

Über das korrespondierende Verhalten von heteroatom-stabilisierten Carbokationen und dem Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht

Jörg Daub*, Hans-Dietrich Lüdemann^{a)}, Martin Michna und Reinhard M. Strobl

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 2. Februar 1984

Der Einfluß von Alkoxyiminium-Substituenten an C-7 auf die Lage des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts $1 \rightleftharpoons 2$ wird untersucht. Auf Grund der Energetik gibt es Verbindungen, bei denen Temperaturabsenkung eine Verschiebung des Gleichgewichts zum Norcaradien ($\Delta H^\circ < 0$) ergibt, bei anderen Beispielen ist $\Delta H^\circ > 0$. Eine *p*-Phenylenebrücke zwischen Kation und Carbocyclus blockiert den Substituenteneffekt. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen wurden thermodynamische Daten ermittelt und mit den durch ^{19}F -NMR bestimmten σ_R -Konstanten korreliert. Durch Extrapolation konnte die Enthalpiedifferenz des unsubstituierten Cycloheptatriens und Norcaradiens zu 9.3 kcal/mol abgeschätzt werden.

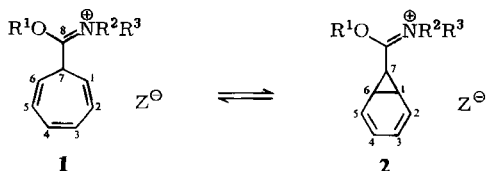
On the Correspondence of Heteroatom-stabilized Carbocations and the Cycloheptatriene-Norcaradiene Equilibrium

The effects of alkoxyiminium substituents on the cycloheptatriene-norcaradiene equilibria $1 \rightleftharpoons 2$ have been investigated. Due to the energetics two classes of compounds were found ($\Delta H^\circ < 0$, and $\Delta H^\circ > 0$). The transfer of the substituent effect from carbocation to carbocyclus is inhibited by a *p*-phenylene group. From ^1H and ^{13}C NMR spectra at variable temperatures thermodynamic parameters are deduced and correlated with σ_R -constants obtained from ^{19}F NMR spectroscopy. By extrapolation, the enthalpy difference for the unsubstituted cycloheptatriene and norcaradiene is calculated as 9.3 kcal/mol.

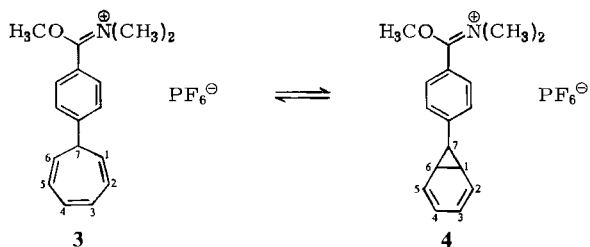
Der analytische Nachweis des Norcaradiens im Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht der unsubstituierten Verbindungen ist eine Herausforderung^{1,2)}. Durch „kinetisch kontrollierte“ Darstellung in einer Matriz und durch Übergangsmetall-Komplexierung konnten Hinweise und Struktureigenschaften für Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien erhalten werden^{2b, f)}. In der Reihe der monosubstituierten Verbindungen ermöglichen heteroatom-stabilisierte Carbokationen an C-7, die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Cycloheptatrien und dem Norcaradien über einen weiten Bereich zu verändern^{1c)}. Die meisten Informationen über Cycloheptatriene und Norcaradiene sind dabei aus den Verbindungen **1**, **2** mit Alkoxyiminium-Substituenten an C-7 zu erhalten. NMR-spektroskopische Studien haben hierfür gezeigt, daß sich in Lösung die Verbindungen **1a–d** und **2a–d** rasch ineinander umwandeln^{1c)}. Die bisherigen Untersuchungen zur

^{a)} Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Universität Regensburg.

Chemie dieser O,N-Kationen **1** und **2** sind im folgenden erweitert, wobei folgenden Fragen nachgegangen wurde: Welchen Einfluß haben R^1 , R^2 , R^3 und Z^- auf die Gleichgewichtseinstellung? Besteht zwischen der Akzeptorstärke der Substituenten und der Gleichgewichtseinstellung eine lineare Beziehung? Ist das Norcaradien-Valenzisomere durch NMR-Spektroskopie direkt zu erfassen? Ist ein Substituenteneffekt über eine Phenylenbrücke (Verbindungen **3** und **4**) nachweisbar³⁹⁾



1, 2	R^1	R^2	R^3	Z	1, 2	R^1	R^2	R^3	Z
a	Me	H	H	Cl	e	Me	Me	Me	PF_6^-
b	CH_2-CH_2	H	H	BF_4^-	f	Me	Me	Me	$SbCl_6^-$
c	Et	Me	Me	BF_4^-	g	Me	H	Me	PF_6^-
d	Me	Me	Me	FSO_3^-					



NMR-Spektren

Eine qualitative Bewertung für die Änderung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien ergeben die Temperaturkoeffizienten aus den 1H -NMR-Spektren in Tab. 1. Die unterschiedlichen Vorzeichen weisen auf die zwei Verbindungsgruppen hin: In **1a**, **b**, **2a**, **b** und **1g**, **2g** nimmt der Norcaradienanteil zu mit der Temperaturabnahme, während für **1c–f**, **2c–f** jeweils die bicyclischen Verbindungen mit steigender Temperatur begünstigt sind. Das 1H -NMR-Spektrum von **3**, **4** ist temperaturunabhängig. Die chemischen Verschiebungen von 7- und 1-H (6-H) in **1g**, **2g** und der kleine Temperaturkoeffizient ergeben für dieses Verbindungspaar eine starke Verschiebung des Gleichgewichts zum Cycloheptatrien **1g**. Außerdem ist die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des 7-H-Signals ($\delta = 4.12$) ein Hinweis für die *endo*-Ständigkeit des Substituenten im Cycloheptatrien **1g**^{1a)}.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen von C-7 und C-1 (Tab. 2) zeigt besonders deutlich, daß das Gleichgewicht **1g** \rightleftharpoons **2g** weit zum Cycloheptatrien **1g** verschoben ist (Vergleich mit **7**), während in **1b** \rightleftharpoons **2b** und **1e** \rightleftharpoons **2e** der Norcaradienanteil höher ist.

Die Phenylen-Verbindung **3** liegt als Cycloheptatrien vor. Für einen Vergleich sind in Tab. 2 die entsprechenden δ -Werte der Cycloheptatriene **1b**, **1e**, **3**, **5** und **7** und der Norcaradiene **2b** und **6** aufgeführt.

