

5. Azimine IV. Kinetik und Mechanismus der thermischen Stereoisomerisierung von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen¹⁾)

von Lienhard Hoesch²⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(17.IX.80)

Azimines IV. Kinetics and Mechanism of the Thermal Stereoisomcrization of 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimines¹⁾)

Summary

Mixtures of (*1E,2Z*)- and (*1Z,2E*)-2-phenyl-1-phthalimido-3-*p*-tolyl-azimine (**3a** and **3b**, resp.) and (*1E,2Z*)- and (*1Z,2E*)-3-phenyl-1-phthalimido-2-*p*-tolyl-azimine (**4a** and **4b**, resp.) were obtained by the addition of oxidatively generated phthalimido-nitrene (**6**) to (*E*)- and (*Z*)-4-methyl-azobenzene (**7a** and **7b**, resp.). Whereas complete separation of the 4 isomers **3a**, **3b**, **4a** and **4b** was not possible, partial separation by chromatography and crystallization led to 5 differently composed mixtures of azimine isomers. The spectroscopic properties of these mixtures (UV., ¹H-NMR.) were used to determine the ratios of isomers in the mixtures, and served as a tool for the assignment of constitution and configuration to those isomers which were dominant in each of these mixtures, respectively.

Investigation of the isomerization of the azimines **3a**, **3b**, **4a** and **4b** within the 5 mixtures at various concentrations by ¹H-NMR.-spectroscopy at room temperature revealed that only stereoisomers are interconverted (**3a**↔**3b**; **4a**↔**4b**) and that the (*1E,2Z*)↔(*1Z,2E*) stereoisomerization is a unimolecular reaction. These observations exclude an isomerization mechanism *via* an intermediate 1-phthalimido-triaziridine (**2**) or *via* dimerization of 1-phthalimido-azimines (**1**), respectively. The 3-*p*-tolyl substituted stereoisomers **3a** and **3b** isomerized slightly slower than the 3-phenyl substituted ones **4a** and **4b**, an effect which is consistent with the assumption that the rate determining step of the interconversion of (*1E,2Z*)- and (*1Z,2E*)-1-phthalimido-azimines (**1a**↔**1b**) is the stereoisomerization of the stereogenic center at N(2),N(3), either by inversion of N(3) or by rotation around the N(2),N(3) bond. The total isomerization process is assumed to occur *via* the thermodynamically less stable (*1Z,2Z*)- and (*1E,2E*)-isomers **1c** and **1d**, respectively, as intermediates in undetectably low concentrations which stay in rapidly established equilibria with the observed, thermodynamically more stable (*1E,2Z*)- and (*1Z,2E*)-isomers **1a** and **1b**, respectively.

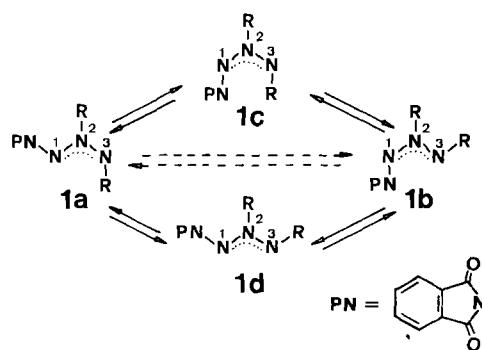
¹⁾ Azimine III: s. [1].

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich, Zollikerstrasse 107, 8008 Zürich.

At higher temperatures, the azimines **3** and **4** are transformed into *N*-phenyl-*N,N'*-phthaloyl-*N'*-*p*-tolyl-hydrazine (**8**) with loss of nitrogen.

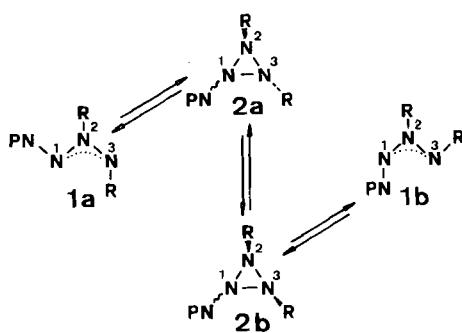
1. Einleitung. – 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (**1**, R = Aryl) wandeln sich in Lösung thermisch leicht vom (1*E*,2*Z*)- in das (1*Z*,2*E*)-Stereoisomere und umgekehrt um (**1a** \rightleftharpoons **1b**)³⁾ [2]. Für diese Isomerisierung wurden zwei mögliche Wege in Betracht gezogen [2]: a) Stereoisomerisierung durch planare Inversion von N(1) und N(3) bzw. durch Rotation um die N(1),N(2)- und um die N(2),N(3)-Bindung bzw. durch Kombination von Inversion und Rotation an beiden betroffenen stereogenen Zentren (N(1),N(2) und N(2),N(3)). Dabei könnte die Isomerisierung (**1a** \rightleftharpoons **1b**) eine direkte Stereoisomerisierung mit gekoppelter Konfigurationsänderung beider stereogener Zentren sein (gestrichelte Pfeile im *Schema 1*) oder aber – was wahrscheinlicher ist – ein stufenweiser Prozess über das (1*Z*,2*Z*)- bzw. über das (1*E*,2*E*)-Stereoisomere (**1c** bzw. **1d**) (ausgezogene Pfeile im *Schema 1*), wobei die Stereoisomerisierung an N(2),N(3) wegen deren grösseren Doppelbindungsgrades [1] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung **1a** \rightleftharpoons **1b** sein dürfte, dem Stereoisomerisierung an N(1),N(2) als sich rasch einstellende und ganz überwiegend nach **1a** bzw. **1b** verschobene Gleichgewichtsreaktion (**1a** \rightleftharpoons **1c** bzw. **1b** \rightleftharpoons **1d**) vorgelagert ist. b) Konstitutionelle Automerisierung über ein intermediäres Triaziridin **2** (intramolekulare Variante) (s. *Schema 2*) bzw. über ein Dimeres von **1**, das in mehreren Konstitutionen denkbar wäre (intermolekulare Variante), unter Stereoisomerisierung durch pyramidale Inversion eines der Arylgruppen tragenden N-Atome, d. h. in **2** N(2) oder N(3).

