

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünwald und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

114. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND



D-6940 WEINHEIM

1981
HEFT 8

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Band.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch gestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried. Telefon (089) 8 58 58 30.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freiemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 670. – DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 76. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Fernsprecher (06201) 602-1, Fernschreiber 465516 vchwh d.

For USA and Canada

Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Annual subscription price: \$ 455.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N. Y. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publication Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N. Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N. W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441.

ANORGANISCHE CHEMIE

| | |
|---|------|
| <i>Werner</i> Helmut und <i>Hofmann</i> Werner: Basische Metalle, XXX: Zur Reaktivität und Dynamik der Komplexe $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($R = Me, Et$), $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$ und $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$: Einfluß sterischer Faktoren auf die Lewis-Basizität elektronenreicher Metalle | 2681 |
| <i>Wieghardt</i> Karl, <i>Holzbach</i> Wolfgang, <i>Hofer</i> Edgar und <i>Weiss</i> Johannes: Synthesen mit (Hydroxylamido(1-)- <i>O,N</i>)molybdän(VI)-Komplexen und Alkylcyaniden. Die Strukturen von Bis(<i>N</i> -hydroxy- <i>N</i> -methylacetamidinato(1-)- <i>O,N'</i>)(<i>N</i> -methylhydroxylamido(1-)- <i>O,N</i>)oxomolybdän(VI)-perchlorat und von μ -Oxo-bis[(<i>N</i> -hydroxy- <i>N</i> -methylacetamidinato(1-)- <i>O,N'</i> $\rightarrow Mo^1$; <i>O</i> $\rightarrow Mo^2$)- <i>cis</i> -dioxo]dimolybdän(VI) | 2700 |
| <i>Anton</i> Klaus, <i>Fußstetter</i> Hermann und <i>Nöth</i> Heinrich: Beiträge zur Chemie des Bors, 118: Struktur und Dynamik von Hexamethylborazin-Aluminiumbromid | 2723 |
| <i>Köpf</i> Hartmut und <i>Voigtländer</i> Rolf: Anionide Polyphosphane als Chelatliganden: Triphosphanato- P^1, P^3 -Komplexe des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems | 2731 |
| <i>Kunze</i> Udo, <i>Bolz</i> Paul-Reiner und <i>Winter</i> Werner: Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid. Röntgenstrukturbestimmung von Methyltriphenylstannandithiocarboxylat | 2744 |
| <i>Berke</i> Heinz, <i>Bankhardt</i> Willi, <i>Huttner</i> Gottfried, <i>Seyerl</i> v. Joachim und <i>Zsolnai</i> Laszlo: Eisenkomplexe als Modellverbindungen zur homogenen Hydrierung von Kohlenmonoxid | 2754 |

ORGANISCHE CHEMIE

| | |
|---|------|
| <i>Dyong</i> Ingolf, <i>Friege</i> Hannelore, <i>Luftmann</i> Heinrich und <i>Merten</i> Hans: Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 27: Totalsynthese und Konfigurationsbestimmung $Me - \overset{ }{\underset{ }{C^3}} - NHR$ -verzweigter 2,3,6-Tridesoxyhexosen | 2669 |
| <i>Goerdeler</i> Joachim, <i>Tiedt</i> Marie-Louise und <i>Nandi</i> Kumaresh: Über Thioacyl-isocyanate, XV: Reaktionen mit nucleophilen C-Verbindungen | 2713 |
| <i>Rüchardt</i> Christoph, <i>Golzke</i> Volker und <i>Range</i> Günter: Organische Peroxide, XIV: Der thermische Zerfall polycyclischer Brückenkopf-Peroxycarbonsäureester | 2769 |
| <i>Hoffmann</i> Reinhard W., <i>Ladner</i> Wolfgang, <i>Steinbach</i> Klaus, <i>Massa</i> Werner, <i>Schmidt</i> Roland und <i>Snatzke</i> Günther: Stereoselektive Synthese von Alkoholen, IX: Absolute Konfiguration von Stegobinin | 2786 |
| <i>Hoffmann</i> Reinhard W. und <i>Helbig</i> Wilfried: Stereoselektive Synthese von Alkoholen, X: Diastereoselektive Synthese von (-)- δ -Multistriatin | 2802 |