Tab. 1. Änderungen der Resonanzfrequenzen der ^1H -NMR-Spektren (Meßfrequenz 60 MHz) mit der Temperatur^{a)}

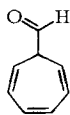
	a	b	c	$1 \rightleftharpoons 2$ d	e	f	g	3, 4
$\frac{\nu_1 - \nu_2}{T_1 - T_2}$	+0.12	+0.11	-0.18	-0.21	-0.13	-0.13	+0.06	0

a) T_1 (höchste) und T_2 (tiefste) Temperaturen aus Tab. 9 und Lit.^{1c)}; ν_1, ν_2 Resonanzfrequenzen von 1-H(6-H) (in Hz) bei 60 MHz; ν_1 ist die zu T_1 gehörende Resonanzfrequenz.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen von C-1, -6 und -7 in Cycloheptatrienen und Norcaradienen

	1b ⇌ 2b ^{a)}	1e ⇌ 2e ^{a)}	1g ⇌ 2g ^{a)}	5 ⇌ 6 ⁴⁾ b)	1b ^{c)}	2b ^{c)}
δ(C-1, -6)	101.7	90.6	113.5	111.1	62.6	~122
δ(C-7)	34.5	32.4	40.8	49.8		
Temp. (°C)	30	30	30	20	−78	−78
	1e ^{c)}	3a)	5 ⁴⁾ d)	6 ⁴⁾ d)	7 ^{1a)} a)	
δ(C-1, -6)	125.7	e)	119.3	—	116.3	
δ(C-7)		39.7	50.4 49.9	35.5	37.7	
Temp. (°C)	−76	30	−156	−156	30	

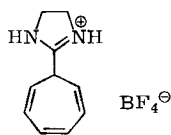
a) In CD_3CN . — b) In CD_2Cl_2 . — c) In $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$. — d) In CD_2Cl_2 (Vinylchlorid). — e) Zuordnung nicht eindeutig (≈ 125 ppm).



5



6



7



Die Vorzeichen aus Tab. 1 werden in den ^{13}C -NMR-Spektren von **1b**, **2b** und **1e**, **2e** bei variabler Temperatur bestätigt: Bei **1b**, **2b** bringt die Temperaturabsenkung von +30 auf +9 $^{\circ}\text{C}$ eine geringe Verschiebung der Kohlenstoffsignale; das Signal von C-1(C-6) wird dabei deutlich breiter. Bei -9 $^{\circ}\text{C}$ erscheint zusätzlich zum ursprünglichen Signal der C-1(C-6)-Kohlenstoffe bei $\delta = 62.5$ eine neue Absorption, die dem Norcaradien **2b** zugewiesen werden muß. Das entsprechende Signal für **1b** wird bei $\delta \approx 122.0$ gefunden, allerdings mit niedriger Intensität. Ab -51 $^{\circ}\text{C}$ verbreitert sich das Signal von C-7 und verschwindet bei weiterer Temperaturabsenkung. Die Signale der OCH_2 - und NCH_2 -Kohlenstoffe des Substituenten sind bei -78 $^{\circ}\text{C}$ deutlich verbreitert (Abb. 1). Dies ist wiederum mit der Verschiebung des Gleichgewichts zum Norcaradien **2b** in Übereinstimmung. In **2b** ist die Rotation um die exocyclische C-7 – C-8-Bindung eingeschränkt.

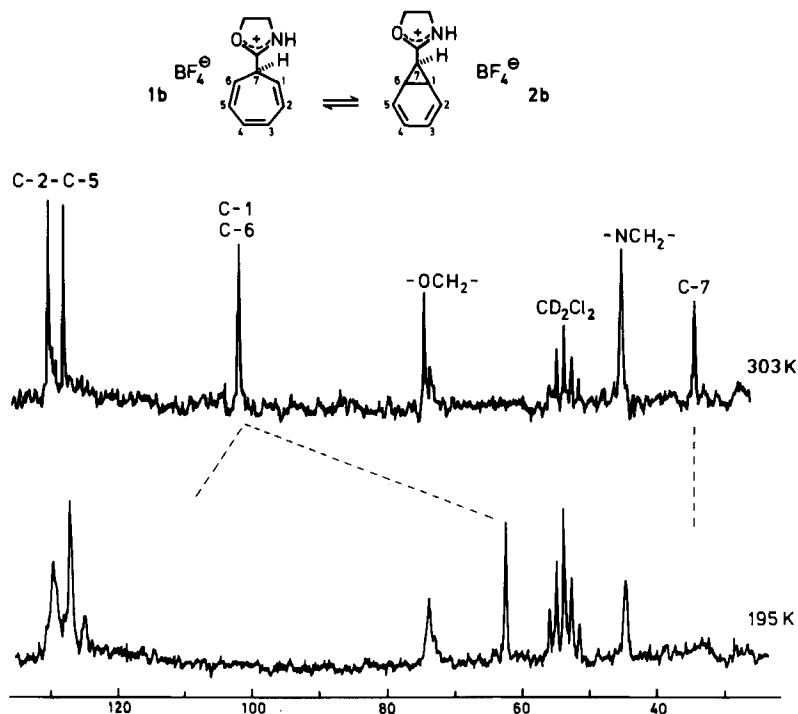


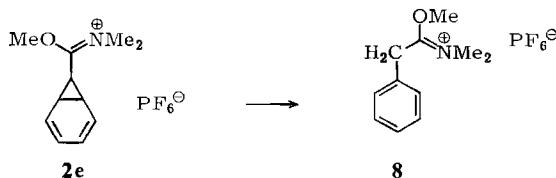
Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von $1\text{b} \rightleftharpoons 2\text{b}$ (in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) bei 303 und 195 K

R	CHT	NCD	
$\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	120.2	43.1	CHT
7	116.3	37.7	CHT
3	122.9	39.7	CHT
1e, 2e	90.6	32.4	CHT \rightleftharpoons NCD
9 ⁵⁾	38.6	20.2	NCD

Abb. 2. Chemische Verschiebungen von C-1(C-6) und C-7 von Cycloheptatrienen (CHT) und Norcaradienen (NCD) (δ -Werte in ppm, TMS $\delta = 0$)

Wie Tab. 11 zeigt, bringt die Temperatursenkung von $+60$ auf -25°C bei **1e**, **2e** eine Tieffeldverschiebung für C-1(C-6) und damit ein Ansteigen der Cycloheptatrien-Konzentration **1e**. Die spektroskopische Charakterisierung des Norcaradiens **2e** wird somit unter den vorhandenen Meßbedingungen erschwert, da ab $+60^\circ\text{C}$ die Umlage-

rung des Norcaradiens **2e** zur Benzylverbindung **8** einsetzt^{1b)}. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **1e**, **2e** verbreitern sich die Signale für C-1, -6 bei -25.5°C . Bei weiterer Temperaturabsenkung erscheint bei 125.7 ppm das Signal von C-1(C-6) von **1e**. Ab -52°C erfährt auch das Signal von C-7 eine deutliche Linienverbreiterung.



