

72)

Sonderdruck aus

Archiv der Pharmazie

316. Band, Heft 2, Seite 182—189

Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstr.)

Untersuchungen zum Mechanismus der Bischler-Napieralski-Reaktion

Ulrich Berger, Gerd Dannhardt* und Wolfgang Wiegrebe

Arch. Pharm. (Weinheim) 316), 182–189 (1983)

Untersuchungen zum Mechanismus der Bischler-Napieralski-Reaktion

Ulrich Berger, Gerd Dannhardt* und Wolfgang Wiegrebe

Institut für Pharmazie, Lehrstuhl Pharm. Chem. I, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg

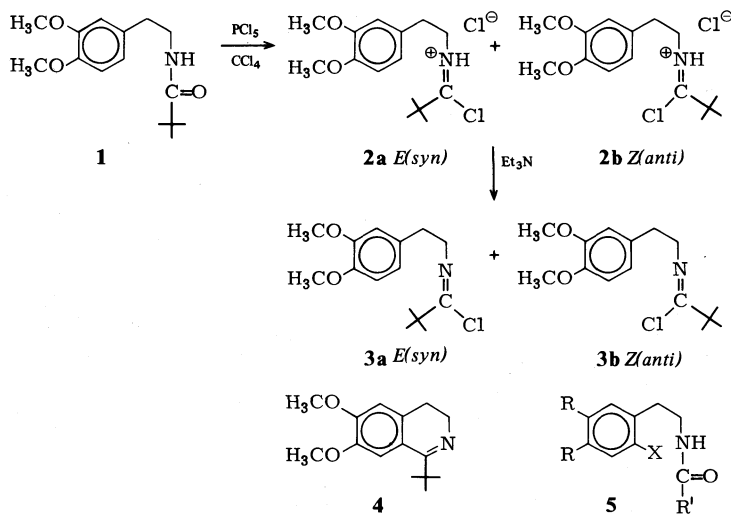
Eingegangen am 4. Februar 1982

Das Imidchlorid **3** und sein Hydrochlorid **2** liegen nach ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen als *E*(*syn*)- und *Z*(*anti*)-Isomergemische vor; die Gleichgewichtseinstellung zum stabilen *Z*(*anti*)-Isomer **2b** läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen. Bei der Umsetzung von **1** mit POCl_3 wird das Chlorophosphat **9** isoliert. Die Bedeutung der Gegenionen von **2** bzw. **9** für die Cyclisierung bei der *Bischler-Napieralski*-Reaktion wird diskutiert.

Investigations Concerning the Mechanism of the *Bischler-Napieralski* Reaction

According to ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopic measurements the imidoil chloride **3** and its hydrochloride **2** are mixtures of the *E*(*syn*) and *Z*(*anti*) isomers. Equilibration to the more stable isomer can be followed by NMR spectroscopy. The reaction of **1** with POCl_3 leads to the chlorophosphate **9**. The relevance of the counter ions of **2** and **9**, for the cyclisation in the *Bischler-Napieralski* reaction is discussed.

Die *Bischler-Napieralski*-Reaktion ist für die Darstellung von Isochinolin-Derivaten von präparativem Interesse. Als Reaktionsfolge wird das Imidchlorid-Hydrochlorid, dessen Nitriliumsalz und das daraus durch elektrophile aromatische Substitution resultierende 3,4-Dihydroisochinolin formuliert¹⁾.



