

Konformationsuntersuchungen an isomeren Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen in Lösung

Hans-Joachim Merrem, Robert Eehalt und Udo Engelhardt*

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 17. Januar 1979

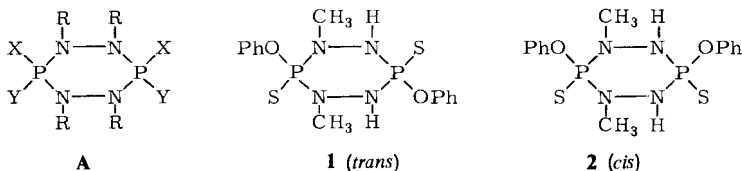
Aus den ^1H -NMR-Spektren von *trans*- und *cis*-1,5-Dimethyl-3,6-diphenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-*P,P'*-disulfid bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen kann geschlossen werden, daß das *trans*-Isomere in Lösung überwiegend in der Sesselkonformation (95%) vorliegt neben ca. 5% Twistkonformeren. Beim *cis*-Isomeren überwiegt dagegen die Twistkonformation (93%). In beiden Fällen ist die Ringinversion zwischen Sessel- und Twistformen bei Raumtemperatur langsam gegenüber der NMR-Zeitskala. Unterhalb einer Koaleszenz-Temperatur von 191 K (*trans*) bzw. 230 K (*cis*) spalten die Signale der Methyl- und NH-Protonen bei beiden Isomeren in charakteristischer Weise auf. Diese Aufspaltung beruht beim *trans*-Isomeren auf einem „Einfrieren“ der Stickstoffinversion und damit einer Unterscheidung von axialen und äquatorialen Substituenten am Stickstoff. Beim *cis*-Isomeren lassen sich die Ergebnisse am besten interpretieren, wenn man ein „Einfrieren“ des Pseudorotationscyclus der Twistformen annimmt.

Investigations on the Conformations of Phosphorus Hydrazine Heterocycles in Solution

From the ^1H NMR spectra of *trans*- and *cis*-1,5-dimethyl-3,6-diphenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane *P,P'*-disulfide at room temperature and low temperature the conclusion can be derived that in solution the *trans*-isomer exists predominantly in a chair conformation (95%) with a small amount (ca. 5%) in the twist conformation. In the case of the *cis*-isomer the twist conformation (93%) prevails. With both isomers ring inversion is slow compared with the NMR time scale at room temperature. Below a coalescence temperature of 191 K (*trans*) or 230 K (*cis*) a characteristic splitting of the peaks of the methyl and NH protons is observed. In the case of the *trans*-isomer the splitting is due to the hinderance of the nitrogen inversion that renders equatorial and axial substituents magnetically different. In the case of the *cis*-isomer the experimental results can be best interpreted assuming a hindered pseudorotation cycle of twist conformations.

Gesättigte Sechsringe vom Typ A sind schon seit 1925 bekannt¹⁾ und in den letzten Jahren in größerem Umfang dargestellt und beschrieben worden^{2–14)}. Die konformative Anordnung der Substituenten wurde jedoch bisher nur in wenigen Fällen durch Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelt^{15–17)}. Die Bestimmung der Konformationen in Lösung ist deswegen interessant, weil diese Ringsysteme neben der Umwandlung durch Ringinversion auch Inversion der Stickstoffatome zeigen können, so daß eine Vielzahl von Konformeren möglich ist.

Die Konformationsuntersuchung der beiden dimethylierten 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane **1** und **2**^{9,13)} durch ¹H-NMR Spektroskopie war schon deshalb erfolversprechend, weil sich die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der Methylprotonen in unterschiedlichen konformativen Anordnungen deutlich unterscheiden sollten. So sind die Signale von axial angeordneten Methylgruppen gegenüber solchen in äquatorialer Position bei ähnlichen Sechsringverbindungen allgemein zu tieferem Feld verschoben (z. B. Lit.¹⁸⁾).



Experimentelle Ergebnisse

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der beiden Isomeren **1** und **2** des dimethylierten Ringsystems zeigen zusätzlich zu den Multipletts der Phenylprotonen im Bereich der Methyl- und NH-Protonen das erwartete Aufspaltungsmuster eines AX₆BY₂-Systems, nämlich ein Vierlinienspektrum der Methylprotonen (ein durch den Kernspin des benachbarten Phosphors erzeugtes Dublett, dessen Komponenten durch Kopplung mit dem entfernten Phosphoratom ihrerseits wiederum zu Dubletts aufgespalten sind) und ein Dublett der NH-Protonen (hier ist eine zusätzliche Kopplung mit dem entfernteren Phosphorkernspin wegen der größeren Linienbreite nicht aufgelöst). Neben den Hauptsignalen fallen in beiden Spektren weitere schwache Signale auf, die das gleiche Aufspaltungsmuster wie die Hauptsignale zeigen. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten unterscheiden sich jeweils nur geringfügig von