In Abb. 2 ist der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtseinstellung und chemischer Verschiebung von C-1(C-6) und C-7 schematisch dargestellt.

Substituenteneffekte und Energetik in $1 \rightleftharpoons 2$

Thermodynamische Daten (freie Enthalpie und Enthalpie) für die Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichte wurden bereits über abgeschätzte chemische Verschiebungen von 7-H und 1-H(6-H) der Cycloheptatriene und Norcaradiene bestimmt^{1c)}. Im folgenden sind die Grenzparameter auf anderem Wege abgeleitet: Dabei wurde als Bedingung gestellt, daß die thermodynamischen Daten, die über die Temperaturabhängigkeit von 1-H(6-H) ermittelt wurden, mit denen aus den Messungen von 7-H übereinstimmen. Hat man also den richtigen Satz der vier Grenzparameter $\nu(\text{CHT}; 7\text{-H})$, $\nu(\text{NCD}; 7\text{-H})$, $\nu[\text{CHT}; 1\text{-H}(6\text{-H})]$, $\nu[\text{NCD}; 1\text{-H}(6\text{-H})]$, so sollten ΔH° , ΔS° und ΔG° , berechnet nach Gleichung (1), übereinstimmen.

$$\ln K = \ln \left[\frac{\nu(\text{CHT}) - \nu(\text{gem.})}{\nu(\text{gem.}) - \nu(\text{NCD})} \right] = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1)$$

Da jeder einzelne Meßwert mit einem relativ großen Fehler behaftet sein kann, muß durch mehrere Meßpunkte ein statistischer Ausgleich durchgeführt werden. Für die Durchführung wurde das Programm VARIT verwendet (siehe exp. Teil).

In Tab. 3 sind die nach dem VARIT-Verfahren erhaltenen „besten“ Grenzparameter für die Verbindungen **1b–f** und **2b–f** aufgelistet⁶⁾. Zur Berechnung von ΔH° und

Tab. 3. Berechnete Protonenresonanzsignale von 7-H und 1-, 6-H für **1b–f** und **2b–f** (in Hz, bezogen auf TMS, Meßfrequenz 60 MHz)⁶⁾

	1		2	
	7-H	1-H(6-H)	7-H	1-H(6-H)
b	246	—	65	—
c	188	298	66	156
d	191	298	60	156
e	189	296	65	156
f	189	296	65	156

ΔS° bei $1b \rightleftharpoons 2b$ kann VARIT nicht verwendet werden, da die Signale für 1-H(6-H) durch die CH_2 -Protonen-Signale verdeckt sind. Es ist daher lediglich die Temperaturabhängigkeit von 7-H bekannt. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren bei variabler Temperatur kann jedoch außerdem die Gleichgewichtskonstante bei $30^\circ C$ berechnet werden ($K = 0.51$). Aus der chemischen Verschiebung von 7-H bei $30^\circ C$ kann damit auf den Grenzparameter geschlossen werden, unter der Annahme, daß die chemische Verschiebung von 7-H in $2b$ wie bei den anderen Verbindungen den Wert von 65 Hz hat. Es ergibt sich dann für das Protonenresonanzsignal von 7-H in $1b$ ein Wert von 246 Hz.

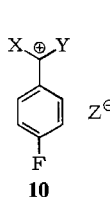
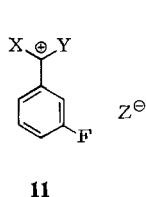
Aus den Parametern der Tab. 3 wurden die thermodynamischen Daten in Tab. 4 mit dem Rechenprogramm KTPLOT berechnet. Grundlage dieses Programms ist Gleichung (1) unter Anwendung des Prinzips der kleinsten Fehlerquadrate⁷⁾.

Tab. 4. Thermodynamische Daten für das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ (ΔG° für 298 K)

$1 \rightleftharpoons 2$	Sonde	ΔH° [kcal/mol]	ΔS° [cal/mol · grd]	ΔG° [kcal/mol]
c	1-H(6-H)	2.8	5.8	1.1
	7-H	2.9	5.2	1.4
d	1-H(6-H)	2.0	3.9	0.9
	7-H	2.0	3.2	1.1
e	1-H(6-H)	1.8	2.4	1.1
	7-H	1.8	2.4	1.1
f	1-H(6-H)	1.7	1.8	1.1
	7-H	1.2	0.5	1.4
b	7-H	-0.3	-2.3	0.4

Substituentenkonstanten für die Wechselwirkung zwischen heteroatom-stabilisierten Carbokationen und dem Phenylsubstituenten

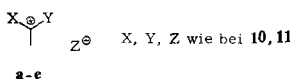
Falls die Gleichgewichtseinstellung $1 \rightleftharpoons 2$ auf der konjugativen Wechselwirkung zwischen dem Carbokationssubstituenten und dem Cyclopropanring im Norcaradien **2** beruht, muß die Gleichgewichtskonstante mit dem mesomeren Effekt in den entsprechenden Benzylkationen korrelieren. Die fluorsubstituierten Benzylkationen **10** und **11** wur-

		<table> <tr> <th>10, 11</th> <th>X</th> <th>Y</th> <th>Z</th> </tr> <tr> <td>a</td> <td>N(CH₃)₂</td> <td>OCH₃</td> <td>PF₆</td> </tr> <tr> <td>b</td> <td>N(CH₃)₂</td> <td>OCH₃</td> <td>SbCl₆</td> </tr> <tr> <td>c</td> <td>N(CH₃)₂</td> <td>OC₂H₅</td> <td>BF₄</td> </tr> <tr> <td>d</td> <td>N(CH₃)₂</td> <td>OCH₃</td> <td>FSO₃</td> </tr> <tr> <td>e</td> <td colspan="2">HN-[CH₂]₂-O</td> <td>BF₄</td> </tr> </table>	10, 11	X	Y	Z	a	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	PF ₆	b	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	SbCl ₆	c	N(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	BF ₄	d	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	FSO ₃	e	HN-[CH ₂] ₂ -O		BF ₄
10, 11	X	Y	Z																							
a	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	PF ₆																							
b	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	SbCl ₆																							
c	N(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	BF ₄																							
d	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	FSO ₃																							
e	HN-[CH ₂] ₂ -O		BF ₄																							
10	11																									

den hergestellt und über ^{19}F -NMR der induktive Teil σ_I und der Resonanzanteil σ_R nach Gleichung (2) und (3) abgeleitet⁸⁾. Aus den chemischen Verschiebungen der Fluor- atome (siehe exp. Teil) wurden die in Tab. 5 angegebenen Substituentenkonstanten σ_I und σ_R berechnet.