| | |
|--|------|
| <i>Franke</i> Wilfried, <i>Schwarz</i> Helmut, <i>Thies</i> Helga, <i>Chandrasekhar</i> Jayaraman, <i>Schleyer</i> Ragué von Paul, <i>Hehre</i> Warren J., <i>Saunders</i> Martin und <i>Walker</i> Gary: Entartete Isomerisierung via Kohlenstoff-Platzwechsel beim Cyclopentyl-Kation in der Gasphase. Experimenteller und theoretischer Nachweis der Existenz eines pyramidalen $C_5H_9^+$ -Kations bei der unimolekularen Ethylen-Eliminierung | 2808 |
| <i>Schmidt</i> , Richard R. und <i>Heermann</i> Dieter: Glycosylhydrazine, 4: 1 <i>H</i> -1,2,4-Triazol-nucleoside – Synthese von Virazol | 2825 |
| <i>Jung</i> Karl-Heinz, <i>Schmidt</i> Richard R. und <i>Heermann</i> Dieter: Glycosylhydrazine, 5: Aufbauende Synthese der 5'-Säureamid-Derivate von Pyrazol-, Pyrazolo[3,4- <i>d</i>]pyrimidin- und ¹ <i>H</i> -1,2,4-Triazol-nucleosiden | 2834 |
| <i>Kaupp</i> Gerd und <i>Grüter</i> Heinz-Willi: Bekannte und neue Reaktionstypen bei der Photoreaktion von Stilbenen mit cyclischen Iminen | 2844 |
| <i>Giese</i> Bernd und <i>Mazumdar</i> Pronab: Synthese von Allylthioethern | 2859 |
| <i>Gompper</i> Rudolf und <i>Vogt</i> Hans-Hubert: Das Allopolarisierungsprinzip und seine Anwendungen, IV: Substituenteneffekte bei der Methylierung von Enolat-Anionen | 2866 |
| <i>Vogt</i> Hans-Hubert und <i>Gompper</i> Rudolf: Das Allopolarisierungsprinzip und seine Anwendungen, V: ¹³ C-NMR-Spektren von Enolaten und verwandten Carbanionen | 2884 |
| <i>Hoffmann</i> H. M. R. und <i>Vathke-Ernst</i> Heidrun: Cycloadditionen von Allyl-Kationen, 29: Säurekatalysierte Reaktionen von 2,3-Dimethyl-3-penten-2-ol mit Cyclopentadien in zwei Phasen. Bildung von sieben- und fünfgliedrigen Ringen | 2898 |
| <i>Langhals</i> Heinz: Die quantitative Beschreibung der Lösungsmittelpolarität binärer Gemische unter Berücksichtigung verschiedener Polaritätsskalen | 2907 |
| <i>Koßmehl</i> Gerhard und <i>Nuck</i> Rolf: Wittig-Reaktionen mit Cyanhydrinen sowie Redoxreaktion des 4-Nitromandelsäurenitrils | 2914 |
| <i>Roedig</i> Alfred und <i>Fleischmann</i> Klaus: Thermolyse von 5-chlorsubstituierten (2 <i>Z</i> ,4 <i>Z</i>)-2,4-Pentadienthiosäure- <i>S</i> -alkylestern zu 2 <i>H</i> -Pyran-2-thionen und 2 <i>H</i> -Thiopyran-2-onen | 2921 |
| <i>Braun</i> Manfred und <i>Esdar</i> Michael: Umsetzung von Aldehyden mit Enolaten des Dithiancarbonsäure-ethylesters | 2924 |

CONTENTS OF No. 8

INORGANIC CHEMISTRY

- Werner* Helmut and *Hofmann* Werner: Basic Metals, XXX: Reactivity and Dynamics of the Complexes $C_5H_5Co(PR_3)_2$ (R = Me, Et), $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$, and $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$: Influence of Steric Effects on the Lewis Basicity of Electron-rich Metals ... 2681
- Wieghardt* Karl, *Holzbach* Wolfgang, *Hofer* Edgar, and *Weiss* Johannes: Syntheses with (Hydroxylamido(1-)-*O,N*)-molybdenum(VI) Complexes and Alkyl Cyanides. The Structures of Bis(*N*-hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'*)(*N*-methylhydroxylamido(1-)-*O,N*)oxomolybdenum(VI) Perchlorate and of μ -Oxo-bis[(*N*-hydroxy-*N*-methylacetamidinato(1-)-*O,N'* $\rightarrow Mo^1$; *O* $\rightarrow Mo^2$)-*cis*-dioxo]dimolybdenum(VI) .. 2700
- Anton* Klaus, *Fußstetter* Hermann, and *Nöth* Heinrich: Contributions to the Chemistry of Boron, 118: Structure and Dynamics of Hexamethylborazine-Aluminium Tribromide . 2723
- Köpf* Hartmut and *Voigtländer* Rolf: Anionoidal Polyphosphanes as Chelate Ligands: Triphosphanato- P^1, P^3 Complexes of the Titanocene, Zirconocene, and Hafnocene System 2731
- Kunze* Udo, *Bolz* Paul-Reiner, and *Winter* Werner: Nucleophilic Addition of Triorganotin Anions to Carben Disulfide. X-Ray Structure Determination of Methyl Triphenylstannanedithiocarboxylate 2744
- Berke* Heinz, *Bankhardt* Willi, *Huttner* Gottfried, *Seyerl* v. Joachim, and *Zsolnai* Laszlo: Iron Complexes as Model Compounds for the Homogeneous Hydrogenation of Carbon Monoxide 2754

ORGANIC CHEMISTRY

- Dyong* Ingolf, *Friege* Hannelore, *Luftmann* Heinrich, and *Merten* Hans: Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 27: Total Synthesis and Determination of the Configuration of $Me - \overset{|}{\underset{|}{C^3}} - NHR$ -Branched 2,3,6-Trideoxy Hexoses 2669
- Goerdeler* Joachim, *Tiedt* Marie-Louise, and *Nandi* Kumaresh: Thioacyl Isocyanates, XV: Reaction with Nucleophilic C-Compounds 2713
- Rüchardt* Christoph, *Golzke* Volker, and *Range* Günter: Organic Peroxides, XIV: The Thermal Decomposition of Polycyclic *tert*-Butyl Bridgehead Peroxycarboxylates ... 2769
- Hoffmann* Reinhard W., *Ladner* Wolfgang, *Steinbach* Klaus, *Masa* Werner, *Schmidt* Roland, and *Snatzke* Günther: Stereoselective Synthesis of Alcohols, IX: Absolute Configuration of Stegobinone 2786
- Hoffmann* Reinhard W. and *Helbig* Wilfried: Stereoselective Synthesis of Alcohols, X: Diastereoselective Synthesis of (-)- δ -Multistriatin 2802
- Franke* Wilfried, *Schwarz* Helmut, *Thies* Helga, *Chandrasekhar* Jayaraman, *Schleyer* Ragué von Paul, *Hehre* Warren J., *Saunders* Martin, and *Walker* Gary: Degenerate Carbon Skeleton Isomerization of the Cyclopentyl Cation in the Gas Phase. Experimental and Theoretical Evidence for the Existence of a Pyramidal $C_5H_5^+$ Cation as an Intermediate in the Unimolecular Ethylene Elimination 2808

