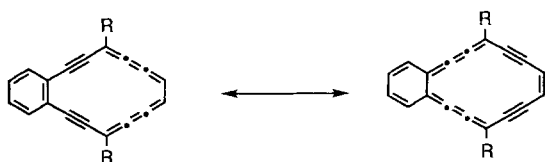


Reagentien wurden die Diole **12a** und **12b** sowie die Aryl-substituierten Folgeprodukte **4a** und **4b** hergestellt. Die Grignard-Reaktion von **5** mit PhMgBr führte zu einem Diastereomeren-gemisch des Diols **12a**, das mit Zinnchlorid und HCl-Gas in Ether^[13] in 21% Ausbeute zum Diphenyl-substituierten Dehydroannulen **4a** umgesetzt wurde. Ebenso wurde das Bis(4-*tert*-butylphenyl)-substituierte Derivat **4b** in 27% Ausbeute synthetisiert^[14]. Die Stammverbindung **4c** ließ sich durch Reduktion mit einem Hydrid unter Luche-Bedingungen^[15] und Dehydroxylierung des entstehenden Diols **12c** mit PPh₃, I₂ und Imidazol in Benzol erhalten. Die direkte Reduktion von **5** zum Bis(siloxy)-Derivat **4d** gelang unter Elektronentransfer-Bedingungen^[16]. **5** ergab mit Zinkpulver in Gegenwart von *tert*-Butyldimethylchlorosilan und Triethylamin **4d**^[17].

Die beiden Diaryl-substituierten Derivate **4a** und **4b** fallen als mäßig stabile, violette Nadeln an. Hingegen sind **4c** und **4d** nur in verdünnten, roten Lösungen beständig; aufkonzentriert polymerisierten sie leicht. Die Dehydroannulene **4** weisen die typischen Eigenschaften von Arenen auf (Tabelle 1). In den ¹H-NMR-Spektren treten alle Signale bei relativ tiefem Feld auf, was auf einen diatropen Ringstrom hinweist, der das gebräuchlichste Kriterium für die Aromatizität ist. Die Signale von H-10 und H-11 des vierzehngliedrigen Rings in **4a**, **4b**, **4c** und **4d** liegen beispielsweise bei $\delta = 8.18, 8.13, 8.23$ bzw. 7.80 und sind damit um 2 ppm zu tieferem Feld verschoben als das entsprechende Signal von **11** ($\delta = 6.04$). In guter Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Spektren spiegelt sich die Symmetrie der Moleküle (C_{2v}) in den ¹³C-NMR-Spektren von **4** wider, die nur halb so viele Signale wie Ring-Kohlenstoffatome aufweisen. Man findet jeweils neun Signale, die dem Benzoannulen-Gerüst von **4a, b, d** entsprechen; im Bereich von $132 \geq \delta \geq 98$. In den für acetylenische (z.B. $88 \geq \delta \geq 81$ in **11**) oder cumulierte, sp-hybridisierte Kohlenstoffatome (z.B. $\delta = 156$ in 1,4-Diphenylbutatrien) typischen Gebieten wurden keine Signale gefunden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß **4** trotz der Inäquivalenz der zwei Grenzstrukturen als Resonanzhybrid dargestellt werden sollte (Schema 3).



Schema 3. Grenzstrukturen von **4**.

Die neuartigen Dehydroannulene **4** wurden mit einer neuen Synthesestrategie zum Aufbau cyclischer Endiine hergestellt. Trotz der relativen Instabilität zeigen die Verbindungen beträchtliche Aromatizität.

Eingegangen am 29. März 1995 [Z 7845]

Stichworte: Dehydroannulene · Endiine · Pinacol-Kupplung

- [1] Übersicht: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, *105*, 884 bzw. **1993**, *32*, 842; U. H. F. Buntz, *ibid.* **1994**, *106*, 1127 bzw. **1994**, *33*, 1073; F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199; R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
 [2] T. J. Sworski, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 550.
 [3] Verschiedene Typen von Dehydroannulenen wurden eingehend untersucht. Übersicht: M. Nakagawa *Cyclic Acetylenes in The Chemistry of Carbon Carbon Triple Bond, Part II.* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, Kap. 15.
 [4] Y. Kuwatani, N. Watanabe, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 119.
 [5] Übersicht: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.