$$\delta_m^F = 0.61\sigma_I - 0.005 \quad (2)$$

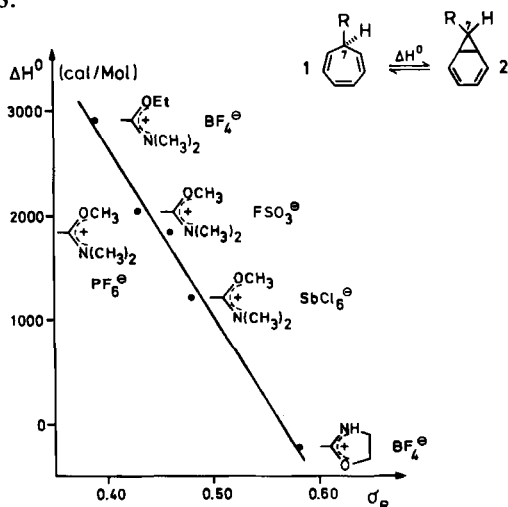
$$\delta_p^F = 0.9\sigma_I + 3.06\sigma_R - 0.08 \quad (3)$$

Tab. 5. Substituentenkonstanten σ_I und σ_R für heteroatomstabilisierte Carbokationen **10** und **11**, ermittelt mit ^{19}F -NMR

	σ_I	σ_R
a	0.52	0.46
b	0.61	0.48
c	0.45	0.39
d	0.52	0.43
e	0.38	0.58

Beziehung zwischen Substituentenkonstanten und den thermodynamischen Daten für $1 \rightleftharpoons 2$

Der Versuch, σ_R mit den berechneten freien Enthalpien (ΔG°) des Gleichgewichtes $1 \rightleftharpoons 2$ zu korrelieren, ergibt keine lineare Beziehung. Dagegen wird für ΔH° als Funktion σ_R eine angesichts der geringen numerischen Präzision der σ_R -Werte ordentliche lineare Korrelation gefunden. Die graphische Darstellung für die Funktion $\Delta H^\circ(7\text{-H}) = f(\sigma_R)$ zeigt Abb. 3.

Abb. 3. Korrelation zwischen σ_R und ΔH° , bestimmt mit 7-H als Sonde

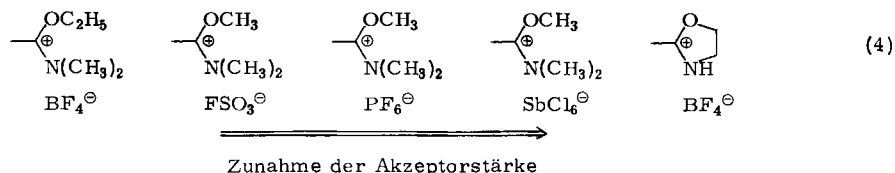
Extrapoliert man die σ_R -Werte auf $\sigma_R = 0$, dem Parameter für das Grundsystem $R = \text{H}$, so erhält man dafür $\Delta H^\circ(\sigma_R = 0) = 9.3 \text{ kcal/mol}^9$.

Zusammenfassung und einige Anmerkungen

Das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht ist eine empfindliche Sonde für Struktureffekte von heteroatom-stabilisierten Carbokationen. Bei den Alkoxyiminium-Verbindungen **1**, **2** kann je nach Substitution der Monocyclus (**1c–g**) oder der Bicyclus (**2a, b**) energieärmer sein. Die Energetik des Gleichgewichts muß auf die mesomere

Wechselwirkung zwischen dem Carbokation-Substituenten und dem Cyclopropan im Norcaradien **2** zurückgeführt werden. Dies fordert auch die lineare Beziehung zwischen $\Delta H^\circ(\text{NCD, CHT})$ und den σ_R -Werten.

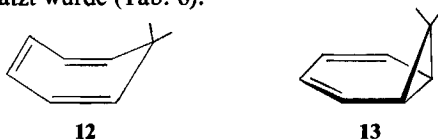
Für die heteroatomstabilisierten Carbokationen ergibt sich aufgrund der σ_R -Parameter (Tab. 5) die in (4) angegebene Reihenfolge für steigende Akzeptorstärke.



Von den Gleichgewichtsenthalpien (ΔH°) aus betrachtet, hat der Substituent am Stickstoff offensichtlich einen wesentlichen Einfluß. Verbindungen mit NH-Resten begünstigen, im Vergleich zu Verbindungen mit NR-Gruppen, die Norcaradienstruktur **2**. Dies zeigt wiederum die geringere Stabilisierung der positiven Ladung durch N–H im Vergleich zu N–Alkyl.

Eine *p*-Phenylenbrücke zwischen Carbokation- und Norcaradien-Strukturteil verhindert die Übertragung der Wechselwirkung; die Gleichgewichtskonzentration der Norcaradienverbindung ist gering.

Eine Extrapolation der Enthalpiedifferenz von **1** \rightleftharpoons **2** auf die unsubstituierten Verbindungen **12** und **13** ergibt eine Enthalpiedifferenz $\Delta H^\circ(\text{13/12}) = 9.3 \text{ kcal/mol}$. Diese liegt im Bereich der berechneten Werte und ist höher als die Differenz, die aus kinetischen Daten abgeschätzt wurde (Tab. 6).