| | |
|---|------|
| <i>Schmidt</i> Richard R. and <i>Heermann</i> Dieter: Glycosylhydrazines, 4: 1 <i>H</i> -1,2,4-Triazole Nucleosides – Synthesis of Virazole | 2825 |
| <i>Jung</i> Karl-Heinz, <i>Schmidt</i> Richard R., and <i>Heermann</i> Dieter: Glycosylhydrazines, 5: Synthesis of Pyrazole-, Pyrazolo[3,4- <i>d</i>]pyrimidine-, and 1 <i>H</i> -1,2,4-Triazole Nucleoside-5'-amide Derivatives via Riburonamide Hydrazones | 2834 |
| <i>Kaupp</i> Gerd and <i>Grüter</i> Heinz-Willi: Known and New Types of Reactions in the Photo-reaction of Stilbenes with Cyclic Imines | 2844 |
| <i>Giese</i> Bernd and <i>Mazumdar</i> Pronab: Synthesis of Allyl Thioethers | 2859 |
| <i>Gompper</i> Rudolf and <i>Vogt</i> Hans-Hubert: The Allopolarization Principle and its Applications, IV: Substituent Effects in the Methylation of Enolate Anions | 2866 |
| <i>Vogt</i> Hans-Hubert and <i>Gompper</i> Rudolf: The Allopolarization Principle and its Applications, V: ¹³ C NMR Spectra of Enolates and Related Carbanions | 2884 |
| <i>Hoffmann</i> H. M. R. and <i>Vathke-Ernst</i> Heidrun: Cycloadditions of Allyl Cations, 29: Acid Catalyzed Reactions of 2,3-Dimethyl-3-penten-2-ol and Cyclopentadiene in Two Phases. Formation of Seven- and Five-membered Rings | 2898 |
| <i>Langhals</i> Heinz: A Quantitative Description of Polarity of Binary Solvent Mixtures Using Different Polarity Scales | 2907 |
| <i>Koßmehl</i> Gerhard and <i>Nuck</i> Rolf: Wittig Reactions of Cyanohydrines and Redox Reaction of 4-Nitromandelonitrile | 2914 |
| <i>Roedig</i> Alfred and <i>Fleischmann</i> Klaus: Thermolysis of 5-Chloro-substituted <i>S</i> -Alkyl (2 <i>Z</i> ,4 <i>Z</i>)-2,4-Pentadienethioates to 2 <i>H</i> -Pyran-2-thiones and 2 <i>H</i> -Thiopyran-2-ones .. | 2921 |
| <i>Braun</i> Manfred and <i>Esdar</i> Michael: Reaction of Aldehydes with Enolates of Ethyl Dithianecarboxylate | 2924 |