- [6] K. J. H. Kruithof, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3073.
 [7] Diese Verbindung wurde durch Silylierung aus 3-Brom-2-propin-1-ol unter den üblichen Reaktionsbedingungen hergestellt (Umsetzung mit *t*BuMe₂SiCl und NEt₃ in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin in Dichlormethan).
 [8] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
 [9] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.
 [10] A. S. Raw, S. F. Pederson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 830; A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5859. Bei dieser Methode ist es wichtig, THF als Lösungsmittel zu verwenden.
 [11] Die direkte Kupplung von **9** zu **11** nach McMurray gelang nicht.
 [12] Über eine verwandte Strategie bei der Verwendung cyclischer Diindiole als Vorläufer für cyclische Endiine wurde berichtet: M. F. Semmelhack, J. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4121.
 [13] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3761.
 [14] Der Grund für die niedrige Ausbeute dieser Umsetzung war der erste Reaktionsschritt, in dem aufgrund der Empfindlichkeit von **5** gegenüber einer Reduktion, ähnlich wie bei Chinonen, wahrscheinlich ein Elektronentransfer erfolgte.
 [15] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226; A. L. Gemel, J.-L. Luche, *ibid.* **1981**, *103*, 5454; J.-L. Luche, L. Rodriguez-Hahn, P. Crabbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 601.
 [16] Über ähnliche Umsetzungen wurde bereits berichtet: M. Iyoda, Y. Onishi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3645.
 [17] Die Ausbeuten der Verbindungen **4c** und **4d** wurden wegen ihrer Instabilität nicht bestimmt.

Fluorocarbonat, [FCO₂]⁻: Synthese und Struktur**

Xiongzhong Zhang, Udo Groß und Konrad Seppelt*

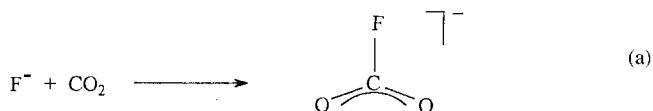
Fluorocarbonat (Fluorformiat), [FCO₂]⁻, sollte, da isoelektronisch mit Nitrat, ein stabiles Anion sein. Bisher wurde aber nur über die Matrixreaktionen von CO₂ mit verdampftem CsF und von COF₂ mit verdampftem Ti₂O in Argon zu [FCO₂]⁻^[1, 2] sowie über die Ionen-Cyclotron-Resonanz-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von F⁻ mit CO₂ in der Gasphase berichtet^[3]. Die postulierte Durckreaktion von CO₂ mit CsF in CH₃CN konnte nicht bestätigt werden^[4, 5]. Die zur Base [FCO₂]⁻ korrespondierende Fluorameisensäure ist nach Berechnungen immerhin metastabil hinsichtlich des Zerfalls in CO₂ und HF^[6], was jedoch nichts über eine intermolekulare Zerfallsreaktion aussagt. Ganz kürzlich wurde das Photoelektronenspektrum von [FCO₂]⁻, erzeugt durch die Reaktion F⁻ mit CO₂ im Molekularstrahl, vermessen^[7].

Wir konnten – in Ergänzung zu früheren Angaben^[5] – zeigen, daß weder kristallines CsF noch AgF auch mit flüssigem CO₂ nach langen Kontaktzeiten unter Druck bei Raumtemperatur eine nennenswerte Gewichtszunahme erfährt. Das gleiche gilt für NOF. Dagegen reagiert CO₂ spontan mit wasserfreien quar-tären Ammoniumfluoriden wie Tetramethylammoniumfluorid^[8], Neopentyl(trimethyl)ammoniumfluorid und 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid (pip⁺F⁻)^[9] sowohl ohne Lösungsmittel wie auch in den besonders für das Piperidiniumfluorid

* Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. X. Zhang, Dr. U. Groß
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Freien Universität Berlin
 Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-2424

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dank gilt auch der Hoechst AG für die Fluorkohlenwasserstoffe, Herrn Dr. Simon, Fa. Varian, Darmstadt, und Prof. Limbach und seiner Arbeitsgruppe, FU Berlin, für die Messung des Festkörper-NMR-Spektrums.

rid gut geeigneten Lösungsmitteln CH_2F_2 und $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$. Erhalten werden die $[\text{FCO}_2]^-$ -Salze [Gl. (a) gibt die Reaktionsgleichung für die Synthese des Anions] als farblose, nahezu unlösliche Feststoffe. Wegen der Schwerlöslichkeit in allen denkbaren Lösungsmitteln gelang die Züchtung von Einkristallen bisher nicht, so daß die Strukturuntersuchung sich anderer Methoden bedienen mußte.