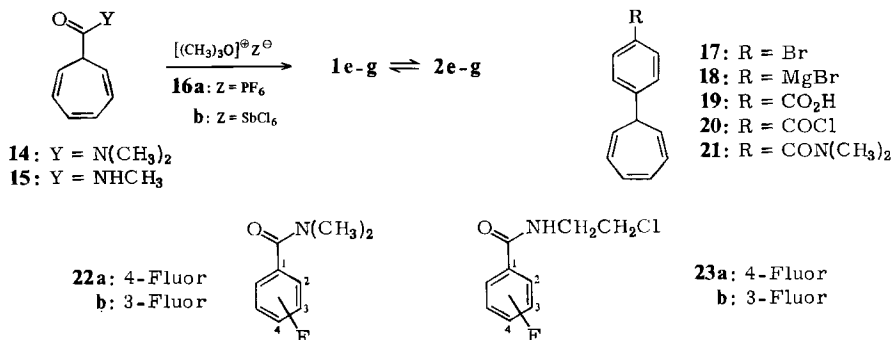
Tab. 6. Einige berechnete Enthalpiedifferenzen $\Delta H^\circ(\text{13/12}) = \Delta H^\circ(\text{13}) - \Delta H^\circ(\text{12})$

$\Delta H^\circ(\text{13/12})$ (kcal/mol)	Methode
11 ± 4	partielle Bindungsenergieanteile ¹⁰⁾
$4.0 - 4.5 (\Delta G^\circ)$	Kinetik ¹¹⁾
13.3	MINDO/3 ¹²⁾
12.2	MINDO/3 ¹³⁾
6.9	HF/6-31G* ²¹⁾

Ohne Berücksichtigung der Entropie beträgt somit der Anteil des Norcaradiens **13** am Gleichgewicht **12** \rightleftharpoons **13** ungefähr 0.1 ppm. Der tatsächliche Wert sollte durch die kleinere Entropie des bicyclischen Norcaradiens allerdings noch darunter liegen.

Synthesen

Die Synthesen der Verbindungen **1b–d**, **2b–d** sind bereits beschrieben. **1e–g**, **2e–g** wurden durch Alkylierung der Cycloheptatrien-7-carboxamide **14** bzw. **15** erhalten^{1b)}.



Die *p*-Phenylenverbindung **3** wurde über folgende Synthesefolge erhalten: Umsetzung der 4-Bromphenylverbindung **17** mit Magnesium zur Grignardverbindung **18**, deren Umsetzung mit Kohlendioxid zur Carbonsäure **19**, Darstellung des Säureamids **21** über das Säurechlorid **20** und Alkylierung von **21** mit **16a**¹⁴. Ausgangsverbindungen für die Fluorverbindungen **10** und **11** waren die Säureamide **22** und **23**¹⁵.

Diese Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Verband der Chemischen Industrie* und die *Deutsche Shell AG* gefördert. M. M. dankt der Universität Regensburg für ein Graduiertenstipendium (1975/76). Weitere spektroskopische Messungen und die Elementaranalysen wurden durch die Zentrale Analytik der Fakultät Chemie/Pharmazie durchgeführt: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse).

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und Perkin Elmer 325. – ¹H-NMR-Spektren: T-60 Firma Varian. – ¹³C-NMR-Spektren: XL-100 Firma Varian; chemische Verschiebungen (ppm) gegen TMS = 0. Die Tieftemperaturmessungen wurden mit dem Temperatureinsatz V6040 für variable Temperaturen durchgeführt. Die Temperaturen (± 1°C genau) wurden vor und nach der Messung mit einem kalibrierten Thermoelement gemessen. – ¹⁹F-NMR-Spektren: T-60 Firma Varian, chemische Verschiebungen (ppm) gegen CFCl₃ bzw. Fluorbenzol als Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH-5 und A 311.

Folgende Rechenprogramme wurden verwendet: KTPLOT: Auswertung und graphische Darstellung der ¹H-NMR-Messungen bei variabler Temperatur. Grundlage ist Gleichung (1). – ALPLOT: Lineare Regression und graphische Darstellung mit beliebig vielen Regressionsgeraden. – Die Berechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Regensburg durchgeführt.

VARIT: Berechnung der chemischen Verschiebung in Cycloheptatrienen und Norcaradienen aus der Temperaturabhängigkeit der Mittelwertsignale. Die geforderte Übereinstimmung der thermodynamischen Daten bei der Bestimmung aus zwei voneinander unabhängigen Messungen kann zu einem neuen Ansatz zur Lösung des Problems benutzt werden (siehe S. 624).

Das Rechenprogramm VARIT beginnt mit dem Einlesen der Daten, die für eine systematische Variation der chemischen Verschiebungen der reinen Formen (Grenzparameter) benötigt werden, wie Anfangswert, Endwert und Informationen über die Schrittweite. Danach werden die Meßdaten, d.h. chemische Verschiebungen und Temperaturen, eingelesen. Im Anschluß daran beginnt die Iterationsschleife^{3a}.

4-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)benzoesäure (**19**): Zu 3.98 g (163.7 mmol) Magnesiumspänen wird langsam, so daß sich das Reaktionsgemisch am Sieden hält, die Lösung von 11.56 g

(48.6 mmol) 1-Brom-4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)benzol (**17**)¹⁴) und 13.3 g (93.6 mmol) Methyljodid in 50 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 3 h Rückflußkochen wird bei -30°C Kohlendioxid eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird dann bei 0°C in 80 ml 10proz. Salzsäure gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die etherische Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend mit 20proz. Natronlauge extrahiert. Zu der alkalischen Lösung wird 20proz. Salzsäure zugegeben, bis die Carbonsäure **19** ausfällt. Ausb. 5.8 g (58%), Schmp. $139-142^{\circ}\text{C}$ (Ethanol). – IR (KBr): $3200-2360$ (OH), 1675 (CO) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.78$ (t, 2H, 7-H), 5.38 (q, 2H, 1- und 6-H), 6.28 (m, 2H, 2- und 5-H), 6.73 (t, 2H, 3- und 4-H), 7.72 (m, 4H, arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 77.21 H 5.59

4-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)-N,N-dimethylbenzamid (**21**): Die Lösung von 1.47 g (6.9 mmol) **19**, 1.39 g (11.7 mmol) Thionylchlorid und einigen Tropfen Pyridin in 6 ml wasserfreiem Ether wird unter Argon 2.5 h zum Sieden erhitzt. Danach wird das überschüssige Thionylchlorid mit dem Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen und das zurückbleibende Säurechlorid **20** [IR (Film): $1780-1710$ cm^{-1}] sofort weiterverarbeitet. **20** wird in 8 ml wasserfreiem Ether aufgenommen und in die Lösung bei 0°C getrocknetes Dimethylamin eingeleitet. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert und die verbleibende Lösung eingeengt. Man erhält 1.2 g (65%) **21** als ockerfarbene Kristalle mit Schmp. $115-116.5^{\circ}\text{C}$ (Ether). – IR (KBr): 1615 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.77$ (t, 1H, 7-H), 3.03 (s, 6H, NCH_3), 5.40 (q, 2H, 1- und 6-H), 6.30 (m, 2H, 2- und 5-H), 6.73 (t, 2H, 3- und 4-H), 7.38 (br. s, 4H, arom. H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.07 H 7.31 N 6.18

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Carbokationen **1e-g**, **2e-g** und **3**: Zu 5.0 mmol des Trimethyloxonium-Salzes **16** in 5 ml wasserfreiem Nitromethan tropft man bei 0°C 5.5 mmol Carbonsäureamid **14**, **15** in 5 ml wasserfreiem Nitromethan. Man rührt noch 1 h bei Eiskühlung, dann ca. 8 h bei Raumtemp. Die Carbokation-Verbindungen werden durch Zugabe von 20–50 ml wasserfreiem Ether ausgefällt. Man filtriert ab, löst erneut in 5 ml wasserfreiem Nitromethan und fällt wiederum durch Zugabe von Ether aus. Die Carbokation-Verbindungen werden dann im Hochvak. getrocknet.