Experimentell können diese beiden Wege unterschieden werden, wenn ungleiche Arylgruppen an N(2) und N(3) in **1** vorhanden sind; denn dann dürften 4 Isomere, nämlich zwei Stereoisomerenpaare unterschiedlicher Konstitution, z. B.

Schema 1

³⁾ Die Konfiguration von **1a** bzw. **1b** (R = Aryl) an der N(2),N(3)-Bindung folgt aus UV.- [2] und ¹⁵N-NMR- sowie ¹³C-NMR-Befunden [3]. Für diejenige an N(1),N(2) ist anzunehmen, dass aus den gleichen Gründen wie bei den Stereoisomeren des 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimins (**1**, R = CH₃) [1] die Konfiguration beider stereogener Zentren (N(1),N(2) und N(2),N(3)) so voneinander abhängt, dass die (2*Z*)-Isomeren **1a** die (1*E*)-Konfiguration und die (2*E*)-Isomeren **1b** die (1*Z*)-Konfiguration besitzen.

Schema 2

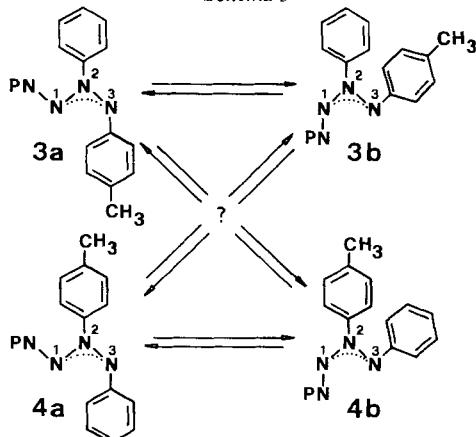


3 und 4, vorliegen (s. Schema 3). Eine Umwandlung aller 4 Isomeren ineinander während der ($1E, 2Z$)/($1Z, 2E$)-Isomerisierung wäre mit einem Mechanismus über ein intermediäres Triaziridin 2 vereinbar, sofern zugleich sichergestellt ist, dass es sich bei dieser Isomerisierung um einen intramolekularen Prozess handelt.

Aufgrund von orientierenden Experimenten [4] hatte es so ausgesehen, als ob bei der thermischen Isomerisierung von 2-Phenyl-3-*p*-tolyl- bzw. 3-Phenyl-2-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3 bzw. 4) neben deren Stereoisomerisierung ($3a \rightleftharpoons 3b$ bzw. $4a \rightleftharpoons 4b$) auch Konstitutionsisomerisierung ($3 \rightleftharpoons 4$) stattfindet^{4,5}.

Da bei den entsprechend substituierten (mit den 1-Phthalimido-aziminen 3 bzw. 4 vergleichbaren [2] [3]) Azoxyverbindungen inzwischen sichergestellt werden konnte, dass dort keine Konstitutionsisomerisierung während der thermischen

Schema 3



⁴⁾ Die auf einer Diplomarbeit [4] beruhende Erwähnung einer Konstitutionsisomerisierung $3 \rightleftharpoons 4$ in [5] wird durch die vorliegende Arbeit richtiggestellt.

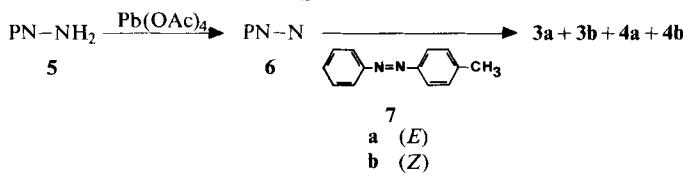
⁵⁾ In der vorliegenden Arbeit wurden in den Gemischen der isomeren Azimine 3 und 4 immer nur höchstens 4 Isomere beobachtet, die als Gemische von $3a$, $3b$, $4a$, $4b$ plausibel interpretierbar sind. Zusätzliche, bezüglich N(1),N(2) stereoisomere Verbindungen treten also hier ebensowenig auf wie bei den Aziminen 1 mit gleichen Substituenten an N(2) und N(3) (vgl. ³)).

Stereoisomerisierung stattfindet [6], schien es wichtig, die Verhältnisse bei Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (**3** bzw. **4**) zu überprüfen und anhand kinetischer Untersuchungen den postulierten [2] intramolekularen Charakter der Isomerisierungsreaktionen von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1**, R = Aryl) experimentell zu sichern. Diese Arbeit widerlegt die in [4] behauptete thermische Gleichgewichtseinstellung zwischen allen 4 Isomeren von **3** und **4** und bringt kinetische Evidenzen für die Monomolekularität der (1*E*,2*Z*)/(1*Z*,2*E*)-Isomerisierung von **3** und **4**.

2. Synthese und Konstitutions- bzw. Konfigurationszuordnung von Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3** bzw. **4**).** - 2.1. *Synthesen.* Addition des aus *N*-Aminophthalimid (**5**) oxydativ erzeugten Phthalimido-nitrens (**6**) an (*E*)- und (*Z*)-4-Methylazobenzol (**7a** bzw. **7b**) unter den in [2] angegebenen Bedingungen führte nach Abtrennung der nicht verbrauchten Azoverbindungen **7** und der Nebenprodukte (insbesondere Phthalimid [2] [7]) und teilweiser Produktauf trennung durch Chromatographie bei Temperaturen < 10° jeweils zu Gemischen von 4 isomeren Aziminen, die sich in den ¹H-NMR.-Spektren der Rohfraktionen in Deuterochloroform durch 4 Methylsingulette der Tolylgruppen bei δ = 2,41 (Isomer I), 2,27 (Isomer II), 2,32 (Isomer III) und 2,18 ppm (Isomer IV) zu erkennen gaben. Aus den relativen Intensitäten dieser Signale wurden die Anteile der 4 Isomeren ermittelt (s. Tab. 1; zur Zuordnung s. unten).