AUTORENREGISTER

| | | |
|---|---|------|
| <i>Anton, K., Fußstetter, H. und</i> | <i>Hofmann, W. s. Werner, H.</i> | 2681 |
| <i>Nöth, H.</i> | <i>Holzbach, W. s. Wieghardt, K.</i> | 2700 |
| <i>Bankhardt, W. s. Berke, H.</i> | <i>Huttner, G. s. Berke, H.</i> | 2754 |
| <i>Berke, H., Bankhardt, W., Huttner, G.,</i> | <i>Jung, K.-H., Schmidt, R. R. und</i> | |
| <i>Seyerl, v., J. und Zsolnai, L.</i> | <i>Heermann, D.</i> | 2834 |
| <i>Bolz, P.-R. s. Kunze, U.</i> | <i>Kaupp, G. und Grüter, H.-W.</i> | 2844 |
| <i>Braun, M. und Esdar, M.</i> | <i>Köpf, H. und Voigtländer, R.</i> | 2731 |
| <i>Chandrasekhar, J. s. Franke, W.</i> | <i>Koßmehl, G. und Nuck, R.</i> | 2914 |
| <i>Dyong, I., Friege, H., Luftmann, H.</i> | <i>Kunze, U., Bolz, P.-R. und</i> | |
| <i>und Merten, H.</i> | <i>Winter, W.</i> | 2744 |
| <i>Esdar, M. s. Braun, M.</i> | <i>Ladner, W. s. Hoffmann, R. W.</i> | 2786 |
| <i>Fleischmann, K. s. Roedig, A.</i> | <i>Langhals, H.</i> | 2907 |
| <i>Franke, W., Schwarz, H., Thies, H.,</i> | <i>Luftmann, H. s. Dyong, I.</i> | 2669 |
| <i>Chandrasekhar, J., Schleyer,</i> | <i>Massa, W. s. Hoffmann, R. W.</i> | 2786 |
| <i>Ragué, von P.; Hehre, W. J.,</i> | <i>Mazumdar, P. s. Giese, B.</i> | 2859 |
| <i>Saunders, M. und Walker, G.</i> | <i>Merten, H. s. Dyong, I.</i> | 2669 |
| <i>Friege, H. s. Dyong, I.</i> | <i>Nandi, K. s. Goerdeler, J.</i> | 2713 |
| <i>Fußstetter, H. s. Anton, K.</i> | <i>Nöth, H. s. Anton, K.</i> | 2723 |
| <i>Giese, B. und Mazumdar, P.</i> | <i>Nuck, R. s. Koßmehl, G.</i> | 2914 |
| <i>Goerdeler, J., Tiedt, M.-L. und</i> | <i>Range, G. s. Rüchardt, C.</i> | 2769 |
| <i>Nandi, K.</i> | <i>Roedig, A. und Fleischmann, K.</i> | 2921 |
| <i>Golzke, V. s. Rüchardt, C.</i> | <i>Rüchardt, C., Golzke, V. und</i> | |
| <i>Gompper, R. und Vogt, H.-H.</i> | <i>Range, C.</i> | 2769 |
| <i>s. Vogt, H.-H.</i> | <i>Saunders, M. s. Francke, W.</i> | 2808 |
| <i>Grüter, H.-W. s. Kaupp, G.</i> | <i>Schleyer, Ragué, von, P. s. Franke, W. .</i> | 2808 |
| <i>Heermann, D. s. Jung, K.-H.</i> | <i>Schmidt, Richard R. und</i> | |
| <i>s. Schmidt, R. R.</i> | <i>Heermann, D.</i> | 2825 |
| <i>Hehre, W. J. s. Franke, W.</i> | <i>s. Jung, K.-H.</i> | 2834 |
| <i>Helbig, W. s. Hoffmann, R. W.</i> | <i>Schmidt, Roland s. Hoffmann, R. W. .</i> | 2786 |
| <i>Hofer, E. s. Wieghardt, K.</i> | <i>Schwarz, H. s. Franke, W.</i> | 2808 |
| <i>Hoffmann, H. M. R. und</i> | <i>Seyerl, v., J. s. Berke, H.</i> | 2754 |
| <i>Vathke-Ernst, H.</i> | <i>Snatzke, G. s. Hoffmann, R. W.</i> | 2786 |
| <i>Hoffmann, R. W. und Helbig, W.</i> | <i>Steinbach, K. s. Hoffmann, R. W.</i> | 2786 |
| <i>-, Ladner, W., Steinbach, K.,</i> | <i>Thies, H. s. Franke, W.</i> | 2808 |
| <i>Massa, W., Schmidt, R. und</i> | <i>Tiedt, M.-L. s. Goerdeler, J.</i> | 2713 |
| <i>Snatzke, G.</i> | <i>Vathke-Ernst, H. s. Hoffmann, H. M. R.</i> | 2898 |

| | | | |
|--|------|---|------|
| <i>Vogt, H.-H. und Gompper, R.</i> | 2884 | <i>Werner, H. und Hofmann, W.</i> | 2681 |
| – <i>s. Gompper, R.</i> | 2866 | <i>Wieghardt, K., Holzbach, W., Hofer, E.</i> | |
| <i>Voigtländer, R. s. Köpf, H.</i> | 2731 | <i>und Weiss, J.</i> | 2700 |
| <i>Walker, G. s. Franke, W.</i> | 2808 | <i>Winter, W. s. Kunze, U.</i> | 2744 |
| <i>Weiss, J. s. Wieghardt, K.</i> | 2700 | <i>Zsolnai, L. s. Berke, H.</i> | 2754 |

Die quantitative Beschreibung der Lösungsmittelpolarität binärer Gemische unter Berücksichtigung verschiedener Polaritätsskalen

Heinz Langhals

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

Eingegangen am 23. Januar 1981

Die Lösungsmittelpolaritäten von 12 binären Gemischen sind als Funktion ihrer Zusammensetzung unter Berücksichtigung von 6 Polaritätsskalen untersucht worden. Sie erfüllen alle quantitativ eine Zwei-Parameter-Gleichung, mit deren Hilfe u. a. Abweichungen von der linearen Korrelation der Polaritätsskalen bei Gemischen erklärt werden können.

A Quantitative Description of Polarity of Binary Solvent Mixtures Using Different Polarity Scales

The solvent polarities of 12 binary mixtures have been examined using 6 polarity scales as a function of their composition. They are quantitatively described by a simple, closed form, two-parameter equation which can explain e. g. deviations from linear correlations of polarity scales for mixtures.

Die quantitative Beschreibung der Polarität eines Lösungsmittels ist ein wichtiges Problem in der Organischen Chemie. Da rein physikalische Solvens-Eigenschaften für die Beschreibung der makroskopischen Lösungsmittelpolarität nur verhältnismäßig grobe Maße darstellen^{1–3}, brachte die Entwicklung von empirischen Polaritätsskalen auf der Basis lösungsmittelabhängiger Prozesse einen wesentlichen Fortschritt^{4–9}. Die für reine Lösungsmittel beobachtete lineare Korrelation dieser Skalen^{6,12,20–22} legt zwar die Existenz eines allgemein gültigen Polaritätsmaßes nahe, demgegenüber werden jedoch bei Lösungsmittelgemischen größere Abweichungen beobachtet^{1,5,11}.