N-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-ylmethoxymethylen)-N-methylmethanaminium-hexafluorophosphat (**1e**), N-(Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-ylmethoxymethylen)-N-methylmethanaminium-hexafluorophosphat (**2e**): Einwaage 1.12 g (5.4 mmol) Trimethyloxonium-hexafluorophosphat (**16a**) und 0.97 g (6.0 mmol) Amid **14**. Ausb. 1.75 g (90%) **1e/2e** mit Schmp. 122°C . – NMR- und IR-Daten: Tab. 7–11.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{NOP}$ (323.3) Ber. C 40.87 H 4.99 Gef. C 41.30 H 5.12

Tab. 7. IR-Spektren (in KBr) von **1e-g** \rightleftharpoons **2e-g**

	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
1e \rightleftharpoons 2e	3050, 3020, 2980 (C–H); 1660 (C=N)
1f \rightleftharpoons 2f	3020 (C–H); 1660 (C=N)
1g \rightleftharpoons 2g	3375, 3335 (N–H); 3060, 2990 (C–H); 1670 (C=N)

Tab. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** \rightleftharpoons **2**, δ (ppm), in CD_3CN

	2- bis 5-H	1-, 6-H	OCH	NCH	7-H
1e \rightleftharpoons 2e	6.63–6.32 (m)	4.60 (t)	4.25 (s)	3.43 (s), 3.27 (s)	2.86 (t)
1f \rightleftharpoons 2f	6.75–6.25 (m)	4.60 (t)	4.26 (s)	3.43 (s), 3.30 (s)	2.93 (t)
1g \rightleftharpoons 2g	≈ 6.75 (m)	5.43 (t)	4.27 (s)	2.92 (s), 2.83 (s)	4.12 (t)

Tab. 9. Temperaturabhängigkeit der Signale von 1-, 6- und 7-H in den ^1H -NMR-Spektren von $1\text{e} - \text{g} \rightleftharpoons 2\text{e} - \text{g}$, ν gemessen gegen TMS, Meßfrequenz 60 MHz, in CD_3CN

	Temp. [°C]	$\nu_{1,6}$ [Hz]	ν_7 [Hz]		Temp. [°C]	$\nu_{1,6}$ [Hz]	ν_7 [Hz]
$1\text{e} \rightleftharpoons 2\text{e}$ ($c = 0.6$ mol/l)	38 -6 -28.5 -56.5 -77.5	276 280 284.5 288.0 291.5	171.5 178 181 184 186	$1\text{g} \rightleftharpoons 2\text{g}$ ($c = 0.55$ mol/l)	48.5 36 23 10 -9	326 327.5 328 329 330	247 248 250 252 252.5
$1\text{f} \rightleftharpoons 2\text{f}$ ($c = 0.6$ mol/l)	38.5 3.0 -23.0 -48.5	276 280 283 288	176 181 182 183		-26.5 -38	330.5 331.5	254 256

Tab. 10. ^{13}C -NMR von $1 \rightleftharpoons 2$ (δ in ppm)

	$1\text{b} \rightleftharpoons 2\text{b}$	$1\text{e} \rightleftharpoons 2\text{e}$	$1\text{g} \rightleftharpoons 2\text{g}$
Lösungsm.	$\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	CD_3CN	CD_3CN
c (mol/l)	0.6	0.6	1.6
T (°C)	30	35	31
C-1, -6	101.73	90.56	113.47
C-7	34.48	32.49	40.81
C-2, -5	127.72	127.07	131.60 ^{a)}
C-3, -4	130.02	129.53	132.12 ^{a)}
C-8	180.83	176.85	177.10
OCH	74.35	62.40	62.26
NCH	45.29	42.85 40.65	30.28

a) Zuordnung unsicher.

Tab. 11. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von a) $1\text{b} \rightleftharpoons 2\text{b}$, b) $1\text{e} \rightleftharpoons 2\text{e}$, δ (TMS) gemessen gegen TMS, Meßfrequenz 25.15 MHz, $c = 0.6$ mol/l in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$

	T (°C)	C-1, -6	C-7	C-2, -5	C-3, -4	NCH ₂	OCH ₂	C-8
a)	+30	101.7	34.5	127.8	130.0	45.3	74.3	180.8
	+9	101.6	34.3	127.6	129.9	45.2	74.2	180.6
	-9	101.5	34.2	127.5	129.8	45.1	74.1	180.4
		62.6						
	-30	101.4	34.0	127.3	129.7	45.0	74.0	180.1
		62.6						
	-51	62.5	33.9	127.1	129.6	44.8	73.8	179.9
	-67	62.5	34.2	127.0	129.5	44.8	73.8	179.9
	-78	62.6	—	126.9	129.5	44.6	73.7	—
	T (°C)	C-1, -6	C-7	C-2, -5	C-3, -4	NCH	OCH	C-8
b)	+60	88.3	33.3	126.3	128.5	39.6 41.6	61.2	176.2
	+27	89.8	31.6	126.5	129.0	39.0 42.2	61.7	175.8
	+1	91.6	31.7	126.3	128.9	39.7 42.0	61.4	175.7
	-25.5	94.0	32.0	126.2	128.9	39.6 41.3	61.1	175.4
	-52	125.7	32.7	126.2	129.0	40.1 41.8	60.7	175.1
	-76	125.7	—	126.1	129.2	40.1 41.7	60.4	175.0

N-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-ylmethoxymethylen)-*N*-methylmethanaminium-hexachloroantimonat (**1f**), *N*-(Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-ylmethoxymethylen)-*N*-methylmethanaminium-hexachloroantimonat (**2f**): Einwaage 2.15 g (5.4 mmol) **16b** und 1.0 g (6.1 mmol) **14**. Ausb. 2.2 g (70%) **1f/2f** mit Schmp. 130°C. – NMR- und IR-Daten: Tab. 7–9.

N-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-ylmethoxymethylen)methanaminium-hexafluorophosphat (**1g**): Einwaage 1.38 g (6.7 mmol) **16a** und 1.0 g (6.7 mmol) **15**. Ausb. 0.85 g (41%), Schmp. 106°C. – Spektroskopische Daten: Tab. 7–10.

