

# Untersuchungen zum Substituenten- und Lösungsmitteleinfluß auf Solvolysreaktionen

## VI. Alkalische Hydrolyse polar substituierter Essigsäurefluoride in Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Von G. Schmeer, S. Riembauer und J. Barthel

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Januar 1989; angenommen am 6. März 1989)

*Acetic acid fluorides / Alkaline hydrolysis / Stopped-flow /  
Linear conductance bridge / Polar substituent effect / Structure parameter*

The rate constants of the alkaline hydrolysis of acetyl, fluoroacetyl, chloroacetyl, bromoacetyl, and dichloroacetyl fluoride in aqueous solutions between 20°C and 35°C were measured with the help of a conductometric stopped-flow apparatus. The dependence of the rate constants on the polar substituents is explained on the basis of the model of the transition state of  $B_{A,2}$  solvolysis reactions in agreement with the alkaline hydrolysis of the corresponding acetic acid esters.

Die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse von Acetyl-, Fluoracetyl-, Chloracetyl-, Bromacetyl- und Dichloracetylfluorid wurden in wäßriger Lösung zwischen 20°C und 35°C mit Hilfe einer konduktometrischen Stopped-Flow-Apparatur gemessen. Der Einfluß der polaren Substituenten auf die alkalische Hydrolyse läßt sich im Rahmen des chemischen Modells der  $B_{A,2}$ -Solvolyse in Übereinstimmung mit der alkalischen Hydrolyse der entsprechenden Essigsäureester beschreiben.

### 1. Einführung

In den bisherigen Mitteilungen [1–5] zur Hydrolyse polar substituierter Essigsäurederivate  $XH_2C-COY$  konnte an Essigsäuremethyl- ( $Y = OCH_3$ ) und -ethylestern ( $Y = OC_2H_5$ ), Essigsäure-N-pyrazoliden und N-imidazoliden ( $Y = C_3H_2N_2$ ) gezeigt werden, daß die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  durch polare Substituenten  $CH_2X$  [bezogen auf die unsubstituierte Referenzsubstanz ( $X = H$ ) mit dem Index 0] mit der Beziehung

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{1}{RT} (\Delta G_0^\ddagger - \Delta G^\ddagger) \quad (1)$$

beschrieben werden kann. Die Gibbs-Aktivierungsenergie wird für diesen Reaktionstyp in einen elektrostatischen,  $\Delta G^{\text{el}}$ , und einen nicht elektrostatischen Anteil,  $\Delta G^*$ , aufgespalten. Der elektrostatische Anteil ist aus dem Modell des Zwischenkomplexes [1], das die Struktur über Bindungslängen und -winkel unter Berücksichtigung freier und gehinderter Drehbarkeit, und die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung des Zwischenkomplexes berücksichtigt, berechenbar. Der nichtelektrostatische Anteil  $\Delta G^*$  hebt sich in Gl. (1) heraus, wenn der Einfluß polarer Substituenten diskutiert wird.

Diese Gesetzmäßigkeiten werden im folgenden an polar substituierten Essigsäurefluoriden als repräsentative Vertreter der Klasse der Säurehalogenide  $\text{XH}_2\text{C}-\text{COHal}$  dargestellt. Im Gegensatz zu Estern und Amiden, deren C – Y-Bindung durch Mesomerie mit der C = O-Doppelbindung stabilisiert ist, ist die C – Hal-Bindung schwach und leicht unter Abgabe eines Halogenidions spaltbar. Säurehalogenide zeigen deshalb eine hohe Reaktivität mit nukleophilen Reaktionspartnern, so daß sie in Synthesereaktionen einerseits als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden und andererseits als reaktive Zwischenstufen auftreten. Säurefluoride zeigen von allen Halogeniden die geringste Reaktivität, entsprechend der Stabilität der C – Hal-Bindung in der Reihenfolge  $\text{C}-\text{I} < \text{C}-\text{Br} < \text{C}-\text{Cl} < \text{C}-\text{F}$  [6, 7].

Die meisten reaktionskinetischen Untersuchungen zur Solvolyse von Säurehalogeniden wurden bisher an Säurechloriden durchgeführt [8 – 14]. Von den aliphatischen Carbonsäurefluoriden sind nur Daten zu Acetyl- und Buttersäurefluorid in der Literatur bekannt [7, 15, 16]. Der überwiegende Teil der zitierten Untersuchungen wurde in organisch-wäßrigen Lösungsmittelgemischen ausgeführt. Über Hydrolysereaktionen von Carbonsäurebromiden und -iodiden ist in der Literatur der letzten 30 Jahre sehr wenig zu finden [6, 9].