Da weitere chromatographische Trennversuche nicht zu isomerenreineren Produkten führten, wurden die in *Tabelle 1* aufgeführten 3 Azimin-Rohfraktionen kristallisiert, der Inhalt der Mutterlaugen anschliessend erneut chromatographiert und die dabei erhaltenen 2 Azimin-Fraktionen ebenfalls kristallisiert. Diese ins-

Schema 4

Tabelle 1. Ausbeuten der vier isomeren Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimine **3a**, **3b**, **4a** und **4b**^{a)}

Konfiguration der Azo-verbindung 7	Fraktion ^{b)} % -Anteil in den Azimin-Fraktionen (Ausbeute in mol-% bezogen auf die eingesetzte Azoverbindung 7)				Ausbeute an (1 <i>E</i> ,2 <i>Z</i>)- bzw. (1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i>)-aziminen		Durch Kristallisation erhaltene Azimin-Isomeren-gemische (Ausbeute)
	I (= 4a)	II (= 3a)	III (= 3b)	IV (= 4b)	I + II	III + IV	
<i>E</i>	0,4-0,5 0,2-0,4	49 (4,9) 13 (2,7)	25 (2,5) 13 (2,7)	8 (0,8) 31 (6,5)	18 (1,8) 43 (9,0)	12,6% 18,0%	A (3,5%) B (10,7%)
<i>Z</i>	^{c)} 17 (16,1)	10 (9,5)	39 (37,1)	34 (32,3)	25,6%	69,4%	C (58%)

^{a)} Bzgl. der Zuordnungsproblematik der Isomeren I-IV zu den Strukturen **3a**, **3b**, **4a** und **4b** s. Text.

^{b)} Die Fraktionen sind durch Angabe ihrer Rf-Werte in der präparativen Schichtchromatographie bezeichnet.

^{c)} Azimin-Gesamtfraktion aus Säulenchromatographie.

Tabelle 2. Zusammensetzung und Eigenschaften der kristallinen Azimin-Isomerengemische A-E

Ge- misch	Smp. ^{a)}	UV. (C ₂ H ₅ OH)	¹ H-NMR.-Spektren (100 MHz, CDCl ₃)		Methylsingulette der Isomeren I-IV, deren Zuordnung ^{b)} und proz. Anteile ^{c)}			
			¹ H-NMR.-Spektren (100 MHz, CDCl ₃)		Methylsingulette der Isomeren I-IV, deren Zuordnung ^{b)} und proz. Anteile ^{c)}			
			Aromat. H		$\delta = 2,41$ (I = 4a)	$\delta = 2,27$ (II = 3a)	$\delta = 2,32$ (III = 3b)	$\delta = 2,18$ (IV = 4b)
A	118-120°	Max. 341/15550 Sch. 313/12130 Max. 218/37200	8,14/d, J = 9, 2 H 8,0-6,5/m, 11 H	85	6	4	5	
B	102-108°	Max. 345/ 8750 Sch. 313/ 7220 Max. 217/37600	8,3-6,5/m, 13 H	26	5	29	40	
C	106-109°	Max. 348/ 6540 Max. 217/38000	8,0-6,6/m, 13 H	-	-	57	43	
D	111-117°	Max. 343/15640 Sch. 313/12250 Max. 218/37300	8,3-8,0/d × m, J = 9, 2 H 8,0-6,8/m, 11 H	53	39	5	3	
E	105-110°	Max. 348/ 6820 Max. 219/37600	8,0-6,5/m, 13 H	3	3	53	41	

^{a)} Alle Proben zersetzen sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung.

^{b)} Bzgl. der Zuordnungsproblematik der Isomeren I-IV zu den Strukturen 3a, 3b, 4a und 4b siehe Text.

^{c)} Die Summe der Integrationswerte der 4 CH₃-Signale ergab jeweils 3 H.

gesamt 5 kristallinen Azimin-Isomerengemische A-E (s. Tab. 2) wurden jeweils vor der Messung ihrer Spektraldaten bzw. vor den Isomerisierungsversuchen (s. Kap. 3) fein zerrieben, um ihre Homogenität zu gewährleisten.

Dass es sich bei allen 5 Gemischen A-E um solche von Phenyl-p-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3 und 4) handelte, folgte aus den Elementaranalysen und aus ihren Spektraldaten (UV., IR., ¹H-NMR.; s. exper. Teil und Tab. 2) im Vergleich zu denen von 2,3-Diphenyl- bzw. 2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-aziminen (1, R = C₆H₅ bzw. p-CH₃C₆H₄) [2].

2.2. Konfigurationszuordnungen. Der erwähnte Vergleich diente auch dazu, den Isomeren I-IV mit gewissen Vorbehalten definierte Strukturen zuzuordnen. Die Zuordnung der Konfiguration ist dabei einfacher und sicherer als die der Konstitution⁶⁾ und stützt sich einerseits auf die UV.-Spektren (s. Tab. 2), welche bei A und D den für (1E, 2Z)-2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (1a, R = Aryl) typischen Habitus zeigen (Max. \approx 342 nm ($\epsilon \approx$ 15000); Sch. \approx 313 nm ($\epsilon \approx$ 12000) und bei C und E für die (1Z,2E)-Isomeren 1b (R = Aryl) typisch sind (Max. \approx 348 nm ($\epsilon \approx$ 6500) (vgl. Tab. 1 in [2]), während B nach seinem UV.-Spektrum ein Isomerengemisch mit ähnlich grossen Anteilen von (1E,2Z)- und (1Z,2E)-Stereoisomeren zu sein scheint; andererseits ist ein grösserer Rf-Wert im Dünnschichtchromatogramm (DC.) für (1E,2Z)-1-Phthalimido-azimine (1a) als für deren (1Z,2E)-Isomeren 1b charakteristisch [2]. In der Tat zeigen A und D im analytischen DC. einen Hauptfleck bei Rf = 0,55 und einen schwachen Fleck bei Rf = 0,41, während C und E ihren Hauptfleck bei Rf = 0,41 haben (C nur dieser Fleck; bei E noch ein schwacher Fleck bei Rf = 0,55). B zeigt ähnlich intensive Flecken bei Rf = 0,55 und 0,41. Weiterhin ist bekannt [2], dass die Addition des Phthalimido-nitrens (6) an aromatische (E)- und (Z)-Azoverbindungen unter partieller Erhaltung der relativen Konfiguration dieser Substrate abläuft, und zwar besonders ausgeprägt bei Addition an die (Z)-konfigurierten Verbindungen. Im ¹H-NMR.-Spektrum des Rohprodukts der Addition des Nitrens 6 an das (Z)-konfigurierte 7b sind zwei Methylsingulette dominant (s. Tab. 1), nämlich jene von Isomer III und IV bei $\delta = 2,32$ und 2,18 ppm. Diese beiden Signale sind nach der Kristallisation die einzigen Methylsingulette im ¹H-NMR.-Spektrum des