Neben der vollständigen Elementaranalyse von $\text{pip}[\text{FCO}_2]$ ist das ^{13}C -NMR-Signal von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$ ein weitgehend eindeutiger Beweis für das Vorliegen des Anions von $[\text{FCO}_2]^-$ (Abb. 1), da es eine J_{CF} -Kopplung von 292 Hz zeigt. Die Aufspaltung ist NMR-frequenzunabhängig (100.55 bzw. 75.41 MHz), verschwindet aber beim $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -Entkopplungsexperiment.

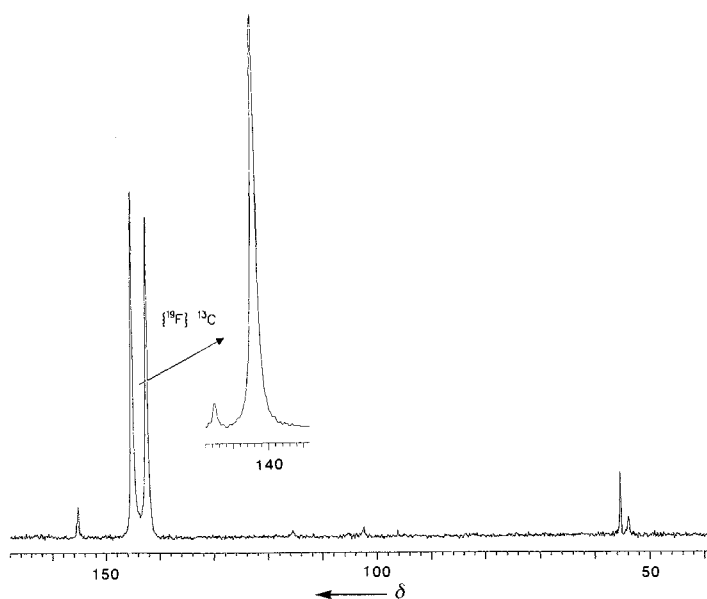


Abb. 1. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -Festkörper-MAS-NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{F}^{13}\text{CO}_2]$, hergestellt aus $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{F}$ und $^{13}\text{CO}_2$. $B_0 = 100.557$ MHz, 5000 Hz Drehgeschwindigkeit. $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 280.8$ Hz. Das Signal bei $\delta = 55.39$ zeigt die CH_3 -Gruppen mit natürlicher Häufigkeit von ^{13}C , das Signal bei $\delta = 155.21$ zeigt eine CO_3H^- -Verunreinigung an. Einschub: $\{^{19}\text{F}\}^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum.

In frisch bereiteten Lösungen von $[\text{FCO}_2]^-$ in reinstem CH_3CN ^[10] wird im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett beobachtet. Je nach dem Fluoridgehalt der Probe taucht dieses Signal zwischen $\delta = -65$ und $+18$ auf, was auf Austauschprozesse zwischen F^- -Ionen und $[\text{FCO}_2]^-$ hindeutet; die chemische Verschiebung des Fluorid-Ions in CH_3CN beträgt $\delta = -71$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{F}^{13}\text{CO}_2]^-$ im CH_3CN findet man ein Singulett bei $\delta = 134.4$; die erwartete Dublettaufspaltung wird wegen der erwähnten Austauschvorgänge hier nicht beobachtet.

Die Anwesenheit von Feuchtigkeit führt spontan zur Bildung von Hydrogencarbonat^[11], Hydrogenfluorid und gasförmigem CO_2 . Protische Lösungsmittel, z.B. Alkohole, spalten die C-F-Bindung sofort unter Freisetzung von CO_2 und Solvatisierung von Fluorid.