N-[4-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)phenyl]methoxymethylen]-*N*-methylmethanaminium-hexafluorophosphat (**3**): Einwaage 0.42 g (2.0 mmol) **16a** und 0.53 g (2.2 mmol) **21**. Ausb. 0.46 g (56%), Schmp. 140°C. – IR (KBr): 1655 (C=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.88 (t, 1 H, 7-H), 3.13 (s, 3 H, NCH₃), 3.40 (s, 3 H, NCH₃), 3.90 (s, 3 H, OCH₃), 5.40 (q, 2 H, 1-, 6-H), 6.3 (m, 2 H, 2-, 5-H), 6.73 (t, 2 H, 3-, 4-H), 7.6 (m, 4 H, arom. H). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 39.7 (C-7), 43.4 und 45.8 (NCH₃), 63.5 (OCH₃), 122.9, 124.9, 126.2, 129.0, 130.0, 131.9, 150.6 (sp²-C), 175.6 (C⁺).

C₁₇H₂₀F₆NOP (399.3) Ber. C 51.13 H 5.05 N 3.51 Gef. C 51.50 H 5.14 N 3.59

N-[(4-Fluorphenyl)methoxymethylen]-*N*-methylmethanaminium-hexafluorophosphat (**10a**): Einwaage 0.50 g (2.43 mmol) **16a** und 0.42 g (2.51 mmol) 4-Fluor-*N,N*-dimethylbenzamid (**22a**). Ausb. 0.41 g (50%), Schmp. 143°C. – IR- und ¹H-NMR-Daten: Tab. 12–14.

C₁₀H₁₃F₇NOP (327.2) Ber. C 36.71 H 4.01 Gef. C 36.82 H 3.83

N-[(3-Fluorphenyl)methoxymethylen]-*N*-methylmethanaminium-hexafluorophosphat (**11a**): Einwaage 0.60 g (2.91 mmol) **16a** und 0.50 g (2.99 mmol) 3-Fluor-*N,N*-dimethylbenzamid (**22b**). Ausb. 0.38 g (32%), Schmp. 100°C. – Spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

C₁₃H₁₃F₇NOP (327.2) Ber. C 36.71 H 4.01 Gef. C 36.36 H 3.19

Tab. 12. IR-Spektren (in KBr) von **10** und **11**

	v (cm ⁻¹)
10a	1673, 1610, 1523
11a	1660, 1588, 1500
10b	3080, 2960, 1651, 1605, 1513
11b	3080, 3060, 1660, 1650, 1608, 1583
10c	2980, 1640
11c	3080, 3000, 2970, 1663
10e	3250, 1658, 1605
11e	3250, 1658, 1591, 1515

Tab. 13. ¹H-NMR-Spektren von **10** und **11**, δ (ppm), in CD₃CN

	Aromat. H	OCH	NCH	
10a	7.8–7.3 (m)	3.9 (s)	3.4 (s)	3.15 (s)
11a	7.89–7.27 (m)	3.93 (s)	3.40 (s)	3.15 (s)
10b	7.87–7.28 (m)	3.96 (s)	3.43 (s)	3.16 (s)
11b	7.92–7.18 (m)	3.97 (s)	3.43 (s)	3.18 (s)
10c^a	7.92–7.24 (m)	4.23 (q)	3.43 (s)	3.15 (s)
11c^b	7.89–7.2 (m)	4.25 (q)	3.41 (s)	3.15 (s)
10d	7.95–7.25 (m)	3.94 (s)	3.44 (s)	3.16 (s)
11d	7.97–7.28 (m)	3.96 (s)	3.44 (s)	3.17 (s)
10e	8.07 (d, d), 7.38 (t)	5.15 (t)		4.25 (t)
11e	8.03–7.33 (m)	5.21 (t)		3.32 (t)

^a) CH₃: δ = 1.38 (t). – ^b) CH₃: δ = 1.30 (t).

Tab. 14. ^{19}F -NMR von **10** und **11**, δ (ppm) gegen Fluorbenzol und CFCl_3 als Standard. Vorzeichen der chemischen Verschiebung siehe Lit.^{8b)}

	c (mol/l)	δ (CFCl_3)	δ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$)	δ (CFCl_3) von Z^-
10a	1.0	-104.35	8.77	-73.36 $J_{\text{PF}} = 710$
11a	1.0	-110.46	2.66	-72.72 $J_{\text{PF}} = 710$
10b	0.6	-104.87	8.25	-
11b	0.5	-109.89	3.23	-
10c	1.0	-106.12	7.00	-152.62
11c	1.0	-110.87	2.25	-153.38
10d	1.0	-105.56	7.56	-0.28
11d	1.0	-110.43	2.69	-0.36
10e	1.0	-99.64	13.48	-151.66
11e	1.0	-111.28	1.84	-151.64

10b: Einwaage 1.72 g (4.35 mmol) **16b**, 0.80 g (4.79 mmol) **22a**. Ausb. 0.33 g (13%), Schmp. 142°C. – Spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_6\text{FNOSb}$ (516.7) Ber. C 23.23 H 2.55 N 2.71 Gef. C 24.10 H 2.47 N 2.43

11b: Einwaage 1.72 g (4.35 mmol) **16b** und 0.79 g (4.73 mmol) **22b**. Ausb. 0.69 g (28%), Schmp. 147°C. – Spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

N-[Ethoxy(4-fluorphenyl)methylen]-*N*-methylmethanaminium-tetrafluoroborat (**10c**): Einwaage 3.65 g (18.75 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat und 3.31 g (19.82 mmol) **22a**. Ausb. 3.03 g (54%), Schmp. 97°C. – ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 14.95 (s, OCH_3), 39.84 (s, NCH_3), 43.22 (s, NCH_3), 74.48 (s, OCH_2), 118.25 (d, $^2J(\text{CF})$ = 22.0 Hz, C-3), 121.06 (d, $^4J(\text{CF})$ = 3.0 Hz, C-1), 131.86 (d, $^3J(\text{CF})$ = 8.8 Hz, C-2), 166.17 (d, $^1J(\text{CF})$ = 253 Hz, C-4), 174.17 (s, C^+). – Weitere spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

N-[Ethoxy(3-fluorphenyl)methylen]-*N*-methylmethanaminium-tetrafluoroborat (**11c**): Einwaage 3.9 g (20.5 mmol) **22b** und 3.61 g (21.6 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Ausb. 5.3 g (86.5%) als farbloses Öl. Spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

10d: 0.7 g (4.19 mmol) **16a** und 0.63 g (6.62 mmol) Methyl-fluorosulfonat werden 2 h auf 50°C erwärmt. Danach wird überschüssiges Methyl-fluorosulfonat i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 3 ml wasserfreiem Nitromethan aufgenommen und mit 20 ml wasserfreiem Diethylether gefällt. Das angefallene gelbliche Öl wird abgetrennt und 24 h am Hochvak. von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 0.83 g (70%). – Spektroskopische Daten: Tab. 13 und 14.