⁶⁾ Vgl. die analoge Situation bei unsymmetrisch substituierten, aromatischen Azoxyverbindungen [6].

Azimin-Isomerengemisches C, also den (*1Z,2E*)-Isomeren **3b** und **4b** zuzuordnen, während die vordere Fraktion des Rohproduktes aus der Addition von **6** an das (*E*)-konfigurierte **7a** die intensivsten Methy singulette bei $\delta = 2,41$ und $2,27$ ppm (Isomeren I und II) aufweist, von denen dasjenige bei $\delta = 2,41$ ppm im Gemisch **A** mit 85% dominant ist, womit den Isomeren I und II die (*1E,2Z*)-Konfiguration zukommen sollte, d.h. Struktur **3a/4a**.

Aus allen drei Argumenten folgt, dass die Azimin-Isomerengemische mit relativ hohem Anteil an Isomer I und II, d.h. **A** und **D**, überwiegend die (*1E,2Z*)-konfigurierten Azimine **3a** und **4a** und dass **C** und **E**, die hauptsächlich aus den Isomeren III und IV bestehen, im wesentlichen die (*1Z,2E*)-Azimine **3b** und **4b** enthalten. In Übereinstimmung mit den UV.- und DC.-Befunden (s. oben) bestünde demnach das Azimin-Isomerengemisch **B** gemäss seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tab. 2) zu 31% aus den (*1E,2Z*)- und zu 69% aus den (*1Z,2E*)-Isomeren von **3** und **4**.

2.3. Konstitutionszuordnungen. Die Zuordnung der Konstitutionen **3** und **4** zu den Isomeren I–IV kann sich nur auf eine $^1\text{H-NMR}$ -Beobachtung stützen, deren Interpretation die Gültigkeit der in Fussnote 3 getroffenen Annahme über die Beziehung zwischen der N(1), N(2)- und der N(2), N(3)-Konfiguration voraussetzt (vgl. [1]). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Azimin-Isomerengemische **A** und **D** (überwiegend (*1E,2Z*)-konfigurierte Isomeren enthaltend) erkennt man bei $\delta = 8,14$ ppm ein Zweiprotonen-Dublett ($J = 9$ Hz), das bei **A** einem wenig intensiven Multiplett überlagert ist und das bei **D** durch zusätzliche Kopplungen als dublettoides Multiplett erscheint. **A** enthält zu 85% das (*1E,2Z*)-Isomere I, dem wir die Konstitution **4a** zuordnen, da die *cis*-vicinale Lage von *p*-Tolyl- und Phthalimidogruppe zu einer Entschirmung der *ortho*-Protonen am aromatischen Ring an N(2) führen könnte⁷). Damit wäre das erwähnte Dublett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **A** den *ortho*-Protonen des *p*-Tolylrestes in **4a** zuordnen. Das entsprechende Tieffeldsignal im Spektrum von **D** wäre als Überlagerung eines Dubletts ($J = 9$ Hz) der *ortho*-Protonen am *p*-Tolylrest von **4a** (zu 53% in **D**) und eines doppelten Dubletts ($J_{ortho} = ca. 9$ Hz, $J_{meta} = 2-3$ Hz) der *ortho*-Protonen am Phenylrest in **3a** (zu 39% in **D**) zu interpretieren. Im Einklang mit einer solchen Deutung findet sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (*1E,2Z*)-2,3-Diphenyl- und von (*1E,2Z*)-2,3-Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimin (**1a**, R = C₆H₅ bzw. *p*-CH₃–C₆H₄) (vgl. [2]) jeweils ein doppeltes Zweiprotonen-Dublett bei 8,10 ppm ($J = 8$ und 1,5 Hz) bzw. ein Zweiprotonen-Dublett bei 8,15 ppm ($J = 9$ Hz)⁸, die als Signale der *ortho*-Protonen des jeweils an N(2) sitzenden aromatischen Ringes zu interpretieren wären.

Für die Konstitutionszuordnung der (*1Z,2E*)-Isomeren III und IV liefern die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Anhaltspunkte. Es sei nur bemerkt, dass die Gemische **C** und **E** keine Absorptionen aromatischer Protonen bei $\delta > 8,0$ ppm zeigen, wie es auch bei anderen (*1Z,2E*)-2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1b**, R = Aryl) der Fall ist (vgl. [2]), da bei deren (*1Z*)-Konfiguration kein Entschirmungseffekt der Phthalimidogruppe auf den Arylrest an N(2) wirksam werden kann. Obwohl unsere Schlussfolgerungen im Kapitel 3 bezüglich des nicht über ein intermediäres Triaziridin **2** verlaufenden Isomerisierungsmechanismus von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1**, R = Aryl) unabhängig von den Konstitutionszuordnungen für I–IV sind, ordnen wir vorläufig einmal dem Isomeren III die Struktur **3b** und dem Isomeren IV die Struktur **4b** zu, um die folgende Diskussion zu vereinfachen⁹.