Säurehalogenide reagieren mit starken Basen in Wasser nach dem gleichen  $B_{\text{Ac}}2$ -Mechanismus wie Ester [17], wobei die entstehende Halogenwasserstoffsäure ein weiteres Äquivalent Base in sehr schneller Folgereaktion verbraucht.

Neben dem  $B_{\text{Ac}}2$ -Mechanismus wird für Säurebromide und Iodide [18] und auch für sterisch gehinderte Säurehalogenide [19] ein Reaktionsmechanismus über die unimolekulare Abspaltung des Halogenidions unter Bildung eines Carbeniumions in Betracht gezogen. Für Säurefluoride wurden aber bisher nur Ergebnisse erhalten, die den  $B_{\text{Ac}}2$ -Mechanismus, der die Voraussetzung für die Anwendung des hier diskutierten Reaktionsmodells ist, bestätigen.

## 2. Experimentelle Methoden

Die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse von Acetylfluorid, Mono-fluor-, Monochlor-, Monobrom- und Dichloracetylfluorid zwischen 20°C und 35°C

wurden an sorgfältig gereinigten Substanzen bestimmt. Herkunft, Darstellung und Daten zur Charakterisierung der Substanzen sind in Tabelle 1 angegeben.

Bis auf Acetylfluorid, das als Gas in Druckflaschen käuflich zu erwerben ist, wurden die anderen Säurefluoride nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt.

Methode A [20]: Umsatz der entsprechenden Säurechloride oder Bromide mit Kaliumdihydrogenfluorid (2 h bei 100°C). Das Säurefluorid wird aus der Reaktionsmischung unter Normaldruck abdestilliert und in einer Teflon-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Noch vorhandene Flußsäure wird durch Zugabe von Natriumfluorid gebunden.

Methode B [21]: Umsatz der entsprechenden Säure mit Kaliumdihydrogenfluorid unter Zusatz von Benzoylchlorid (100°C). Als Fluorierungsmittel dient das intermediär gebildete Benzoylfluorid, das dabei in die schwerlösliche Benzoesäure umgewandelt wird. Die Reinigung des Produktes erfolgt wie bei Methode A.

Alle Darstellungen wurden wegen der Bildung von Flußsäure in geschlossenen Teflonapparaturen durchgeführt. Zur Reinheitsüberprüfung der dargestellten Produkte wurde auf Abwesenheit von Säurechlorid mit Silbernitrat geprüft; der Fluoridgehalt wurde an abgewogenen Mengen nach Hydrolyse in Acetatpuffer elektrochemisch mit Hilfe einer Fluorid-sensitiven Elektrode (Metrohm EA 306-F) an einem mit Natriumfluoridacetatpuffer geeichten Digital-pH-Meter (Metrohm 605) bestimmt. Das gemessene Potential ist im Bereich  $-4,2 \leq \log(c_{F^-}) \leq -2,0$  linear von  $\log(c_{F^-})$  abhängig. Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Fluoridgehalt der untersuchten Substanzen ist in der Regel besser als 10%.

Die reaktionskinetischen Experimente wurden in verdünnter Natronlauge, hergestellt aus entgastem Reinstwasser und 0,1 N NaOH, durchgeführt. Die in Wasser schwerlöslichen Fluoride wurden in destilliertem Acetonitril (Wassergehalt < 30 ppm) als Lösungsmittel gelöst zur Reaktion eingesetzt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Registrierung des zeitabhängigen Leitwertes  $L(t)$  der reagierenden Lösung mit Hilfe einer Stopped-Flow-Apparatur (Durrum-Gibson D-110), in der das optische Meßsystem durch eine selbst entwickelte Leitfähigkeitszelle mit linearer Transformatorbrücke ersetzt ist. Das Volumenverhältnis der beiden Injektionsspritzen war 15,3, was einem Molenbruch  $x = 0,022$  an Acetonitril entspricht. Dieser Anteil, der aus apparativen Gründen nicht unterschritten werden kann, verursacht einen Lösungsmittelleffekt, der innerhalb der Grenze des Fehlerbereichs der kinetischen Messungen liegt. Wegen des hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Teflonkolben in