Hinweise auf die Struktur von $[\text{FCO}_2]^-$ ergeben sich aus den IR- (Abb. 2) und Raman-Spektren. Vier der sechs für eine C_{2v} -

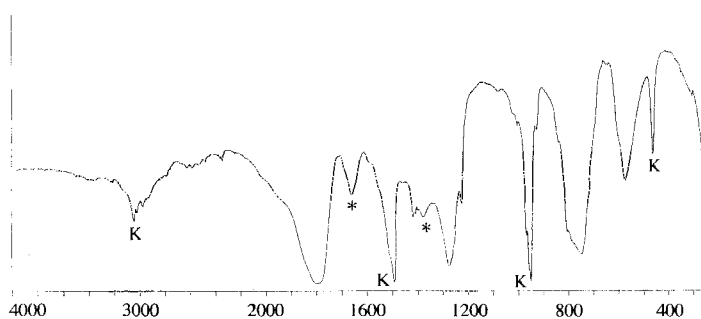


Abb. 2. IR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$ (KBr $[\text{cm}^{-1}]$). K = Kationenbanden; die beiden Sterne markieren die Banden der HCO_3^- -Verunreinigung.

Struktur zu erwartenden Banden werden sicher gefunden, zwei weitere sind erwartungsgemäß von geringer Intensität und teilweise unter den intensiven Banden von νCF und $\delta_s\text{CO}_2$ verborgen (Tabelle 1). Das Raman-Spektrum wird von den Kationenbanden dominiert, die gut beschrieben sind^[8]; die Raman-Emissionen des Anions mit seinen stark polaren Bindungen sind sehr schwach. Bei den Valenzschwingungen fallen der große Unterschied zwischen $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ (1798 cm^{-1}) und $\nu_s\text{CO}_2$ (1275 cm^{-1}) sowie der niedrige Wert für νCF (570 cm^{-1}) auf. Qualitativ läßt sich das mit einem sehr großen O-C-O-Winkel und einer nur schwachen C-F-Bindung deuten. Zur Klärung dieses Problems haben wir die Struktur mit ab-initio-Methoden berechnet (Tabelle 2). Selbst mit kleinen Basissätzen wird gefunden, daß $[\text{FCO}_2]^-$ ein stabiles Teilchen und offensichtlich das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche ist. Es hat nach den Rechnungen (siehe Tabelle 1) tatsächlich einen sehr großen O-C-O-Winkel von $136-138^\circ$ und eine auffallend lange C-F-Bindung ($144-150\text{ pm}$)^[12]. Diese Ergebnisse stimmen mit denen, die kürzlich publiziert wurden^[7] gut überein.

Tabelle 1. Anionenbanden in den IR- und Raman-Spektren von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$.

$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2(\text{B}_2)$	$\nu_s\text{CO}_2(\text{A}_1)$	$\gamma(\text{B}_1)$	$\delta_s\text{CO}_2(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{CF}}(\text{A}_1)$	$\delta_{\text{as}}\text{CO}_2(\text{B}_2)$
IR ($[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$)	1798vs	1275s	795sh	752s	570s
IR ($[\text{F}^{13}\text{CO}_2]^-$)	1748vs	1261s		734s	567s
Raman ($[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$)	1795sh	1277m			570w
Raman ($[\text{F}^{13}\text{CO}_2]^-$)	1750sh	1259m			569w
MP2 ($[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$)	1804(100)	1362(25)	760(2.5)	701(28)	483(20)
MP3 ($[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$)	1771	1262	788	763	574

Tabelle 2. Bindungslängen und -winkel der C_{2v} -Struktur von $[\text{FCO}_2]^-$ (berechnet) und NO_2F (berechnet und experimentell).

$[\text{FCO}_2]^-$	MP2	MP3	NO_2F	MP2	MP3	exp. [13]
C-F [pm]	150.5	144.6	N-F	153.6	141.2	146.7(15)
C-O [pm]	122.5	122.0	N-O	117.9	117.4	118.0(5)
O-C-O [°]	137.9	136.2	O-N-O	137.9	134.5	136.0(15)

Die durch die ab-initio-Rechnungen gefundenen Schwingungsfrequenzen sind nach einer Skalierung in Einklang mit den experimentell gefundenen. Auch die Intensitäten der IR-Banden werden richtig vorhergesagt. Die Schwäche der C-F-Bindung in $[\text{FCO}_2]^-$ kommt auch in der auffallend kleinen F^- -Affinität von CO_2 zum Ausdruck. Diese wurde durch Ionen-Cyclotron-Resonanz-Spektroskopie im Gaszustand zu $-132.6\text{ kJ mol}^{-1}$ gemessen^[3] und von uns zu $-110.7\text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet. Zum Vergleich wurde auch NO_2F berechnet, dessen Struktur im Gaszu-