11d: Einwaage 0.50 g (2.99 mmol) **22b** und 0.45 g (4.73 mmol) Methyl-fluorosulfonat. Reaktionsdurchführung wie bei **10d**. Ausb. 0.65 g (77%), gelbliches Öl. – Spektroskopische Daten: Tab. 13 und 14.

2-(4-Fluorphenyl)-2-oxazolidinylum-tetrafluoroborat (**10e**): Zu 0.60 g (2.97 mmol) *N*-(2-Chlor-ethyl)-4-fluorbenzamid (**23a**) in 5 ml wasserfreiem Acetonitril wird die Lösung von 0.58 g (2.98 mmol) Silbertetrafluoroborat in 5 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Anschließend wird 5 h auf 70°C erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert. Aus dem Filtrat wird durch Zugabe von 20 ml wasserfreiem Ether **10e** ausgefällt. Man filtriert ab und trocknet i. Vak. Ausb. 0.52 g (58%), Schmp. 122°C. – Spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BF}_5\text{NO}$ (253.0) Ber. C 42.72 H 3.58 N 5.56 Gef. C 42.35 H 3.37 N 5.46

2-(3-Fluorphenyl)-2-oxazolidinylium-tetrafluoroborat (**11e**): Einwaage 0.70 g (3.43 mmol) **23b** und 0.68 g (3.48 mmol) Silbertetrafluoroborat. Reaktionsdurchführung wie bei **10e**. Ausb. 0.50 g (47%), Schmp. 95 °C. – Spektroskopische Daten: Tab. 12–14.

C₉H₉BF₅NO (253.0) Ber. C 42.72 H 3.58 N 5.56 Gef. C 42.56 H 3.37 N 5.45

- 1) Cycloheptatriene, Norcaradiene, 10; 9. Mitteil.^{1a)} 1a) *W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Stezowski*, Chem. Ber. **115**, 99 (1982). – 1b) *W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089. – 1c) *W. Betz und J. Daub*, Chem. Ber. **107**, 2095 (1974).
- 2) Weitere Arbeiten über das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht: 2a) Lit.^{1a)} und dort zitierte Literatur. – 2b) *M. B. Rubin*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7791 (1981). – 2c) *K. Takeuchi, M. Arima und K. Okamoto*, Tetrahedron Lett. **22**, 3081 (1981). – 2d) *K. Takeuchi, H. Fujimoto und K. Okamoto*, Tetrahedron Lett. **22**, 4981 (1981). – 2e) *K. Takahashi, K. Takase und H. Toda*, Chem. Lett. **1981**, 979. – 2f) *W. Grimme und H. G. Köser*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5919 (1981). – 2g) *G. Welt, E. Wolf, P. Fischer und B. Föhlisch*, Chem. Ber. **115**, 3427 (1982). – 2h) *H. Dürr und R. Herges*, J. Mol. Struct. **89**, 71 (1982). – 2i) *D. Cremer und B. Dick*, Angew. Chem. **94**, 877 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 865 (1982). – 2j) *K. Takeuchi, T. Kitagawa, T. Toyama und K. Okamoto*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 313. – 2k) *W. Bauer und J. Daub*, Tetrahedron Lett. **23**, 4773 (1982). – 2l) *F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt und M. A. Abdel Rahman*, Angew. Chem. Suppl. **1982**, 331. – 2m) *W. Adam, F. Adamsky, F.-G. Klärner, E.-M. Peters, K. Peters, H. Rebollo, W. Rüngeler und H. G. von Schnering*, Chem. Ber. **116**, 1848 (1983). – 2n) *K. Takeuchi, T. Kitagawa, Y. Senzaki, H. Fujimoto und K. Okamoto*, Chem. Lett. **1983**, 69. – 2o) *C. D. Bedford und P. A. S. Smith*, J. Org. Chem. **48**, 4002 (1983).
- 3) Ausschnitte aus: 3a) *M. Michna*, Dissertation, Univ. Regensburg 1978. – 3b) *R. M. Strobl*, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1976.
- 4) *M. Balci, H. Fischer und H. Günther*, Angew. Chem. **92**, 316 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 301 (1980).
- 5) *H. Günther*, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 948 (1965).
- 6) 6a) Zur Berechnung der Grenzparameter von **1(b-d) ⇌ 2(b-d)** wurden die in Lit.^{1a)} angegebenen Meßdaten verwendet. – 6b) Die für **1** durch die Simulation erhaltenen chemischen Verschiebungen liegen im Bereich der für vergleichbare Verbindungen ermittelten Werte, siehe auch Lit.^{1a,1b)}.
- 7) *J. Topping*, Fehlerrechnung, Physik Verlag, Weinheim 1975.
- 8) 8a) *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, London 1966. – 8b) *C. H. Dungan und J. R. van Wazer*, Compilation of Reported ¹⁹F Chemical Shifts, Wiley Interscience, New York 1970. – 8c) *R. W. Taft jr., S. Ehrenson, I. C. Lewis und R. E. Glick*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5352 (1959).
- 9) Eine entsprechende Korrelation von ΔH° und σ_R unter Verwendung der Werte von 1-H(6-H) ergibt ΔH° ($\sigma_R = 0$) = 7.8 kcal/mol. Allerdings konnten für diese Berechnung die Verbindungen **1b** \rightleftharpoons **2b** nicht berücksichtigt werden.
- 10) *W. v. E. Doering und M. R. Willcott III*, zitiert in *J. A. Berson und M. R. Willcott III*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2494 (1966).
- 11) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **82**, 783 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 751 (1970).
- 12) *M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden*, zitiert in *C. A. Ramsden*, Chem. Br. **14**, 396 (1978).
- 13) *D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland und P. A. Kollman*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1255 (1980).
- 14) 14a) *C. Jutz und F. Voithenleitner*, Chem. Ber. **97**, 29 (1964). – 14b) *T. Niem und M. D. Rauscher*, J. Org. Chem. **42**, 275 (1977).
- 15) *G. R. Pettit, S. K. Gupta und P. A. Whitehouse*, J. Med. Chem. **10**, 692 (1967).

[31/84]