Bei der Umsetzung von Amid **1** mit der äquimolaren Menge PCl_5 in CCl_4 wird ein farbloser Feststoff **2** isoliert. Aus der $=\text{NH}$ -Valenzschwingungsbande bei 2700 cm^{-1} folgt, daß **2** als Imidchlorid-HCl vorliegt. **2** läßt sich mit Triethylamin in das freie Imidchlorid **3** überführen. Analog den Befunden von Hesse bzw. Gal²⁾ finden wir im Massenspektrum von **2** nicht das Kation **2**, sondern den Molpeak bei $m/z = 283$ für das Imidchlorid **3**. Durch Cl^- -Eliminierung aus $m/z = 283$ entsteht das N-Alkylnitriliumion bei $m/z = 248$, das formal zum 3,4-Dimethoxyphenylethan-carbeniumion zerfällt. Daneben beobachten wir bei **2** und beim N-(β -Phenetyl)-benzoesäureimidchlorid Benzylspaltung, während die von Gal²⁾ bei Imidchloriden der Struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{Cl})=\text{NR}$ ($\text{R} > \text{CH}_3$) als Basepeak gefundenen Nitriliumionen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}^+\text{H}$ (bei **2** entsprechend $3,4\text{-(OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}^+\text{H}$) – als H-Wanderung vom Alkylrest an das N-Atom formuliert – für die von uns untersuchten Imidchloride nicht nachzuweisen waren.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1) von **2** weist zwei Singulets für den tert.-Butylrest bei $\delta = 1.26$ bzw. 1.42 ppm aus, für die $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppe finden sich 2 Triplets bei 2.87 bzw. 3.17 ppm, für die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe 2 Triplets bei 3.66 bzw. 4.13 ppm und für die Methoxyreste 4 Resonanzsignale. Die Verdopplungen von Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** zeigen, daß eine Mischung der *E*(*syn*)- und *Z*(*anti*)-Imidchlorid-Hydrochloride **2a** und **2b** vorliegt. Eine Mischung aus Imidchlorid-Hydrochlorid **2** und dem 3,4-Dihydroisochinolin-Hydrochlorid (**4-HCl**) ist auszuschließen, da sich die chem. Verschiebung der Signale im Aliphatenbereich, die Integration und das Aufspaltungsmuster für die Aromatenprotonen von **2** und **4-HCl** charakteristisch unterscheiden. Auch das aus **2** erhaltene Imidchlorid **3** ist ein *E/Z*-Isomeren-Gemisch.

Die *E*- und *Z*-Isomere **2a** und **2b** liegen unmittelbar nach der Isolierung entsprechend der Integration für die tert.-Butylreste (^1H -NMR, Abb. 1) im Verhältnis 1:1 vor. Zeitabhängige NMR-Untersuchungen bei 35° zeigen, daß sich das Gemisch in Lösung und im festen Zustand zum stabileren Isomer umlagert, dem die Signale bei höherem Feld zuzuordnen sind, da die Resonanzlinien bei tiefem Feld zunächst an Intensität verlieren und dann ganz verschwinden; erwartungsgemäß verläuft die Isomerisierung in Lösung rascher als in festem Zustand. Nach 30 h ist die Isomerisierung beim Imidchlorid **3** abgeschlossen (Abb. 2), beim Imidchloridhydrochlorid **2** liegen beide Isomere dagegen noch im Verhältnis 1:2 vor. – Nach 3 Wochen bei Raumtemp. in Lösung finden sich bei **2** nur noch die Hochfeldsignale des stabileren Isomers, während **2** als Feststoff nach dieser Zeit ein Verhältnis der Isomere von 1:2.6 zeigt. *E/Z*-Isomerie bei Imidchloriden wurde unseres Wissens bisher nur für N-Methylbenzoesäureimidchlorid bei -50° in flüssigem SO_2 von Olah³⁾ beobachtet.