**Tabelle 1.** Analytische und physikalische Daten polar substituierter Acetylfluoride.

Substanz	Herkunft/ Darstellung	Reinheit/ Ausbeute (%)	$K_p$ /Druck [°C]/ [Torr]	F-Gehalt (Gew%)	
				gemessen	berechnet
Acetylfluorid	Aldrich	99	20/760 [20]	30,9 ±0,4	30,6
Fluoracetylfluorid	A <sup>a</sup>	34	45,5/760 54 [20]	21,1 ±0,3	23,7
Chloracetylfluorid	B <sup>a</sup>	25	73,5/760 78 [20]	21,0 ±0,5	19,7
Bromacetylfluorid	A <sup>a</sup>	36	23,5/15 104 [20]	13,5 ±0,1	13,5
Dichloracetylfluorid	A <sup>a</sup>	38	68/760 84 [20]	14,3 ±0,1	14,5

<sup>a</sup> Methode siehe Text.

den Injektionsspritzen konnte nur ein sehr kleines Temperaturintervall (20 bis 35°C) vermessen werden.

### 3. Auswertung und Ergebnisse

Die Meßdaten wurden in einem Speicheroszillographen (Nicolet 1090) zu 1024 Punkten in konstanten Zeitintervallen gespeichert. Nach Konsistenzvergleich am Bildschirm wurden vier Dateien on-line zum Laborrechner (Dietz 621-X2) übertragen und kumulierend in eine Datei eingetragen. Nach einer genügenden Anzahl Messungen (8–20) wurde jeder Datenpunkt gemittelt und gegen eine Grundlinie der entsprechenden Base ohne Zusatz an Säurefluorid korrigiert.

Abb. 1a zeigt den Speicherinhalt einer Kinetikdatei für 12 gemittelte Messungen von Fluoracetylfluorid.

Wenn die Konzentrationen der Reaktionspartner durch die entsprechenden Leitfähigkeitsausdrücke ersetzt werden, lautet das integrale Zeitgesetz

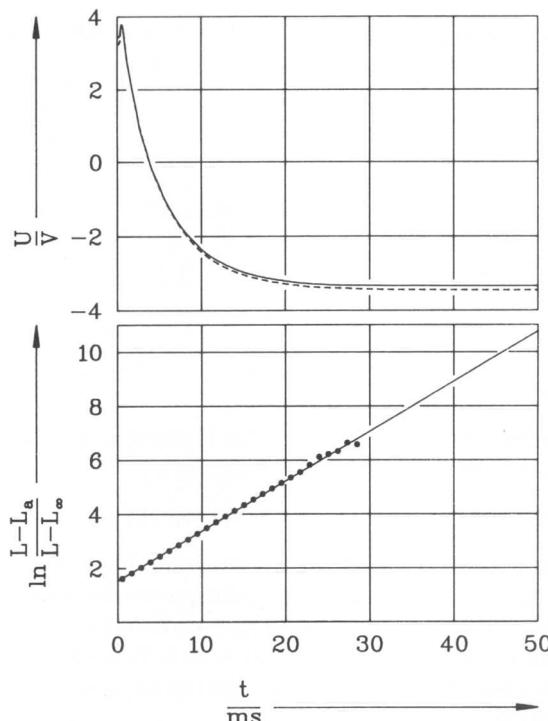
$$L(t) = \frac{L_a(L_0 - L_\infty) - L_\infty(L_0 - L_a) \exp[k(c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{AcF}}^0)t]}{(L_0 - L_\infty) - (L_0 - L_a) \exp[k(c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{AcF}}^0)t]}. \quad (2)$$

$L_0$  und  $L_\infty$  sind die Leitwerte zu Beginn und am Ende der Reaktion,  $L_a$  ist der Leitwert der dem vollständigen Umsatz an Base entsprechenden Lösung. Er wird zusammen mit dem Basenüberschuß ( $c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{AcF}}^0$ ) durch eine Leitfähigkeitstitration nach abgelaufener Reaktion bestimmt.

Die Auswertung erfolgte zuerst am Laborrechner nach der in loc. cit. [1] angegebenen Methode mit der logarithmierten, linearen Form des integralen Zeitgesetzes. In Abb. 1 b ist diese Funktion ( $\ln[(L - L_a)/(L - L_\infty)]$ ) für Fluoracetylfluorid bei 25°C dargestellt. Die Kreise entsprechen 26 äquidistanten Punkten der in Abb. 1 a dargestellten korrigierten Meßkurve. Die Linearität der Funktion ist über neun Halbwertszeiten gegeben.