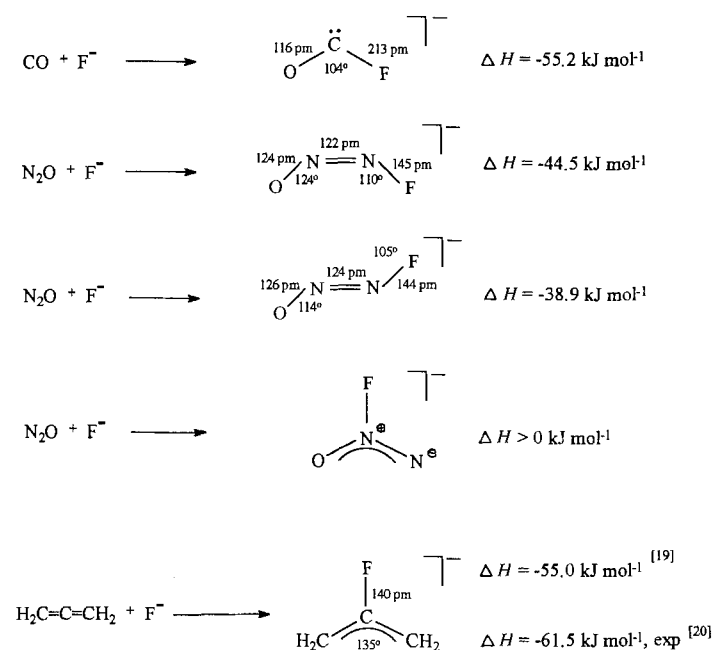
stand durch Mikrowellenspektroskopie zuverlässig bestimmt wurde^[13]. Dabei erweist sich, daß insbesondere die C-F- und N-F-Bindungslängen merklich vom Basissatz und der Näherungsmethode für die Elektronenkorrelation abhängen. Dennoch werden immer sehr lange C-F- bzw. N-F-Bindungen und große O-C-O- bzw. O-N-O-Winkel vorhergesagt; entsprechenden Werte wurden für NO₂F experimentell gefunden.

[FCO₂]⁻ kann im Grenzfall als ein durch CO₂ solvatisiertes F⁻-Ion betrachtet werden, und chemisch verhält es sich auch so. Nach längerer Zeit in CH₃CN findet basischer Angriff auf das Lösungsmittel unter Bildung von [NC-C(CO₂)₂H]⁻^[14] und HF₂⁻ statt. [FCO₂]⁻ gehört also zu den Fluoridoxiden wie NO₂F, NOF, NOF₃ und [COF₃]⁻^[15, 16], die ausgeprägte negative Hyperkonjugation zeigen. Das um ein Elektron ärmere Radikal FCO₂, welches eine Rolle in der Atmosphärenchemie der C-F-Cl-Verbindungen spielt, hat dagegen offensichtlich eine normalere Struktur: C-F 130–140 pm, C-O 121–127 pm, O-C-O ≈ 120°^[7, 17]. Die Besonderheit des [FCO₂]⁻-Ions kommt auch beim Vergleich mit [HCO₂]⁻ zum Ausdruck, das einen O-C-O-Winkel von 125.5° und C-O-Bindungslängen von 125.6 pm hat^[18].

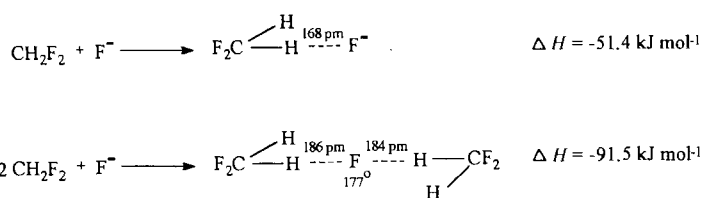
Für die Existenz des bereits postulierten^[2, 4], aber gleichfalls angezweifelten^[6] Anions [CO₂F₂]²⁻ haben wir bislang keinen Hinweis. Produkte, die dessen korrekte analytische Zusammensetzung haben, erweisen sich schwingungsspektroskopisch als Mischungen von [FCO₂]⁻ und F⁻. Ab-initio-Rechnungen für [CO₂F₂]²⁻ mit mehreren Basissätzen ergeben kein Minimum auf der Potentialhyperfläche.