3. Thermische Isomerisierungen der Azimin-Isomerengemische A bis E. – Die Isomerisierung der Azimine **3** bzw. **4** wurde anhand der Veränderungen der relativen Anteile der Methy singulette in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Azimin-Isomerengemische **A**–**E** bei $25 \pm 0,2^\circ$ in Deuteriochloroform bis zum Erreichen des Gleichgewichts untersucht. Während der Messperiode von 20 bis 30 Std. traten keine neuen Signale außer den bekannten der Isomeren I–IV in den Spektren auf. Das Produkt der thermischen Fragmentierung der Azimine **3** und **4**, nämlich *N*-Phenyl-*N,N'*-phthaloyl-*N'*-*p*-tolylhydrazin (**8**) (s. Kap. 4), hat sein Methyl-

- ⁷⁾ Vgl. die Befunde bei 1-Phthalimido-aziridinen, bei denen an die C-Atome des Dreirings gebundene H-Atome in *cis*-Lage zur Phthalimidogruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tieferem Feld absorbieren als solche in *trans*-Lage [8].
- ⁸⁾ Dieser Befund war in unserer früheren Arbeit [2] nicht erwähnt worden. Er ist erst durch Kenntnis der aus [1] folgenden (*E*)-Konfiguration der erwähnten 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (**1a**, R = Aryl) interpretierbar geworden.
- ⁹⁾ Im Kapitel 3 finden sich kinetische Argumente zur Stützung dieser Konstitutionszuordnungen.

singulett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 2,23$ ppm und wäre neben den Signalen der Azimin-Isomeren I-IV erkennbar gewesen. Es bildet sich offensichtlich noch nicht unter den thermisch milden Bedingungen der Isomerisierungsreaktionen.

Es zeigte sich, dass die Abnahme des Signals von I ($\delta = 2,41$ ppm) mit einer entsprechenden Zunahme desjenigen von IV ($\delta = 2,18$ ppm) bzw. umgekehrt verknüpft ist und ein analoger Zusammenhang, einem etwas langsameren Prozess entsprechend, zwischen den Signalen von II ($\delta = 2,27$ ppm) und III ($\delta = 2,32$ ppm) besteht. Die Summe der Anteile von I+IV bzw. diejenige der Anteile von II+III blieb jeweils vom Anfang bis zum Erreichen des Gleichgewichtes konstant (s. Spalte 6 in Tab. 3), d. h. I isomerisierte sich zu IV und umgekehrt bzw. II isomerisierte sich zu III und umgekehrt.

Damit wird ein intermediäres Triaziridin **2**, über das eine Gleichgewichtseinstellung zwischen allen 4 Isomeren (I, II, III und IV = **4a**, **3a**, **3b** und **4b**) zu erwarten wäre, als Zwischenprodukt der Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (**1**) ausgeschlossen. Denn es ist nicht einzusehen, warum ein z. B. aus **3a** bzw. **4a** gebildetes Triaziridin **2a** (mit ungleichen, aber recht ähnlichen Arylgruppen als Substituenten R) nach seiner Stereoisomerisierung zu **2b** sich nur zum Azimin **4b**, nicht aber zu **3b** (bzw. nur zu **3b**, nicht aber zu **4b**) wieder öffnen sollte.

Für eine Gleichgewichtsreaktion $A \xrightleftharpoons[k]{k'} B$ lässt sich bei Kenntnis der Gleichgewichtskonzentration $[A]_\infty$, das integrierte Zeitgesetz formulieren [9]:

$$\ln \left(\frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} \right) = (k + k')t,$$

wobei $[A]_0$ die Anfangskonzentration und $[A]$ die beim Zeitpunkt t noch vorhandene Konzentration der Komponente A bedeuten. Umformung ergibt $\ln([A] - [A]_\infty) = \ln([A]_0 - [A]_\infty) - (k + k')t$. Graphische Darstellung von $\ln([A] - [A]_\infty)$ gegen t liefert bei Gültigkeit dieses Zeitgesetzes für die betrachtete Reaktion eine Gerade mit der Neigung $-(k + k')$. Zusammen mit der Gleichgewichtskonstanten $[B]_\infty/[A]_\infty = K = k/k'$ lassen sich damit k und k' separat berechnen.

Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Konzentrationsänderungen (jeweils 10 Messpunkte in den 7 Experimenten der Tab. 3) bis zur Gleichgewichtseinstellung ergab gemäss dem obigen Ansatz in allen Fällen für $\ln([A] - [A]_\infty)$ gegen t mit A=I oder IV bzw. II oder III je eine Gerade, deren Neigung innerhalb der Messgenauigkeit unabhängig war von der Art des eingesetzten Azimin-Isomerengemisches und dessen Konzentration (Variation um den Faktor 3, s. Exper. 4 und 5 bzw. 6 und 7 in Tab. 3). Es handelt sich bei den Isomerisierungen also um monomolekulare Reaktionen, d. h. intramolekulare Prozesse. Die Geschwindigkeitskonstanten bei $25 \pm 0,2^\circ$ betragen:

für I \rightarrow IV, d. h. **4a** \rightarrow **4b**: $4,79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k_4$

für IV \rightarrow I, d. h. **4b** \rightarrow **4a**: $4,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k'_4$

für II \rightarrow III, d. h. **3a** \rightarrow **3b**: $1,65 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k_3$

für III \rightarrow II, d. h. **3b** \rightarrow **3a**: $1,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k'_3$.

Die Isomeren II und III sind also etwas konfigurationsstabilier als die Isomeren I und IV.