Die aus der vorläufigen Auswertung erhaltenen Parameter  $L_0$ ,  $L_\infty$ ,  $L_a$  und  $k$  bilden den Startvektor eines Programms zur nichtlinearen Datenanalyse am Großrechner (Siemens 7860) des Rechenzentrums.  $L_a$  wird bei der statistischen Datenanalyse konstant gehalten.

Tabelle 2 enthält die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse der Säurefluoride bei verschiedenen Temperaturen. In Tabelle 3 sind die zugehörigen Aktivierungsgrößen angeführt. Sowohl  $\Delta H^\ddagger$  als auch  $\Delta S^\ddagger$  liegen in dem für diesen Reaktionstyp gültigen Bereich. Die mittleren Fehler der Geschwindigkeitskonstanten liegen für das unsubstituierte und die monosubstituierten Acetylfluoride zwischen 5 und 10%. Dichloracetylfluorid, dessen Hydrolysegeschwindigkeit an der oberen Grenze der mit Stopped-Flow-Apparaturen zugänglichen Reaktionen liegt, weist einen Fehler von 30% auf.



**Abb. 1.** Alkalische Hydrolyse von Fluoracetylfluorid bei 25°C. 12 gemittelte Messungen.  
 a) Speicherinhalt einer Kinetikdatei: gestrichelte Kurve: Originalmessung (Ausgangsspannung U/V der Leitfähigkeitsbrücke als Funktion der Zeit  $t/\text{ms}$ ); durchgezogene Kurve: gegen Grundlinie korrigierte Messung (Grundlinie gemessen unter identischen Bedingungen ohne Zusatz von Säurefluorid). Oberhalb einer Zeit von 30 ms zeigt die korrigierte Kurve keine signifikante Änderung mehr. b) Auftragung:  $\ln [(L - L_a)/(L - L_\infty)] = f(t)$  mit 26 äquidistanten Punkten im Bereich von 0 bis 30 ms.  $k = (253 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Umsatz = 99,8%;  $c_{\text{OH}^-}^0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$  und  $c_{\text{Fluorid}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ .

**Tabelle 2.** Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse  $k/\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  polar substituierter Acetylfluoride.

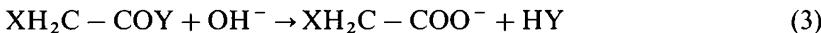
Substanz	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C
Acetylfluorid	1710 ± 40	1910 ± 50	2420 ± 60	
Fluoracetylfluorid		266400 ± 1000	325000 ± 1000	398000 ± 1000
Chloracetylfluorid		450000 ± 40000	506000 ± 50000	583000 ± 60000
Bromacetylfluorid		660000 ± 20000	740000 ± 20000	870000 ± 20000
Dichloracetylfluorid	14000000 ± 4000000			

**Tabelle 3.** Aktivierungsgrößen der alkalischen Hydrolyse polar substituierter Acetylfluoride.

Substanz	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Acetylfluorid	54 ± 10	41 ± 4	-43 ± 10
Fluoracetylfluorid	42 ± 1	28,2 ± 0,5	-47 ± 2
Chloracetylfluorid	41 ± 2	18 ± 1	-78 ± 3
Bromacetylfluorid	40 ± 4	18 ± 2	-72 ± 10

## 4. Diskussion

Der Einfluß polarer Substituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit von Carbonsäurederivaten entsprechend der Reaktion



kann durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einer Ladung  $ez_A$  (hier  $\text{OH}^-$  mit  $z_A = -1$ ) und einer Ladungsverteilung im Carbonsäurerest mit dem Potential  $\psi_B(r, \theta, \phi)$  dargestellt werden [1]. Auf der Grundlage des Potentials der mittleren Kraft zwischen zwei Teilchen [22] läßt sich für den elektrostatischen Anteil der Gibbs-Aktivierungsenergie der Ausdruck ( $L$  = Avogadrozahl)

$$\Delta G^{\text{el}} = -Lz_A e \psi_B(R, \theta, \phi) \quad (4)$$

herleiten.

Die Struktur des Modells des Zwischenkomplexes  $\text{X}^+$  ist in Abb. 2 am Beispiel von Chloracetylfluorid dargestellt.