Setzt man für **3** die von Knorr⁴⁾ vorgeschlagenen Substituentenparameter (für β -Phenylethyl wurde der Inkrementbeitrag des Isopropyl- bzw. *n*-Propylrestes verwendet) in der Gleichung zur Ermittlung der *E/Z*-Gleichgewichtskonstanten ein, so resultiert für $\ln k = \ln \frac{[\text{Z}]}{[\text{E}]}$ ein Wert < -10 , d. h. nach Äquilibration wird ein Anteil von 100 % für das *Z*(*anti*)-Isomer **3b** errechnet. Dondoni und Exner⁵⁾ wiesen durch Dipolmessungen *anti*-Konfiguration für Imidchloride des Typs $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl}) = \text{NR}$ nach. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen und unserer Beobachtung, daß nach Einstellung des Gleichgewichts nur noch ein Isomer vorliegt, schreiben wir den thermodynamisch stabileren Verbindungen die *Z*(*anti*)-Konfiguration **3b** bzw. **2b** zu. Bei Ald- und

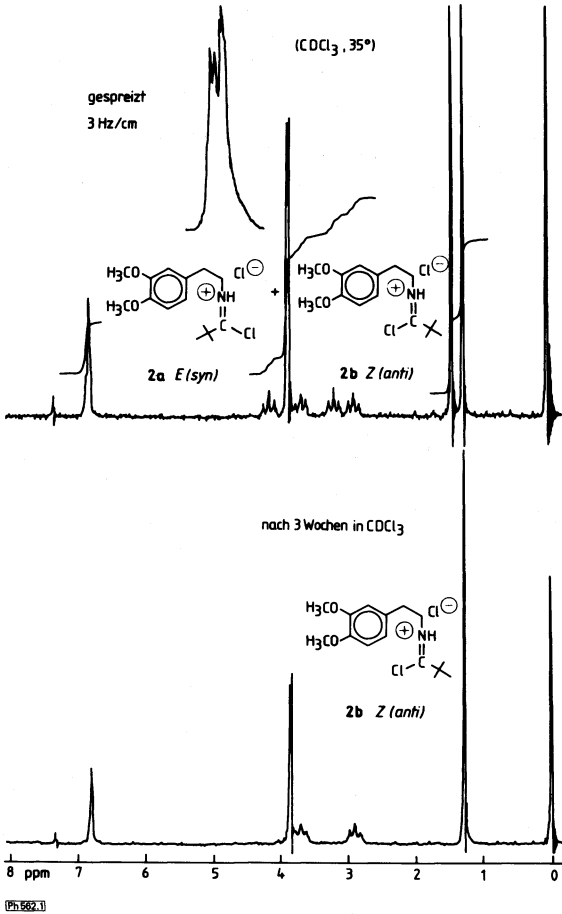
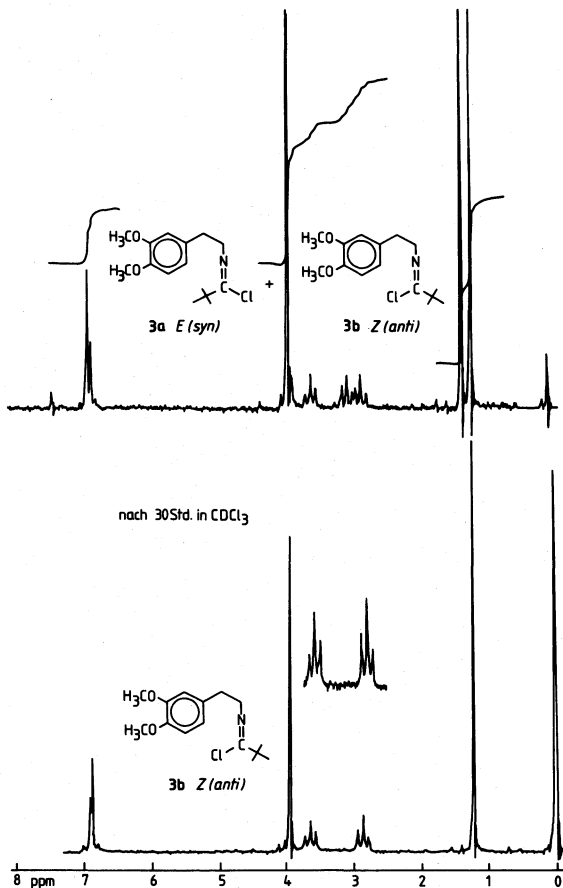