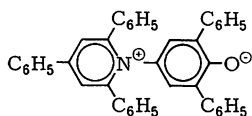
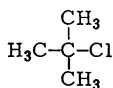
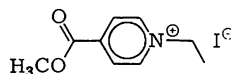
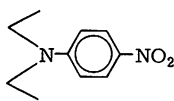
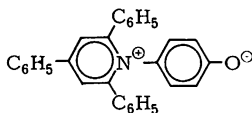
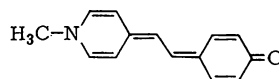
In vorangegangenen Arbeiten^{23–26} konnte gezeigt werden, daß die Polarität eines binären Gemisches, bestimmt nach der $E_T(30)$ -Skala von *Dimroth, Reichardt* und Mitarbb.¹⁰, als Funktion seiner Zusammensetzung durch Gleichung (1) beschrieben wird ($P_G = E_T(30)$).

$$P_G = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^0 \quad (1)$$

c_p in Gl. (1) ist die Konzentration der polareren Komponente (die Komponente mit dem größeren $E_T(30)$ -Wert) und P_G^0 der P_G -Wert der reinen schwächer polaren Komponente. Die Größen E_D (Energiedurchgriff) und c^* (Erscheinungskonzentration) sind empirisch zu bestimmende Parameter der Gleichung²³. Die $E_T(30)$ -Werte [vgl. Gl. (1)] sind die molaren Anregungsenergien der Solvatochromiebande des Pyridiniophenolats **1** und werden aus λ_{\max} dieser Bande mit Hilfe von Gl. (2) berechnet.

$$E_T(30) [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] = 28590 [\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}] / \lambda_{\max} \quad (2)$$

Im vorliegenden Beitrag wird geprüft, ob Gl. (1) auch andere Polaritätsskalen für binäre Gemische quantitativ beschreibt. Besonderer Wert wurde dabei auf die Polaritätsskalen 1–4 gelegt, da sie häufig verwendet werden und auf unterschiedlichen Effekten beruhen. Skala 1 (bzw. 6) basiert auf der lösungsmittelabhängigen Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Solvatochromiebande von 1 (bzw. 6), einer negativ solvatochromen Substanz, Skala 4 auf einer analogen, jedoch positiven solvatochromen Verschiebung der Absorption. Skala 3 verwendet als Meßsonde die lösungsmittelabhängige Lage eines Charge-Transfer-Übergangs und Skala 2 die Solvolysereaktion von *tert*-Butylchlorid. Zu beachten ist weiterhin, daß Skala 5 nach Untersuchungen von *Dimroth, Reichardt* und Mitarbb. empfindlich auf Wasserstoffbrücken bildende H-Donatoren anspricht¹⁰ und für protische Lösungsmittel keine gute Korrelation mit den anderen Polaritätsskalen ergibt. Dieser Effekt ist in abgeschwächter Form ebenfalls für 1 in Erwägung gezogen worden^{15,21}. Bei Skala 2 wird diskutiert, ob die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse von 2 vom umgebenden Medium auf einer Solvatation des Übergangszustandes der Reaktion oder eher des Grundzustands beruht^{9,27–30}.

1 $E_T(30)$ ^{6, 10, 11}2 γ^9 3 Z^{12} 4 π_1^{*13-16} 5 $E_T(1)$ ¹⁰6 $MOED^{17-19}$

Ergebnisse

Die Polaritäten der Gemische von Tab. 1 wurden nach den beschriebenen Polaritätsskalen bestimmt. Die untersuchten Polaritätsskalen erfüllen für alle Lösungsmittelgemische von Tab. 1 die Gleichung (1).

Beim Auftragen von P_G (und davon abgeleitet $P_G - P_G^0$) gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ werden Geraden erhalten, von denen einige in Abb. 1 wiedergegeben sind.

Wie sich auch leicht visuell feststellen läßt, ist Gl. (1) über mehrere Zehnerpotenzen von c_p erfüllt. Die Abweichungen von den Geraden sind rein statistisch und liegen in der gleichen Größenordnung wie die Unsicherheiten der jeweiligen Meßmethode. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie bereits erwähnt, spricht die Solvatochromie von 5 stark auf Wasserstoffbrücken-bildende Substanzen an¹⁰. Umso bemerkenswerter ist, daß Gl. (1) bei Skala 5 sogar für das stark zu H-Brücken neigende Gemisch Wasser/Ethanol (Tab. 1) erfüllt ist.

Bei den Gemischen Wasser/Ethanol wird außerdem eine Besonderheit beobachtet, über die bei anderen Gemischen bereits berichtet worden ist²⁶. Für Wasser-Konzentrationen $c_p > 30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (c_k) geht die Funktion nach Gl. (1) in eine weitere mit anderen Parametern E_D und c^* über (Bildung von 2 Geraden. Für $c_p > c_k$ und $c_p < c_k$ gilt jeweils Gl. (1), aber mit unterschiedlichen Parametern). Diese besondere Eigenschaft des Gemisches Wasser/Ethanol tritt bei allen untersuchten Polaritätsskalen auf