Der Ursprung des Koordinatensystems liegt in der Mitte der  $\text{X}-\text{C}$ -Bindung (in Abb. 2 ist dies die  $\text{Cl}-\text{C}$ -Bindung). Die  $z$ -Achse des Koordinatensystems liegt in Richtung dieser Bindung.  $R_0$  bzw.  $R$  und  $\theta_0$  bzw.  $\theta$  sind die Koordinaten des Punktes  $P_0$ , in dem die negative Ladung ( $\text{OH}^-$ ) im Zwischenkomplex lokalisiert ist, in bezug auf die  $\text{X}-\text{C}$ -Bindung für Referenz- und substituiertes Molekül. Alle Einfachbindungen des tetraedrischen Zwischenkomplexes werden, unabhängig von den verschiedenen Elektronegativitäten der am Carbonylkohlenstoff befindlichen Atome, als frei drehbar angenommen. Die Dipolmomente  $\mu_0$  und  $\mu$  der entsprechenden  $\text{C}-\text{X}$ -Bindungen, die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind aus der Literatur erhältlich [23, 24].

Mit Hilfe des in loc. cit. [1] dargestellten Modells des Zwischenkomplexes, der in eine dielektrische Kugel mit dem Radius  $a$  eingebettet ist, und sich im als homogenes, isotropes Medium mit der DZ  $\epsilon$  angenommenen Lösungsmittel befindet, ergibt sich das Potential  $\psi_B(R, \theta, \phi)$  im Zwischenkomplex als das Produkt einer von den Eigenschaften des Lösungsmittels

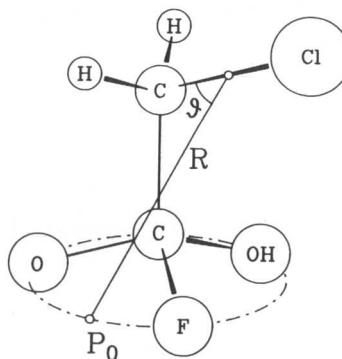


Abb. 2. Strukturmodell des Zwischenkomplexes  $X^+$  der alkalischen Hydrolyse der Acetylfluoride, dargestellt am Beispiel des Chloracetylfluorides.  $P_0$  ist der Ort der negativen Ladung im Zwischenkomplex.

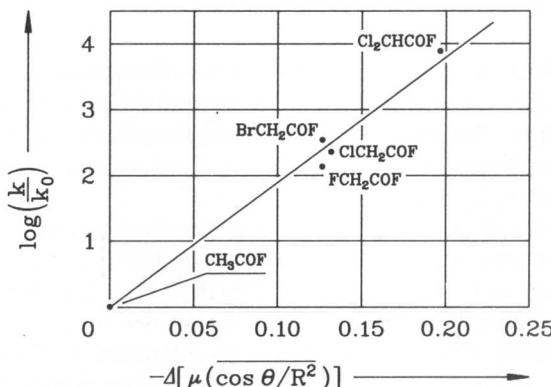


Abb. 3. Auftragung  $\log (k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos \theta/R^2)])$  für Säurefluoride.

Tabelle 4. Substituentenparameter der Säurefluoride  $R-\text{COF}$ .

Rest $R$	Bindung	$R$ (nm)	$\cos \theta$	$\mu_{C-X}$ (D)	$\Delta[\mu \cos \theta / R^2]$ ( $\text{Dm}^{-2} \times 10^{20}$ ) <sup>a</sup>	$\log k/k_0$
$\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{H}$	0,263	0,469	-0,4	0,0	0,0
$\text{CH}_2\text{F}$	$\text{F}-\text{C}$	0,271	0,516	1,41	-0,126	2,14
$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Cl}-\text{C}$	0,281	0,561	1,46	-0,131	2,37
$\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{Br}-\text{C}$	0,285	0,580	1,39	-0,126	2,54
$\text{CHCl}_2$	$\text{Cl}-\text{C}$	0,281	0,561	1,00	-0,191	3,9

<sup>a</sup>  $\text{Dm}^{-2} \times 10^{20} = 3,3357 \text{ V}$ .

und der dielektrischen Kugel abhängigen Funktion  $f(\epsilon, a)$  und einem intramolekularen Strukturparameter  $\mu(\cos \theta / R^2)$ .

$$\psi_B(R, \theta, \phi) = f(\epsilon, a) \mu \frac{\cos \theta}{R^2}. \quad (5)$$