Abb. 1: 90 MHz-¹H-NMR-Spektren

Ketiminen⁶⁾ werden die Resonanzsignale bei höherem Feld den *syn*-Isomeren zugeordnet; ein direkter Vergleich dieser Systeme mit Imidchloriden ist nicht möglich, da die Anisotropien des nichtbindenden Elektronenpaares am N und des Chlors für die chem. Verschiebungen bei **2** und **3** zu berücksichtigen sind. Durch Zusatz des paramagnetischen Eu(fod)₃ zur Lösung von **3** ergeben sich keine weiteren Hinweise für die Zuordnung, da die Signale von *E*(*syn*)- und *Z*(*anti*)-Isomer **3a** bzw. **3b** gegenläufig verschoben werden. Die Unterscheidung von *E*(*syn*)- und *Z*(*anti*)-Isomeren bei Imidchloriden durch NMR-Spektroskopie ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die *syn-anti*-Umlagerung läßt sich beim Hydrochlorid **2** mit der für Iminiumsalze beschriebenen Deprotonierung zum Imidchlorid, Isomerisierung und Rückprotonierung erklären⁷⁾. Der von Martin⁸⁾ für Vilsmeier-Komplexe beschriebene Halogen-exchange-Mechanismus kann ebenfalls zur Deutung der *syn-anti*-Isomerisierung herangezogen werden. –

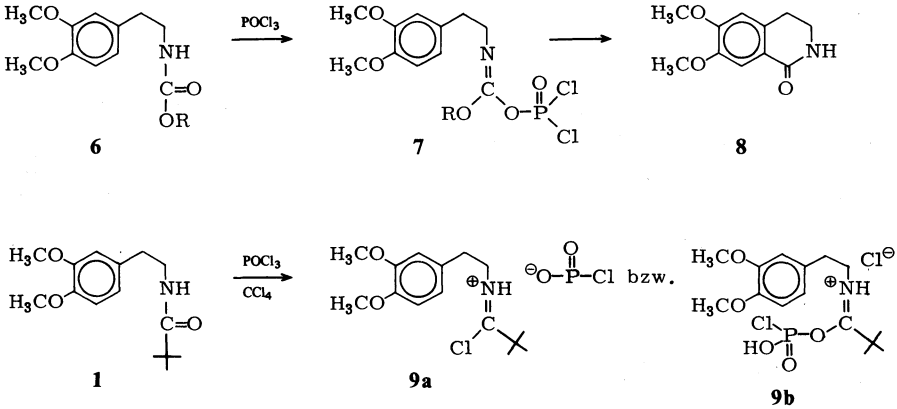


Ph 5822

Abb. 2: 90 MHz-¹H-NMR-Spektren

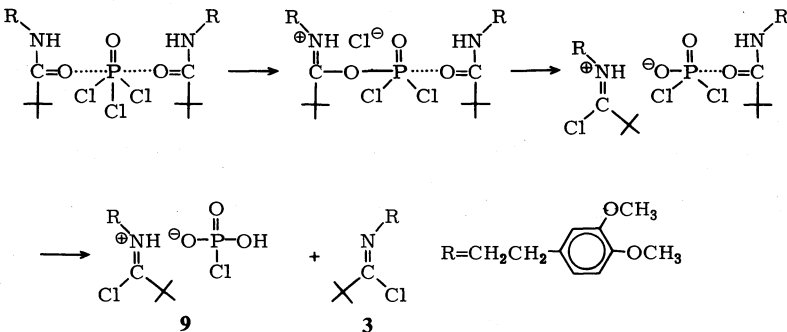
Für die *syn-anti*-Umwandlung des freien Imidchlorids **3** stehen als Erklärung die für Ketimine diskutierten Alternativen, der Lateral-Shift⁹⁾ (Umklapp)- bzw. Rotations-Bond¹⁰⁾ (Rotations)-Mechanismus zur Verfügung. Weiterhin könnte das Imidchlorid **3** nach Fodor¹¹⁾ zum Nitriliumsalz dissoziieren und anschließend zum *anti*- bzw. *syn*-Imidchlorid rekombinieren.