Da oben ein intermediäres Triaziridin **2** als Zwischenprodukt der Isomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (**1**) ausgeschlossen wurde, muss es sich bei dem intramolekularen Isomerisierungsprozess (**1a** \rightleftharpoons **1b**) um eine Stereoisomerisierung

Tabelle 3. Kinetik der Isomerisierung von Phenyl-p-tolyl-1-phthalimido-aziminien (**3** und **4**) in Deuteriochloroform bei $25 \pm 0.2^\circ$

Exp. Azimin- Nr. Iso- meren- gemisch	Azimin- Gesamt- konzen- tration [mol/l]	Anfangskonzentration der Azimin-Isomeren [mol/l] ^{a)}	Gleichgewichtskonzentration der Azimin-Isomeren [mol/l] ^{a)}				Konzentrationsvergleich [mol/l]				Gleichgewichts- konstanten $(k+k') \cdot 10^{-5}$ [s ⁻¹]						
			I + III				I + IV				I \rightleftharpoons IV						
			I	II	III	IV	I	II	III	IV	t ₀	t _∞	K ₄	K ₃	III/II	K ₄	
1 A	0,250	0,2125	0,015	0,010	0,0125	0,108	0,011	0,015	0,116	0,025	0,026	0,225	0,224	1,074	1,277	8,0	
2 B	0,285	0,074	0,014	0,083	0,114	0,090	0,042	0,058	0,095	0,097	0,100	0,188	0,185	1,056	1,381	9,5	
3 C	0,285	-	-	-	0,162	0,123	0,057	0,067	0,090	0,063	0,162	0,167	0,123	0,120	1,105	1,344	10,0
4 D	0,250	0,133	0,097	0,012	0,008	0,072	0,045	0,064	0,075	0,109	0,103	0,141	0,147	1,042	1,423	9,0	
5 D	0,833	0,441	0,325	0,042	0,025	0,231	0,149	0,210	0,243	0,367	0,359	0,466	0,474	1,051	1,408	9,0	
6 E	0,250	0,008	0,008	0,132	0,102	0,051	0,061	0,082	0,056	0,140	0,143	0,110	0,107	1,098	1,344	9,3	
7 E	0,750	0,024	0,024	0,396	0,306	0,158	0,175	0,244	0,173	0,420	0,419	0,330	0,331	1,095	1,395	10,0	
Mittelwerte																	
														1,074	1,367	9,25	
																2,85	

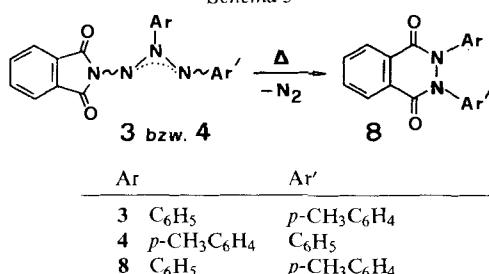
^{a)} Berechnet mit den aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelten relativen Anteilen der Isomeren I-IV (vgl. Tab. 2 für die Anfangskonzentrationen).

gemäss Weg a) im Kapitel 1 - vermutlich *via* **1c** bzw. **1d** - handeln, und die erwähnten Geschwindigkeitskonstanten sind Bruttogeschwindigkeitskonstanten. Unter den im Kapitel 1 genannten Voraussetzungen, dass a) die Stereoisomerisierung an N(2), N(3) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dass b) die Stationärkonzentration des (1Z, 2Z)- und die des (1E, 2E)-Isomeren (**1c** bzw. **1d**) sehr klein sein dürfte und dass c) die Gleichgewichtseinstellung dieser zuletzt genannten Stereoisomeren mit den thermodynamisch stabileren (1E, 2Z)- bzw. (1Z, 2E)-Isomeren (**1a** bzw. **1b**) eine vergleichsweise rasche Reaktion ist, lässt sich der Unterschied in der Isomerisierungsgeschwindigkeit des Paars II/III einerseits und des Paars I/IV andererseits im Einklang mit unseren Konstitutionszuordnungen (II/III = 3; I/IV = 4) deuten: Eine *p*-Tolylgruppe am negativ polarisierten N(3) von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1**) (vgl. [3]), wie es bei **3** der Fall ist, sollte nämlich vermöge ihres +I-Effektes die Barriere der planaren Inversion von N(3), aber auch diejenige der Rotation um die N(2), N(3)-Bindung im Vergleich zu einer Phenylgruppe an N(3) erhöhen (vgl. [10]). Wenn nun die Isomerisierung des in der N(2), N(3)-Bindung lokalisierten stereogenen Elements der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Isomerisierung (**1a** \rightleftharpoons **1b**) ist, wird es verständlich, warum die Stereoisomeren von **3** (Isomeren II und III) konfigurationsstabilier sind als diejenigen von **4** (Isomeren I und IV).

Eine umgekehrte Konstitutionszuordnung für III und IV würde für den Isomerisierungsprozess eine mit der (1E, 2Z)/(1Z, 2E)-Stereoisomerisierung gekoppelte Substituentenwanderung von N(2) nach N(3) und umgekehrt im Sinne einer dyotropen Umlagerung [11] erfordern, durch die **3a** nur mit **4b** und **3b** nur mit **4a** ins Gleichgewicht gebracht würde. Es gibt jedoch keine Beispiele der Wanderung von Kohlenstoffliganden auf einem Stickstoffgerüst [11], die einem solchem Umlagerungstyp entsprechen.

4. Thermische Fragmentierungen. – Unter energischeren thermischen Bedingungen (30 Std. bei 60° in Chloroform) spaltet sich aus den Aziminen in den Isomerengemischen **B–E** Stickstoff ab unter Bildung von *N*-Phenyl-*N*,*N*'-phthaloyl-*N*',*p*-tolylhydrazin (**8**). Es findet also die bekannte [2] [12] Fragmentierungsreaktion von 1-Phthalimidoaziminen (**1**) statt. Das Produkt **8** wurde durch seine Spektraldaten (s. exper. Teil) im Vergleich mit denen anderer *N,N'*-Phthaloyl-hydrazine (s. [2]) identifiziert.