Die dem CO₂ verwandten Moleküle N₂O und H₂C=C=CH₂, aber auch CO, reagieren nicht mit pip⁺F⁻. Offensichtlich sind die Fluoridaffinitäten dieser Moleküle bereits so klein, daß sie diejenige des Lösungsmittels oder des Kations nicht mehr übertreffen.

Unsere Berechnungen ergaben für die Gleichgewichtsstrukturen und die Fluoridaffinitäten die in Schema 1 angegebenen Werte. Die kleinen Fluoridaffinitäten führen dazu, daß in Lösung der Angriff des F⁻-Ions am Substrat mit der Solvation durch das Lösungsmittel, z.B. CH₂F₂ (siehe Schema 2) konkurriert. Da die Fluoridaffinität eines CH₂F₂-Moleküls ähnlich



Schema 1.



Schema 2.

groß ist wie die von CO, N₂O und H₂C=C=CH₂, verwundert es nicht, daß in kondensierter Phase keine Reaktion stattfindet, zumal hier durch eine Kristallstrukturuntersuchung gezeigt werden konnte, daß ein F⁻ von bis zu fünf CH₂F₂-Molekülen solvatisiert ist^[9].

Um die Reaktion von CO, N₂O und H₂C=C=CH₂ mit F⁻ zu erzwingen, bedürfte es eines noch weniger sauren Lösungsmittels und Kations, da nach der Kristallstrukturanalyse Kation und CH₂F₂ etwa gleich stark an F⁻ assoziieren^[7]. Die Fluoridaffinität von CO₂ scheint in bislang existierenden Systemen mit „nackten“ Fluorid-Ionen etwa die untere Grenze für eine Reaktion zu sein.

Eingegangen am 15. März,
ergänzte Fassung am 24. Mai 1995 [Z 7797]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Fluorid-Ionen · Fluorocarbonat · Kohlendioxid · Nichtmetallchemie

- [1] B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 756–759.
- [2] S. J. David, B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1238–1241.
- [3] T. B. McMahon, C. J. Northcott, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1069–1074.
- [4] E. Martineau, J. B. Milne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1327.
- [5] L. Lawlor, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2923–2930.
- [6] Z. Havlas, T. Kovar, R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7243–7246.
- [7] D. W. Arnold, S. E. Bradforth, E. H. Kim, D. M. Newmark, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 3439–3509.
- [8] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7619–7625.
- [9] A.-R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 261–265.
- [10] J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 25, 91–98.
- [11] Strukturanalyse von 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumhydrogencarbonat · CH₃CN: *a* = 1210.6(2), *b* = 830.7(2), *c* = 1715.8(2) pm, *β* = 109.98(1)°, *P*₂/c, *Z* = 4. Schön ausgebildete Kristalle von pip⁺FCO₂H⁻ können einkristallstrukturanalytisch leicht mit pip⁺[FCO₂]⁻ verwechselt werden.
- [12] Gaussian 92, Basissatz 6-311 + G(d,p), Möller-Plesset-Näherung MP2 und MP3 für die Elektronenkorrelation.
- [13] A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1736–1740.
- [14] Cyanmalonsäure ist unseres Wissens nicht bekannt, lediglich der Halbester der Cyanmalonsäure ist beschrieben: E. Lehman, B. Züge, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 443.
- [15] J. Arlt, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 321–327.
- [16] W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4565–4567.
- [17] G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronenberg, H. Willner, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [18] H. Fuess, J. W. Bats, H. Damöhl, H. Meyer, A. Schweig, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 736–743.
- [19] Vgl. auch: S. M. Khalil, H. M. Jarjis, *Z. Naturforsch. A* **1987**, 42, 761–766; zur relativen Stabilität von [H₂C=CF-CH₃]⁻ und H₂C=C=CH-H···F⁻ siehe auch: M. Roy, T. B. McMahon, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 708–715.
- [20] Über die durch Ionen-Cyclotron-Resonanzspektroskopie gemessene Acidität von CH₃-CF=CH₂ wurde die Fluoridaffinität von H₂C=C=CH₂ zu 15 kcal mol⁻¹ berechnet [3].