Die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante, Gl. (1), ist dann ( $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante)

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{z_A e}{k_B T} f(\epsilon, a) \Delta \left( \mu \frac{\cos \theta}{R^2} \right) \quad (6)$$

mit

$$\Delta \left( \mu \frac{\cos \theta}{R^2} \right) = \mu \frac{\cos \theta}{R^2} - \mu_0 \frac{\cos \theta_0}{R_0^2}. \quad (6a)$$

In Tabelle 4 sind die zur Bestimmung der Strukturparameter notwendigen Größen und die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante  $\log(k/k_0)$  zusammengefaßt. Wegen der freien Drehbarkeit der C – C-Bindung muß der Strukturparameter über alle möglichen Konformationen des Zwischenkomplexes gemittelt werden [1].

Die Abhängigkeit der Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante vom Strukturparameter,  $\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu \cos \theta / R^2])$ , die in Abb. 3 dargestellt ist, liefert mit den Daten der Tabelle 4 den von dem chemischen Modell geforderten linearen Zusammenhang, wie er auch schon für die Ester und heterocyclischen Amide, die in alkalischem Milieu nach dem gleichen  $B_{Ac}2$ -Mechanismus hydrolysierten, gefunden wurde. Dieses Ergebnis zeigt klar, daß die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse der polar substituierten Essigsäurederivate  $R - COY$  ausschließlich durch Variation der Wechselwirkungsenergie zwischen der negativen Ladung und dem Dipolmoment des polaren Substituenten verursacht wird, und daß die Struktur der Zwischenkomplexe für alle Carbonsäurederivate identisch ist. Die geometrischen Parameter dieser Struktur sind unabhängig vom kinetischen Experiment bestimmbar.

Die Steigung  $m$  der linearen Funktion,  $m = z_A e / k_B T f(\epsilon, a)$  Gl.(6) ist für alle bisher untersuchten Substanzklassen identisch, ohne daß die Parameter  $a$  und  $\epsilon$  der Funktion  $f(\epsilon, a)$ , die die Steigung  $m$  bestimmt, als Anpassungsparameter verwendet wurden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

**Literatur**

1. J. Barthel, G. Bäder und G. Schmeer, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* (1. Mitteilung) **62** (1968) 63.
2. J. Barthel und G. Schmeer, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* (2. Mitteilung) **71** (1970) 102.
3. J. Barthel, G. Bäder und M. Raach-Lenz, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* (3. Mitteilung) **103** (1976) 135.
4. J. Barthel und M. Raach-Lenz, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* (4. Mitteilung) **103** (1976) 149.
5. G. Schmeer und J. Barthel, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* (5. Mitteilung) **140** (1984) 17.
6. A. Kivinen, in: S. Patai (Hrsg.) *The Chemistry of Acyl Halides*, Kap. 6, S. 177, Interscience, London 1972.
7. C. G. Swain und C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 246.
8. G. Zimmermann und C. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 332.
9. V. Gold und J. Hilton, *J. Chem. Soc.* **1955** 838.
10. E. J. Cairns und J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 169.
11. I. Ugi und F. Beck, *Chem. Ber.* **94** (1960) 1839.
12. V. Gold und J. Hilton, *J. Chem. Soc.* **1955** 3303.
13. B. L. Archer und R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.* **1950** 3259.
14. R. Vilcu und J. Ciccazeanu, *Wissenschaft. Z. TH Chemie Leuna* **17** (1975) 112.
15. D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.* **1963** 555.
16. C. A. Bunton und J. H. Fendler, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2307.
17. R. J. E. Talbot in: C. H. Bamford und C. F. H. Tipper (Hrsg.) *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 10, Kap. 3, S. 209, Elsevier, Amsterdam 1972.
18. D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.* **1964** 3724.
19. M. L. Bender und M. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 30.
20. G. Olah, S. Kuhn und S. Beke, *Chem. Ber.* **89** (1956) 862.
21. A. N. Nesmeyanow und E. J. Kahn, *Chem. Ber.* **67** (1934) 370.
22. J. Barthel, H. J. Gores, G. Schmeer und R. Wachter, *Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology*, Topics in Current Chemistry, Vol. 111, S. 33, Springer, Berlin 1984.
23. A. D. Mitchell und L. C. Cross (Hrsg.) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. The Chemical Society, London 1958.
24. O. Exner, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, G. Thieme Publishers, Stuttgart 1975.