Schema 5



Ich danke Prof. A. S. Dreiding für Unterstützung dieser Arbeit und wertvolle Diskussion der Ergebnisse.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Es gelten die in [2] verwendeten Abkürzungen und Angaben mit den folgenden Ergänzungen: analytische und präparative Dünnschichtchromatogramme (anal. bzw. präp. DC.) wurden in CH_2Cl_2 auf 4×10 cm Folien (*Macherey-Nagel & Co.*, Polygram Sil N-HR/UV 254, Schicht 0,1 mm) bzw. auf 20×20 cm Platten (*Merck PSC*-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254, Schicht 2 mm) ausgeführt. - Bei den IR.-Spektren sind nur die deutlich erkennbaren Banden zwischen 3600 und 1400 cm^{-1} aufgeführt. - Die Mengenverhältnisse der isomeren Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimine (**3** und **4**) in den Gemischen, kurz als Azimin-Isomerengemische bezeichnet, wurden anhand der Höhe der Methylsingulette in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz, CDCl_3) bestimmt. Diese so bestimmten Verhältnisse stimmen innerhalb einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ mit denen aus der Integration dieser Signale überein. - Die kristallinen Azimin-Isomerengemische wurden vor der Aufnahme ihrer Spektren bzw. vor den Isomerisierungsversuchen (s. Exper. 3) im Achatmörser fein pulverisiert.

2. Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (5**) in Gegenwart von (*E*)- und (*Z*)-4-Methyl-azobenzol (**7a** bzw. **7b**). - Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in [2] ausgeführt. - 2.1. Aus 756 mg (4,0 mmol) **7a**, bereitet nach [13] (Smp. 68–69° (nach [13]: 71–72°)), in 20 ml CH_2Cl_2 wurden nach 2maliger präp. DC. bei 4°, raschem Eluieren der farbigen Zonen mit CHCl_3 und Eindampfen bei 10° drei Fraktionen erhalten:**

- a) $R_f = 0,7$ –0,9; 522 mg (69%) zurückgewonnenes **7a**, Smp. 67–69°;
- b) $R_f = 0,4$ –0,5; 142 mg (10%) Azimin-Isomerengemisch als orange-gelbes Öl, anal. DC.: $R_f = 0,55$ (stark) und 0,41 (mittel).

$^1\text{H-NMR}$: 8,2–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (Isomer I); 2,32/*s* (Isomer III); 2,27/*s* (Isomer II) und 2,18/*s* (Isomer IV) im Verhältnis 49:8:25:18, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von (*Z*)-2-*Phenyl-1-phthalimido-3-p-tolyl-azimin* (**3a**), (*E*)-2-*Phenyl-1-phthalimido-3-p-tolyl-azimin* (**3b**), (*Z*)-3-*Phenyl-1-phthalimido-2-p-tolyl-azimin* (**4a**) und (*E*)-3-*Phenyl-1-phthalimido-2-p-tolyl-azimin* (**4b**) im Verhältnis 25:8:49:18); beim Versetzen des Öls mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther kristallisierten 50 mg (3,5%) *Azimin-Isomerengemisch A* in gelben Nadelchen, Smp. 118–120° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 (stark) und 0,41 (schwach); UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 341/15550; 313/12130 (Sch.); 218/37200; IR. (KBr): 1785*m* und 1730*s* (Imid-CO); 1608*m* und 1596*w* (Aryl); 1496*w*; 1489*m*; 1470*m*; 1460*m*; 1445*m*; $^1\text{H-NMR}$: 8,14/*d*, *J* = 9, mit Multiplettuntergrund, 2 H (H_{ortho} von *p*-Tolyl-N(2) in **4a**); 8,0–6,5/*m*, 11 H (übrige Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 85:4:6:5, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 6:4:85:5); $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,65 H 4,53 N 15,82%];

c) $R_f = 0,2$ –0,4; 299 mg (21%) Azimin-Isomerengemisch als rotes Öl, anal. DC.: $R_f = 0,55$ (schwach) und 0,41 (stark) [$^1\text{H-NMR}$: 8,2–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 13:31:13:43, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 13:31:13:43); beim Versetzen des Öls mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther kristallisierten 153 mg (10,7%) *Azimin-Isomerengemisch B* in orangefarbenen Nadelchen, Smp. 102–108° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 und 0,41; UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 345/8750; 313/7220 (Sch.); 217/37600; IR. (KBr): 1783*m* und 1729*s* (Imid-CO); 1608*m* und 1596*w* (Aryl); 1498*m*; 1490*m*; 1470*m*; 1460*m*; 1444*m*; $^1\text{H-NMR}$: 8,3–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 26:29:5:40, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 5:29:26:40); $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (356,42) Ber. 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,74 H 4,53 N 15,88%].

2.2. Aus 980 mg (5,0 mmol) **7b**, bereitet nach [14] (Smp. 35–36° (nach [14]: 42–45°)), in 25 ml CH_2Cl_2 wurden durch Säulenchromatographie bei 4° an 25 g Kieselgel in CH_2Cl_2 zwei farbige Fraktionen erhalten:

a) Hellgelber Vorlauf, enthaltend 29 mg (3%) zurückgewonnenes **7b** als orange-rotes Öl, UV. und IR. identisch mit denen des eingesetzten **7b**;

b) Orange-rote Fraktion, enthaltend 1,691 g (95%) Azimin-Isomerengemisch als rotes Öl, anal. DC.: 0,55 (schwach) und 0,41 (stark) [$^1\text{H-NMR}$: 8,2–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 17:39:10:34, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 10:39:17:34); beim Versetzen des Öls mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther kristallisierten 1,024 g (58%) *Azimin-Isomerengemisch C* in orange-roten Nadelchen, Smp. 106–109° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,41; UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 348/6540; 217/38000; IR. (KBr): 1775*m* und 1728*s* (Imid-CO); 1605*m* und 1592*w* (Aryl); 1502*w*; 1482*m*; 1467*m*; 1455*m*; 1437*m*; $^1\text{H-NMR}$: 8,0–6,6/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,32/*s* (III), 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 57:43; $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,64 H 4,63 N 15,42%].