Werden **1** und andere β-Phenylethylamide mit überschüssigem PCl₅ in CCl₄ unter Rückfluß gekocht, so lassen sich neben 3,4-Dihydroisochinolin kernchlorierte Produkte **5** erhalten, über deren Entstehung wir gesondert berichten werden¹²⁾. Zur Erklärung des Reaktionsablaufes mit dem bei der Bischler-Napieralski-Reaktion häufiger verwendeten POCl₃ strebten wir die Isolierung eines Zwischenproduktes an. Unseres Wissens ist bisher nur das phosphorhaltige Zwischenprodukt **7** für den Ringschluß des Urethans **6** zum Tetrahydroisochinolin **8** beschrieben worden¹³⁾.



Aus der Reaktion von **1** mit POCl_3 in CCl_4 läßt sich nach 14 Tagen bei Raumtemp. ein Feststoff abtrennen, der phosphorhaltig ist, und in dem Phosphor nach Hydrolyse als Phosphat (dc-Nachweis¹⁴) vorliegt. Aus der Mutterlauge wird nach mehreren Mischfraktionen das Imidchlorid **3** rein isoliert. Das P-Produkt **9** entspricht nach der Elementaranalyse der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{NO}_5\text{P}$, für die sich die Strukturen **9a** bzw. **9b** formulieren lassen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** ist identisch mit dem des Imidchlorid- HCl_2 ; im MS findet sich ein Peak geringer Intensität bei $m/z = 283$, der **3** entspricht. ^{35}Cl -Kernquadrupol-Messungen, die von Martin¹⁵ am Vilsmeier-Haak-Reagens zur Unterscheidung einer covalenten C-Cl-Bindung von ionisch vorliegendem Chlorid durchgeführt wurden, brachten bei **9** aufgrund der gestörten Kristallstruktur keinen Erfolg¹⁶. Andererseits finden wir im ^{13}C -Spektrum von **9** keine ^{13}C - ^{31}P -Kopplung, während sie sich z. B. bei Carbonsäuredichlorphosphorsäureanhydriden mit $J_{\text{COP}} = 11.5$ Hz nachweisen läßt¹⁷. Die chemische Verschiebung für die Imino-C-Atome des Imidchlorid- HCl_2 bei $\delta = 182.0$ bzw. 180.9 ppm, des Imidchlorides **3** bei 179.1 ppm und des Adduktes **9** bei 182.5 ppm stimmen mit den Literaturwerten vergleichbarer Imidhalogenidsalze¹⁸ gut überein. Aufgrund der genannten Ergebnisse schreiben wir dem P-haltigen Zwischenprodukt die Iminiumstruktur **9** zu, mit dem Chlorophosphat als Gegenion. Die Isolierung von **9** neben dem freien Imidchlorid **3** bei der Umsetzung mit POCl_3 läßt sich über den nachfolgend skizzierten Reaktionsablauf formulieren, bei dem zwei Moleküle Amid **1** mit einem mol POCl_3 reagieren.



Für **9** konnten wir NMR-spektroskopisch keine *E/Z*-Isomere nachweisen, da **9** erst nach 14 Tagen bei Raumtemp. kristallin abgetrennt werden kann und entsprechend den vorangehenden Befunden in diesem Zeitraum die *syn-anti*-Isomerisierung bereits abgeschlossen sein sollte. **9** cyclisiert beim Erhitzen in CCl_4 mit 91 % zum Dihydroisochinolin **4**, das Hydrochlorid **2** dagegen unter gleichen Bedingungen nur mit 4 %, das freie Imidchlorid **3** mit 3 %. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß die Gegenionen der Imidchloridsalze für die Cyclisierung zum 3,4-Dihydroisochinolin von Bedeutung sind. Unsere Ergebnisse stehen im Einklang mit dem von Fodor¹⁾ formulierten Verlauf der Bischler-Napieralski-Reaktion über ein Nitriliumsalz bzw. das mesomere Azavinylkation und sind nicht vereinbar mit einem AE-Mechanismus¹⁹⁾, da bei diesem der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend wird und dementsprechend aus dem Hydrochlorid **2** bzw. dem Chlorophosphat **9** etwa gleiche Ausbeuten an **4** zu erwarten wären.