Tab. 1. Vergleich der Polaritätsskalen

| Skala ^{a)} | Gemisch ^{b)} | c_p ^{c,d)} | E_D ^{e,f)} | c^* ^{d,g)} | $r^h)$ | $n^i)$ | σ_{E_D} ^{e,j)} | P_G^0 ^{e,k)} |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|--------|--------------------------------|-------------------------|
| E_T (30) | Wasser/Ethanol ^{o)} | 0.06 – 38.7 | 1.64 | 6.83 | 0.99232 | 27 | 0.04 | 51.9 |
| E_T (30) | Methanol/Aceton | 0.03 – 25 | 2.53 | 0.10 | 0.99973 | 29 | 0.02 | 42.2 |
| Y | Wasser/Ethanol ^{l)} | 0.06 – 30 | 0.64 ^{m,n)} | 7.48 | 0.99956 | 12 | 0.01 ^{m)} | – 2.05 ^{m)} |
| Y | (Wasser/Ethanol) ^{l,o,p)} | 30 – 55.4 | 0.85 ^{m,q)} | (0.09) | (0.99625) | (17) | (0.02) ^{m)} | (– 5.92) ^{m)} |
| Y | Wasser/Methanol ^{l)} | 0.0 – 55.4 | 3.91 ^{m,s)} | 24.0 | 0.99972 | 11 | 0.03 ^{m)} | – 1.12 |
| Z | Methanol/Dioxan | 0.03 – 24.7 | 8.52 | 2.66 | 0.99384 | 31 | 0.18 | 63.0 |
| Z | Methanol/Aceton | 0.03 – 24.7 | 4.66 | 0.65 | 0.99993 | 31 | 0.01 | 66.3 |
| Z | Ethanol/Acetonitril ^{r)} | 0.02 – 17.1 | 2.76 | 0.80 | 0.99781 | 47 | 0.04 | 72.2 |
| π_T^{\ddagger} | Wasser/Ethanol ^{o)} | 0.06 – 55.4 | – 1.71 | 3.08 | – 0.99846 | 31 | 0.02 | 74.8 |
| π_T^{\ddagger} | Ethanol/n-Heptan | 0.02 – 17.1 | – 3.13 | 2.93 | – 0.99681 | 33 | 0.04 | 78.7 |
| E_T (1) | Wasser/Ethanol ^{o)} | 0.06 – 30 | 6.67 | 49.7 | 0.99740 | 34 | 0.10 | 35.2 |
| E_T (1) | (Wasser/Ethanol) ^{o,p)} | 30 – 55.4 | (11.37) | 0.01 | (0.98809) | (7) | (0.79) | (11.3) |
| <i>MOED</i> | Wasser/Ethanol ^{o)} | 0.06 – 55.4 | 2.04 | 5.47 | 0.99168 | 24 | 0.06 | 55.9 |
| <i>MOED</i> | Methanol/Aceton | 0.03 – 24.7 | 2.25 | 0.31 | 0.99952 | 30 | 0.01 | 49.3 |

a) Polaritätsskala, siehe Text. – b) Untersuchtes Lösungsmittelgemisch, die polarere Komponente ist zuerst aufgeführt. – c) Untersucher Konzentrationsbereich. – d) In $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. – e) In $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, zum Umrechnen in SI-Einheiten wird mit dem Faktor 4.2 multipliziert. – f) Energiedurchgriff nach Gl. (1). – g) Erscheinungskonzentration nach Gl. (1). – h) Korrelationskoeffizient nach Gl. (1). – i) Anzahl der Meßwerte. – j) Varianz von E_D . – k) Polaritätswert der reinen, unpolaren Komponente. – l) Unter Verwendung der Werte nach Lit.⁸⁾. – m) In Y-Einheiten, zur Umrechnung in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ muß mit einem Faktor 0.733 multipliziert werden. – n) $3.70 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. – o) Für $c_p > 30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (c_k) wird eine zweite, steilere Gerade beobachtet. – p) $c_p > c_k$. – q) $4.94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. – r) Für $c_p > 6.8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird eine zweite Gerade nach Gl. (1) mit geringerer Steigung beobachtet. s) 2.87 kcal/mol .

und ist für einige Beispiele aus Abb. 2 zu ersehen. Der Übergang bei c_k erfolgt sehr abrupt und stellt einen Knick in der Funktion nach Gl. (1) (bzw. $P_G = f(\ln c_p)^{23}$) dar. Diese Besonderheit im polaren Verhalten des Gemisches verdient insofern Beachtung, als häufig im Gemisch Wasser/Ethanol lösungsmittelabhängige Effekte untersucht werden, und weil nach den gefundenen Ergebnissen für $c_p > c_k$ und $c_p < c_k$ unterschiedliche Lösungsmitelstrukturen zu erwarten stehen.

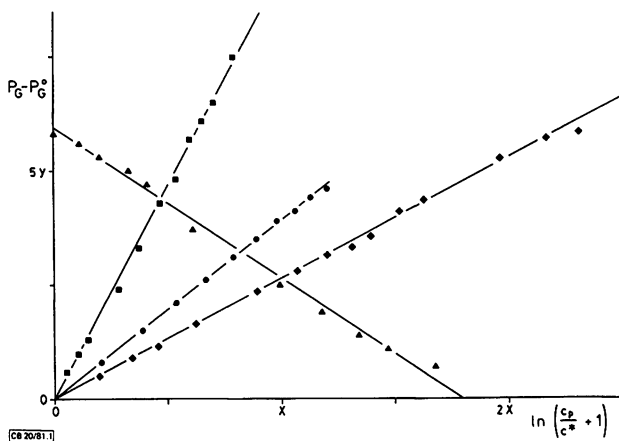


Abb. 1. Linearer Zusammenhang zwischen P_G und $\ln(c_p/c^* + 1)$ für verschiedene Polaritätsskalen [Gl. (1)]

◆: E_T (30) (1) Methanol/Aceton, $x = 2$, $y = 2$; ●: Y (2) Wasser/Methanol, $x = 1$, $y = 1$; ■: Z (3) Methanol/Aceton, $x = 2$, $y = 1$; ▲: π_1^* (4) Ethanol/n-Heptan, $x = 1$, $y = 1$; Ordinate: $P_G - P_G^0 + 5.9$