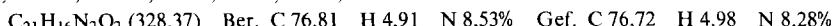
Aus den vereinigten Mutterlaugen der Azimin-Isomerengemische **A**, **B** und **C** (s. Exper. 2.1 und 2.2) wurde nach erneuter präp. DC. und Kristallisation des Inhalts der Zonen bei $R_f = 0,4\text{--}0,5$ bzw. $0,2\text{--}0,4$ durch Versetzen mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther zusätzlich isoliert:

a) 130 mg *Azimin-Isomerengemisch D* in gelben Nadelchen, Smp. $111\text{--}117^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 (stark) und 0,41 (schwach) [UV. (C_2H_5OH): 343/15640; 313/12250 (Sch.); 218/37300; IR. (KBr): 1784m und 1731s (Imid-CO); 1606m und 1594w (Aryl); 1495w; 1488m; 1469m; 1458m; 1444m; 1H -NMR.: 8,3–8,0/dublettoides *m* ($J = ca. 9$), 2 H (H_{ortho} von *p*-Tolyl-N(2) in **4a** und von Phenyl-N(2) in **3a**); 8,0–6,8/*m*, 11 H (übrige Aryl-H); 2,41/*s*(I), 2,32/*s*(III), 2,27/*s*(II) und 2,18/*s*(IV) im Verhältnis 53:5:39:3, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b**) im Verhältnis 39:5:53:3; $C_{21}H_{16}N_4O_2$ (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,92 H 4,61 N 15,59%];

b) 310 mg *Azimin-Isomerengemisch E* in orange-roten Nadelchen, Smp. $105\text{--}110^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 (schwach) und 0,41 (stark) [UV. (C_2H_5OH): 348/6820; 219/37600; IR. (KBr): 1778m und 1727s (Imid-CO); 1603m und 1594w (Aryl); 1498w; 1480m; 1468m; 1458m; 1439m; 1H -NMR.: 8,0–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s*(I), 2,32/*s*(III), 2,27/*s*(II) und 2,18/*s*(IV) im Verhältnis 3:53:3:41, zusammen 3 H (CH_3 -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b**) im Verhältnis 3:53:3:41; $C_{21}H_{16}N_4O_2$ (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,85 H 4,68 N 15,44%].

3. Thermische Isomerisierung von Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3** und **4**).** – Sieben Proben der Azimin-Isomerengemische **A**–**E** aus Exper. 2.1 und 2.2 wurden in je 0,35 ml 10% TMS enthaltendem $CDCl_3$ (Konzentrationen s. Tab. 3) gelöst und die Veränderungen der Isomerenverhältnisse bis zum Gleichgewicht 1H -NMR.-spektroskopisch bei $25 \pm 0,2^\circ$ anhand der Methylsingulette bei 2,41 (Isomer I), 2,32 (Isomer III), 2,27 (Isomer II) und 2,18 ppm (Isomer IV) verfolgt. Ausser diesen 4 Signalen traten keine weiteren Signale bei 2,5–2,0 ppm auf. Die Auswertung erfolgte nach [9], und zwar wurde nach Umrechnung der Isomerenverhältnisse in Konzentrationen für die jeweils anfangs (t_0) überwiegend vorhandenen Isomeren die logarithmische Differenz der Konzentrationen bei jeweils mindestens 10 Messzeiten vor Erreichen des Gleichgewichts und der Konzentration im Gleichgewicht (t_∞) gegen t aufgetragen. Die Neigung der jeweils resultierenden Graden entspricht $-(k+k')$ (s. Tab. 3), wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Hin- und k' die der Rückreaktion ist. Unter Einbezug der Gleichgewichtskonstanten $K_3 = ([III]/[II])_{t_\infty} = k_3/k'_3$ für die Reaktion **3a** \rightleftharpoons **3b** bzw. $K_4 = ([IV]/[I])_{t_\infty} = k_4/k'_4$ für die Reaktion **4a** \rightleftharpoons **4b** (s. Tab. 3) wurde nach Mittelung über die 7 Experimente $k_3 = 1,65 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k'_3 = 1,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 4,79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k'_4 = 4,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ berechnet.

4. Thermische Fragmentierung der Azimine **3 und **4** zu *N*-Phenyl-*N,N'*-phthaloyl-*N'*-*p*-tolylhydrazin (**8**).** – Je 100 mg (0,28 mmol) der Azimin-Isomerengemische **B**–**E** wurden in je 10 ml Chloroform 30 Std. unter Rückfluss erhitzt. Durch präp. DC. wurden aus einer farblosen Zone bei $R_f = 0,1$ jeweils 73–78 mg (79–85%) **8** in farblosen Nadeln (aus C_2H_5OH) isoliert, Smp. $148\text{--}149^\circ$. – IR. ($CHCl_3$): 3000m; 1648s (Phthaloyl); 1610m und 1598w (Aryl); 1510m; 1500m; 1487m; 1470m; 1457m. – 1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 8,42 und 7,86/AA'MM'-System, $J_{AM} + J_{AM'} = 9$ Hz, 4 H (Phthal-H); 7,4–6,8/*m*, 9 H (Phenyl- und *p*-Tolyl-H); 2,23/*s*, 3 H (CH_3 -Aryl). – MS.: 328/100 (*M*): 283/12; 237/24; 224/20; 223/13; 179/12; 106/12; 105/96; 104/61; 91/30; 78/12; 77/30; 76/59.



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. 62, 1202 (1979).
- [2] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding, Helv. 60, 816 (1977).
- [3] W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding & W. von Philipsborn, Org. Magn. Res. 9, 382 (1977).
- [4] B. Köppel, Diplomarbeit Universität Zürich 1972.
- [5] L. Hoesch, Chem. in uns. Zeit 10, 54 (1976).
- [6] L. Hoesch & H. P. Weber, Helv. 60, 3015 (1977).
- [7] L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. 58, 980 (1975).
- [8] L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. 58, 1995 (1975).
- [9] A. A. Frost & R. G. Pearson, «Kinetik und Mechanismus homogener Reaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [10] H.-O. Kalinowski & H. Kessler, Topics Stereochem. 7, 295 (1973).
- [11] M. T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16, 33 (1977).
- [12] C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. 60, 831 (1977).
- [13] J. Mills, J. Chem. Soc. 1895, 929.
- [14] A. H. Cook, J. Chem. Soc. 1938, 876.