Herrn Prof. Dr. A. Mannscheck, Regensburg, und Herrn Prof. Dr. R. Knorr, München, danken wir herzlich für ausführliche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden im Schlenkkolben unter N_2 durchgeführt. Schmp.: Apparatur nach Tottoli, uncorr.; IR: Beckman Acculab III; UV: Shimadzu 210, Uvikon 810; NMR: Varian EM 360 A (60 MHz), Varian EM 390 und Bruker WH (90 MHz); MS: Varian MAT CH 5 und 311 A; Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Universität Regensburg.

Die UV- bzw. IR-Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in MeOH bzw. mit der KBr-Preßtechnik durchgeführt. Bei den ^1H -NMR-Untersuchungen handelt es sich, wenn nicht gesondert angeführt, um 60 MHz-Spektren in CDCl_3 mit TMS als int. Stand. Entsprechend gelten für die MS 70 eV als Anregungsenergie.

N-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethyl]-2,2-dimethylpropionsäureamid (**1**)²⁰⁾

^1H -NMR (90 MHz): δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, CH_3), 2.73 (t, $J = 7$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.50 (d vom t, $J = 7$ Hz, $J = 6$ Hz, 2H, CH_2NH), 3.86 (s, 6H, OCH_3), 5.68 (breit, NH), 6.63–6.80 (m, 3H, Aromaten-H). ^{13}C -NMR: δ (ppm) = 27.58 (q) CH_3 , 35.30 (t) ArCH_2 , 38.57 (s) $\text{C}(\text{Me})_3$, 40.85 (t) CH_2N , 55.93 (q) OCH_3 , 111.64 C-2', 112.24 C-5', 120.74 C-6', 131.78 (s) C-1', 147.75 (s), 149.15 (s) C-3', C-4', 178.29 (s) C=O.

N-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethyl]-2,2-dimethylpropionsäureimidchlorid-Hydrochlorid (**2**)

Zu 2.38 g (9 mmol) **1** in 25 ml absol. CCl_4 werden 1.87 g (9 mmol) PCl_5 portionsweise unter Rühren bei Raumtemp. zugegeben. Der rasch ausfallende Niederschlag wird nach 48 h abgesaugt. Ausb. 1.9 g (66 %), Schmp. 112–116° (Zers.). $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2 \cdot \text{HCl}$ (320.3). MS (hochaufl.) $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$ Ber. 283.13389, Gef. 283.13366; $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ Ber. 248.16504, Gef. 248.16488; $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2$ Ber. 165.09155, Gef. 165.09087; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. 164.08372, Gef. 164.08403. IR: 2700 (breit, NH^+), 1660 cm^{-1} (C=N). MS: m/z (rel. Int.) = 283 (12 % $\text{M}^+ \cdot \text{HCl}$), 248 (8 % 283-Cl, *217.33), 165 (100 % 248 - $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$, *109.78), 164 (66 %), 151 (17 % $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2^+$). ^1H -NMR (90 MHz): δ (ppm) = 1.26 (s, 9H, CH_3), 1.42 (s, 9H, CH_3), 2.87 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.66 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.83 (s, OCH_3), 3.86 (s, OCH_3), 4.13 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.80 (s, 6H, Ar-H). ^{13}C -NMR: δ (ppm) = 27.08 bzw. 28.42 CH_3 , 33.76 bzw. 34.11 ArCH_2 , 38.86 (s) CMe_3 , 43.31 (CH_2N), 56.03 OCH_3 , 111.52 C-2', 112.52 bzw. 112.70 C-5', 121.02 bzw. 121.37 C-6', 128.99 bzw. 130.28 (s) C-1', 147.86 bzw. 148.33 (s), 149.04 bzw. 149.15 (s) C-3', C-4', 180.86 bzw. 181.97 (s) C=N.