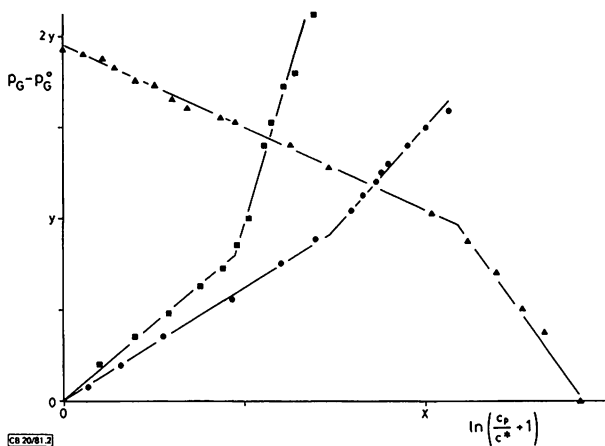


Abb. 2. Doppelgeraden nach Gl. (1) für das Gemisch Wasser/Ethanol
●: Y (2), $x = 2$, $y = 1$; ■: E_T (1) (5), $x = 1$, $y = 4$; ▲: π_1^* (4), $x = 2$, $y = 4$;
Ordinate: $P_G - P_G^0 + 7.7$

Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den geschilderten Ergebnissen zu ersehen ist, beschreibt Gl. (1) das polare Verhalten binärer Gemische bei Polaritätsskalen, die aus sehr unterschiedlichen Effekten abgeleitet worden sind. Die Vielzahl und Verschiedenartigkeit der untersuchten binären Lösungsmittelgemische (s. a. Lit.^{26,31}) sowie der Polaritätsskalen (Tab. 1) legt nahe, daß Gl. (1) eine weitgehend gültige Beschreibung des polaren Verhaltens von binären Flüssigkeitgemischen darstellt und läßt verstehen, daß im allgemeinen bei Auftragen der Polarität eines Gemisches nicht, wie zunächst erwartet, Geraden, sondern gekrümmte Kurven^{5, 10, 16, 22, 32} erhalten werden.

Die Gültigkeit von Gl. (1) ist ein weiterer Hinweis auf die Existenz eines allgemein gültigen Polaritätsmaßes: es steht zu erwarten, daß den zunächst empirisch aufgestellten Polaritätsskalen gleichartige Ursachen zugrunde liegen. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten ermöglichen z. B. die Polarität eines Gemisches exakt einzustellen und sind z. B. bei Solvolysereaktionen zu berücksichtigen, wenn im Verlaufe der Reaktion die Konzentration c^* einer Komponente über- oder unterschritten wird. Die Polarität des Mediums kann sich dann stark verändern. Weiterhin können unter Anwendung von Gl. (1) die Eigenschaften von Polymeren durch Copolymerisation oder durch Zusätze (Weichmacher) gezielt beeinflußt werden. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet. Bemerkenswert ist, wie schon gesagt, daß Skala 5, die stark von Wasserstoffbrückenbildnern beeinflußt wird, ebenfalls Gl. (1) erfüllt. Dieses Ergebnis ist ein Indiz dafür, daß Polaritätseffekte, die auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden, zusammen mit anderen Effekten einheitlich beschrieben werden können.

Bisher ungeklärt war die Frage, weshalb bei binären Lösungsmittelgemischen Abweichungen von der linearen Korrelation der Polaritätsskalen auftreten, während sie für reine Lösungsmittel gut erfüllt ist. Dieser unerwartete und bislang nicht verstandene Befund findet nun auf der Basis des vorgestellten quantitativen Zusammenhangs [Gl. (1)] eine befriedigende Erklärung: Wie schon anderen Orts dargelegt²³, läßt sich die Funktion nach Gl. (1) in zwei Bereiche unterteilen. Für Konzentrationen $c_p \ll c^*$ verhalten sich die Beiträge beider Lösungsmittel zur Gesamtpolarität additiv, die Funktion nach Gl. (1) kann also durch eine lineare Funktion angenähert werden. Für $c_p \gg c^*$ ist diese Funktion jedoch logarithmisch. Der experimentell zugängliche Bereich c_p reicht nur von $c_p = 0$ bis zur Konzentration des reinen, polaren Lösungsmittels ($c_p \text{ max}$). Gilt $c_p \text{ max} \ll c^*$, so verhalten sich die Polaritäten der Lösungsmittelkomponenten näherungsweise additiv. In diesem Falle ist eine Korrelation der Polaritätsskalen zu erwarten. Kann jedoch experimentell c^* deutlich überschritten werden ($c_p \text{ max} > c^*$), gilt für $c_p > c^*$ der genannte lineare Zusammenhang nicht mehr (Krümmung). Der dann gültige, nichtlineare (transzendent irrationale) Zusammenhang sollte sich bei verschiedenen Polaritätsskalen unterschiedlich stark auswirken, da beide Parameter von Gl. (1) zum Tragen kommen. Eine lineare Beziehung zwischen den Polaritätsskalen ist somit nicht mehr gegeben. Die beobachteten Abweichungen sind also eine notwendige Folge der Gültigkeit von Gl. (1).

Herrn Prof. Dr. *Christoph Rüchardt* sei an dieser Stelle für seine Unterstützung und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: DMR 21 der Fa. Zeiss.

4-(2,4,6-Triphenyl-1-pyridinio)phenolat ($E_T(1), 5$)¹⁰ und 1-(Diethylamino)-4-nitrobenzol (π^* , **4**)^{33,34}) werden nach Lit.-Angaben synthetisiert und die verwendeten Lösungsmittel nach üblichen Methoden gereinigt.

