 74% und nach 15 d noch 40% **5** (Retentionszeit 8.6 min) vorhanden. Daneben hatte sich zu 23 bzw. 51% ein einheitliches Produkt (Retentionszeit 11.1 min) unbekannter Struktur gebildet.

b) *In Eisessig:* Ein Solvolysversuch wie unter a) in Eisessig zeigte nach GC auch nach 15 d bei 130°C keine Abnahme der 4-Bromhomocubankonzentration.

c) 120 mg (0.61 mmol) **5** wurden in 10 ml Hexafluor-2-propanol gelöst. Je 0.3 ml dieser Stammlösung wurden in kleinen Ampullen über definierte Zeiten auf 120°C erhitzt. Nach der GC war ein einheitliches Produkt entstanden, das durch Retentionszeitvergleich und GC-MS-Vergleich als **6** (s.o.) erkannt wurde. Für die Bestimmung der Kinetik wurden die Gaschromatogramme unter der Annahme ausgewertet, daß die Konzentration von **5** und **6** zusammen immer auf 100% addiert werden können. In Tab. 2 finden sich die Ergebnisse.

Tab. 2. Solvolyse von 4-Bromhomocuban (**5**) in Hexafluor-2-propanol

Zeit [h]	0	116.5	185.5	530.5	741
% 5	100	86	82	73	63
$10^2 \cdot \ln c_0/c$		150.0	19.6	32.2	45.6

Daraus berechnet sich $k_1^{120^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \pm 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Unter den gleichen Bedingungen war 1-Bromnorboman ^{12b)} stabil.

Kraftfeldrechnungen: Mit dem Kraftfeld von Engler und v. R. Schleyer⁵⁾ berechnet sich für Homocuban $\Delta H_f^\circ = 90 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $H_{\text{sp}} = 112 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁹⁾; für das 4-Homocubyl-Carbenium-Ion $\Delta H_f^\circ = 156 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $H_{\text{sp}} = 176 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁹⁾.

- ¹⁾ P. D. Bartlett und L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3184 (1939).
- ²⁾ R. C. Fort in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. IV, S. 1783, J. Wiley-Interscience, New York 1973.
- ³⁾ R. C. Fort und P. v. R. Schleyer in H. Hart, Adv. Alicyclic Chem. **1**, 284 (1966).
- ⁴⁾ C. Rüchardt, V. Goltzke und G. Range, Chem. Ber. **114**, 2769 (1981), und dort zit. Lit.
- ^{5a)} G. J. Gleicher und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 582 (1967). — ^{5b)} R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3189 (1971). — ^{5c)} E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).
- ⁶⁾ C. Rüchardt und I. Mergelsberg, Tetrahedron Lett. **23**, 1809 (1982).
- ⁷⁾ K. B. Wiberg, B. A. Hess und A. J. Ashe in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. III, S. 1295, und zwar S. 1330, J. Wiley-Interscience, New York 1973.
- ⁸⁾ H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **114**, 3831 (1981).
- ⁹⁾ H. Langhals, G. Range, E. Wistuba und C. Rüchardt, Chem. Ber. **114**, 3813 (1981).
- ¹⁰⁾ A. J. H. Klunder und B. Zwanenburg, Tetrahedron **1972**, 4131; Tetrahedron Lett. **1971**, 1717; Tetrahedron **1973**, 1683; P. J. D. Sackers, J. M. J. Vanken, A. J. H. Klunder und B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. **1979**, 897.
- ¹¹⁾ Siehe hierzu auch C. H. DePuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers und R. A. Klein, J. Org. Chem. **29**, 2813 (1964); R. D. Miller und D. Dolce, Tetrahedron Lett. **1973**, 1151.
- ¹²⁾ ^{12a)} G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo und J. R. E. Hoover, J. Org. Chem. **33**, 1454 (1968). — ^{12b)} K. Herwig und C. Rüchardt, Chem. Ber. **105**, 363 (1972).
- ¹³⁾ R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **601**, 1, 21 (1956); E. H. White und D. J. Woodcock in S. Patai, The Chemistry of the Amino Group, S. 407, Interscience, New York 1968; T. J. Lobl, J. Chem. Educ. **50**, 730 (1973).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} K. Dimroth und C. Reichardt, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968). — ^{14b)} C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).
- ¹⁵⁾ B. Allard, A. Casdevall, E. Casdevall und G. Largeau, Nouv. J. Chim. **4**, 539 (1980).
- ¹⁶⁾ H. Langhals, I. Mergelsberg, C. Rüchardt und U. Burger, Chem. Ber. **115**, 1509 (1982).
- ¹⁷⁾ E. H. White, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6008, 6011, 6014 (1955); E. H. White, T. J. Ryan und K. W. Field, ebenda **94**, 1360 (1972).
- ¹⁸⁾ F. Raschig und W. Prahl, Z. Angew. Chem. **42**, 253 (1929).
- ¹⁹⁾ Berechnet mit Inkrementen "single conformation" von P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).

[134/82]