***N*-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethyl]-2,2-dimethylpropionsäureimidchlorid (3)**

800 mg (2.5 mmol) **2** werden in 10 ml absol. CHCl_3 gelöst und mit 278 mg (2.75 mmol) absol. NEt_3 versetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und unlösliches $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ abgesaugt. Nach Abdestillieren des Benzols wird **3** im Kugelrohr ($4 \cdot 10^{-6}$ Torr, Luftbad 200°) destilliert, Ausb. 380 mg (54 %, Schmp. 92–94°). $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$ (283.8) IR (Nujol): 1650 cm^{-1} (C=N). MS: identisch mit dem von **2**. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, CH_3), 1.30 (s, 9H, CH_3), 2.75 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2Ar), 2.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2Ar), 3.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2N), 3.73–3.96 (t, 2H, CH_2N), 3.85 (s, 12H, OCH_3), 6.64–6.89 (m, 6H, ArH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 27.48 bzw. 28.46 CH_3 , 34.84 bzw. 35.10 CH_2Ar , 38.67 CMe_3 , 41.27 CH_2N , 55.94 OCH_3 , 111.46 bzw. 111.57 C-2', 112.19 bzw. 112.55 C-5', 120.80 bzw. 121.11 C-6', 131.16 bzw. 131.37 C-1', 147.86, 149.15 C-3', C-4', 179.07 C=N.

1-tert. Butyl-3,4-dihydroisochinolin-Hydrochlorid (4 · HCl)

Darstellung von **4** nach Lit.²⁰. **4 · HCl** wird durch Zugabe von HCl-gesättigtem Ether zur Lösung von **4** in absol. Aceton dargestellt, Schmp. 204°. NMR: δ (ppm) = 1.68 (s, 9H, CH_3), 3.03–3.28 (m, 2H, CH_2Ar), 3.83–4.26 (m, 2H, CH_2N), 3.93 (s, 3H, OCH_3), 4.03 (s, 3H, OCH_3), 7.00 (s, 1H, C-5-H), 7.57 (s, 1H, C-8-H).

***N*-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethyl]-2,2-dimethylpropionsäureimidchlorid-chlorophosphat (9)**

1.27 g (5 mmol) **1** werden in 20 ml absol. CCl_4 gelöst und mit 1.53 g (10 mmol) POCl_3 versetzt. Aus der zunächst klaren Lösung fällt langsam ein feiner Niederschlag aus, der nach 14 d abgesaugt und mit absol. Nitromethan gewaschen wird; 0.71 g (36 %), Schmp. 104–108°. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClNO}_2 \cdot \text{HClO}_3\text{P}$ (400.2), Ber. C 45.0 H 6.04 Cl 17.7 N 3.5 P 7.7; Gef. C 45.0 H 6.13 Cl 17.4 N 3.4 P 7.5. IR: 2400 (NH^{\oplus}), 1655 cm^{-1} (CN). MS (12 eV): $m/z = 283$ (4 % $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}_4\text{H}_9$), 265^{++} (51 % $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_4\text{H}_9$), 248 (4 % 283-Cl) 164 (100 % $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.30 (s, 9H, CH_3), 2.90 (t, $J = 7$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.45–3.95 (m, 2H, CH_2NH), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.77 (s, 3H, Aromaten-H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) = 26.72 (q) CH_3 , 33.93 (t) ArCH_2 , 38.68 (s) $\text{C}(\text{Me})_3$, 43.36 (t) CH_2N , 55.95 (q) OCH_3 , 111.64 C-2', 112.40 C-5', 121.02 C-6', 130.04 (s) C-1', 148.04 (s), 149.15 (s) C-3', C-4', 182.50 (s) CN.