2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat ($E_T(30), 1$): Die Synthese erfolgt nach Lit.-Angaben¹⁰. Abweichend von diesen wird **1** aus 450 ml Methanol/Wasser (1 : 1), bezogen auf 1.0 g Ausgangsmaterial (1-Perchlorat), umkristallisiert.

1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium-iodid (**Z, 3**)¹²): 20 ml Ethyliodid werden unter Umschwenken mit 3.0 g (19.6 mmol) 4-Pyridincarbonsäure-methylester unter Eiskühlung versetzt. Die Mischung färbt sich rot, und es fallen orangefarbene Kristalle aus. Man läßt über Nacht bei 5°C unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Das auskristallisierte **3** wird abgesaugt und mit Ether gewaschen (große, orangefarbene Kristalltafeln). **3** kann ohne weitere Reinigung für die spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt werden. Ausb. 5.6 g (92%). Schmp. 111 – 114°C (Lit.¹²) 111 – 112°C).

1,4-Dimethylpyridinium-iodid^{17–19}): Zu 20 ml Methyliodid werden unter Eiskühlung und Umschwenken nach und nach 2.0 g (21.5 mmol) 4-Methylpyridin gegeben. Die Mischung färbt sich unter leichtem Erwärmen gelb, und es fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man über Nacht bei –20°C stehen, saugt anschließend ab und wäscht mit Ether. Die isolierte Verbindung ist lichtempfindlich und wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausb. 4.25 g (84%), Schmp. 144°C (Lit.¹⁹) 144°C).

4-[2-(1-Methyl-4(1H)-pyridinyliden)ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on (MOED, **6**)^{17–19}): 4.25 g (18.1 mmol) 1,4-Dimethylpyridinium-iodid, 1.5 ml Piperidin und 2.18 g (17.9 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd werden in 20 ml absol. Ethanol suspendiert und anschließend 4 h unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen auf Raumtemp. ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig absol. Ethanol gewaschen und in 100 ml 0.2 M KOH suspendiert. Die Mischung wird 30 min lang auf 80°C erwärmt und heiß filtriert. Beim Abkühlen fallen große, rotviolette Kristallplatten aus, die ohne weitere Reinigung für die spektroskopischen Messungen verwendet werden können. Ausb. 3.2 g (85%). Schmp. 220°C (Lit.¹⁹) 220°C).

Bestimmung von E_D und c^* binärer Lösungsmittelgemische: Die Bestimmung der Parameter von Gl. (2) erfolgt analog Lit.-Angaben^{23,24}). Die Auswertung der Meßergebnisse ist mit dem Rechenprogramm POLAR²³) (in FORTRAN V) am Rechenzentrum der Universität Freiburg vorgenommen worden.

1) A. Streitwieser jr., Chem. Rev. **56**, 620 (1956).

2) K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., S. 143–174, VEB, Berlin 1971.

3) S. Brownstein, Can. J. Chem. **38**, 1590 (1960).

4) S. Winstein, E. Grunwald und H. W. Jones, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2700 (1951).

5) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1979.

6) C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).

7) A. Koppel und V. A. Palm, in N. B. Chapman und J. Shorter, Advances in Linear Free Energy Relationships, 1. Aufl., S. 203–280, Plenum Press, London 1973.

8) A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2770 (1956).

9) S. Winstein und A. H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5937 (1957).

10) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).

11) K. Dimroth und C. Reichardt, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968).

12) E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3253 (1958).

- 13) *M. J. Kamlet, E. G. Kayser, J. W. Eastes und W. H. Gilligan*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5210 (1973).
- 14) *M. J. Kamlet und R. W. Taft*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 377 (1976).
- 15) *M. J. Kamlet, J. L. Abboud und R. W. Taft*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6027 (1977).
- 16) *M. J. Kamlet, T. N. Hall, J. Boykin und R. W. Taft*, *J. Org. Chem.* **44**, 2599 (1979).
- 17) *L. G. S. Brooker, G. H. Keyes und D. W. Heseltine*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5350 (1951).
- 18) *S. Hünig und O. Rosenthal*, *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 161 (1955).
- 19) *M. J. Minch und S. S. Shah*, *J. Chem. Educ.* **54**, 709 (1976).
- 20) *T. E. Gough, D. E. Irish und I. R. Lantzke*, Spectroscopic Measurements, in *A. K. Covington und T. Dickinson*, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, S. 405 ff., Plenum Press, London 1973.
- 21) *F. W. Fowler, A. R. Katritzki und R. J. D. Rutherford*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 460.
- 22) *R. D. Cramer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1849 (1980).
- 23) *H. Langhals*, *Nouv. J. Chim.* **5**, 97 (1981).
- 24) *H. Langhals*, *Z. Anal. Chem.* **305**, 26 (1981).
- 25) *H. Langhals*, DOS 3043 897.2 vom 21. 11. 1980.
- 26) *H. Langhals*, DOS 3043 984.0 vom 21. 11. 1980.
- 27) *E. M. Arnett, W. G. Bentrude und P. Mc C. Duggleby*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2048 (1965).
- 28) *A. J. Parker, U. Mayer, R. Schmid und V. Gutmann*, *J. Org. Chem.* **43**, 1843 (1978).
- 29) *M. H. Abraham*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1343.
- 30) *M. H. Abraham und R. J. Abraham*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 47.
- 31) *H. Langhals*, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- 32) *H. Langhals, E. Fritz und I. Mergelsberg*, *Chem. Ber.* **113**, 3662 (1980).
- 33) *G. M. Bennett und E. V. Bell*, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, 223 (1950).
- 34) *W. C. Davies*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1932**, 295.

[20/81]