Ringschluß von 2, 3 bzw. 9 zum 1-tert.-Butyl-3,4-dihydroisochinolin (4)

Je 0.6 mmol **2**, **3** bzw. **9** werden in 10 ml absol. CCl_4 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse wird **1** im sauren Milieu ausgeschüttelt; nach Alkalisieren mit NH_3 extrahiert man **4** mit CHCl_3 . Ausb. an **4** ausgehend von **2**: 4 %, von **3**: 3 %, und von **9**: 91 %.

⁺⁺) Es handelt sich um im Vergleich zu **9** leichter flüchtiges Amid **1**, dessen Anteil nach NMR- und IR-Untersuchungen < 5 % ist.

Literatur

- 1 G. Fodor, J. Gal und B. A. Phillips, *Angew. Chem.* **84**, 947 (1972); G. Fodor und S. Nagubandi, *Tetrahedron* **36**, 1279 (1980); Dissertation B. A. Phillips, Morgantown 1972.
- 2 J. Gal, B. A. Phillips und R. Smith, *Can. J. Chem.* **51**, 132 (1973).
- 3 G. A. Olah und T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4666 (1968).
- 4 E. Knorr, *Chem. Ber.* **113**, 2441 (1980); R. Knorr, A. Weiß, P. Löw und E. Räßple, *Chem. Ber.* **113**, 2462 (1980).

- 5 A. Dondoni und O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1908; O. Exner, V. Jehlicka, G. Barbaro und A. Dondoni, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 42, 833 (1977); J. P. DeClercq, G. Germain und M. Van Meersche, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31, 2894 (1975).
- 6 H. A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* 1965, 697.
- 7 H. Böhme und G. Viehe, *Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 1*, S. 82, John Wiley and Sons, New York 1976.
- 8 G. J. Martin und S. Poignant, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 642.
- 9 D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708, 36 (1967).
- 10 C. G. McCarty in S. Patai, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, S. 405, Interscience Publishers, New York 1970.
- 11 B. A. Phillips, G. Fodor, J. Gal, F. Letourneau und J. J. Ryan, *Tetrahedron* 29, 3309 (1973).
- 12 W. Wiegrebe und B. Rohrbach-Munz, *Helv. Chim. Acta* 58, 1825 (1975); U. Berger, G. Dannhardt, B. Rohrbach-Munz und W. Wiegrebe, in Vorbereitung.
- 13 T. Kametani, T. Ohsawa, M. Ihara und K. Fukumoto, *Chem. Pharm. Bull.* 26, 1922 (1978).
- 14 E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl., S. 888, Springer Verlag, Berlin 1967.
- 15 G. Jugie, J. A. S. Smith und G. J. Martin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 925.
- 16 Für die ³⁵Cl-Kernquadrupol-Messungen danken wir Herrn *Dr. Burkert*, TU München, herzlich.
- 17 F. Effenberger, G. König und H. Klenk, *Angew. Chem.* 90, 740 (1978).
- 18 M. L. Martin, G. Ricolleau, S. Poignant und G. J. Martin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 182.
- 19 A. F. Hegarty, *Acc. Chem. Res.* 13, 448 (1980) und dort zit. Literatur.
- 20 P. N. Craig, F. P. Nabenhauer, P. M. Williams, E. Macko und J. Toner, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1316 (1952); Smith, Kline & French Laboratories (Erf. P. N. Craig und F. P. Nabenhauer), US-Pat. 2662891 (15. Dez. 1953); *C. A.* 49, 1822e (1955); J. Knabe und H. Roloff, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 298, 561 (1965).

[Ph 562]