Tab. 1. ¹H-NMR-Raumtemperaturspektren von **1** und **2**

| Verbindung | $\delta^1\text{H}^*$ (NCH ₃) | J [Hz] $^3J(\text{PH})$ $^4J(\text{PH})$ | Anteile [%] | ΔG^0 [kJ/mol] |
|------------------|---|---|----------------|--------------------------|
| 1 (trans) | 3.17 | 9.8 1.7 | 95 ± 2.5 | 6.3 ± 1.5 |
| | 3.12 | 9.9 1.9 | 5 ± 2.5 | |
| 2 (cis) | 3.21 | 8.9 1.6 | 93 ± 2.5 | 6.3 ± 1.5 |
| | 3.03 | 9.4 2.0 | 7 ± 2.5 | |

*¹ Bezogen auf TMS (ext.), aufgenommen in CD₂Cl₂.

Tab. 2. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren

| Ring | Aufnahme- temperatur | $\delta^1\text{H}^*$ | | J [Hz] | | |
|----------|-------------------------|----------------------|------|------------------|------------------|------------------|
| | | NCH ₃ | NH | $^2J(\text{PH})$ | $^3J(\text{PH})$ | $^4J(\text{PH})$ |
| 1 | 300 K | 3.22 | 5.37 | 28.0 | 10.0 | 1.7 |
| | 165 K | 3.12 | 5.82 | 21.0 | 9.7 | |
| | | 3.34 | 6.33 | 38.0 | 9.0 | |
| 2 | 300 K | 3.21 | 5.44 | 29.6 | 8.9 | 1.6 |
| | 195 K | 3.11 | 5.70 | 37.2 | 8.9 | |
| | | 3.29 | 5.71 | 28.1 | 8.9 | |

*¹ Bezogen auf TMS (ext.).

den Hauptsignalen (Tab. 1), woraus auf das Vorliegen von – bei Raumtemperatur bereits gegenüber der NMR-Zeitskala sich nur langsam einstellenden – Gleichgewichten zwischen Konformeren unterschiedlicher Energie geschlossen werden kann.

Eine zweite Gleichgewichtseinstellung sowohl bei **1** als auch bei **2** läßt sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahmen bei tiefen Temperaturen beobachten (Abb. 1 und 2, Tabellen 2 und 3). Aus dem Verhältnis der Peakflächen ergibt sich, daß die Konformeren in diesem Fall angenähert energiegleich sind.

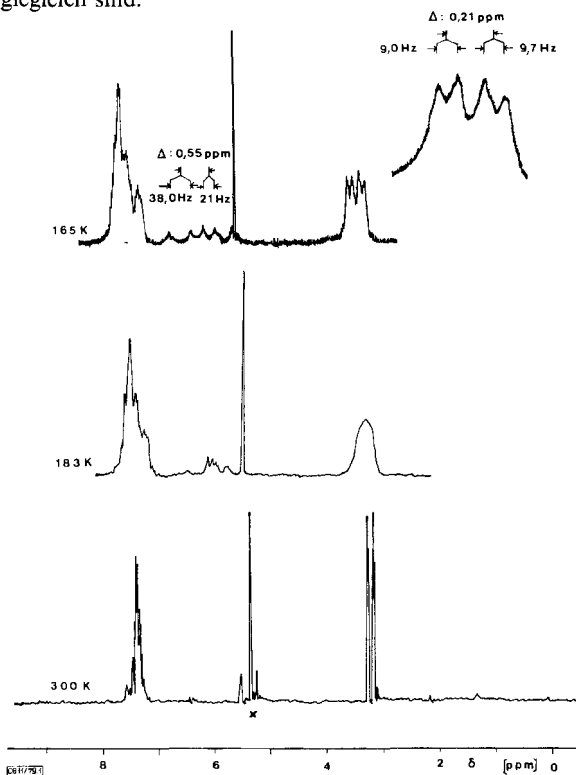


Abb. 1. Temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** (x = Lösungsmittel)

Tab. 3. Berechnung der Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger aus den temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren *)

| Ring | $\delta\nu$ [Hz] ± 0.5 | Δ [ppm] | T_c [K] ± 5 | ΔG^\ddagger [kJ/mol] ± 1.2 | [kcal/mol] ± 0.3 |
|--------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------|---|-------------------------|
| 1 (NCH ₃) (NH) | 21.0 | 0.21 | 191 | 39.7 | 9.5 |
| | 55.0 | 0.55 | — | — | — |
| 2 (NCH ₃) (NH) | 16.7 | 0.19 | 230 | 49.8 | 11.7 |
| | 1.0 | 0.01 | 215 | 50.6 | 12.1 |

*) Berechnung nach der Näherungsformel^{19, 20)}

$$\Delta G^\ddagger = 19.13 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\delta\nu} \right) [\text{J/mol}]$$

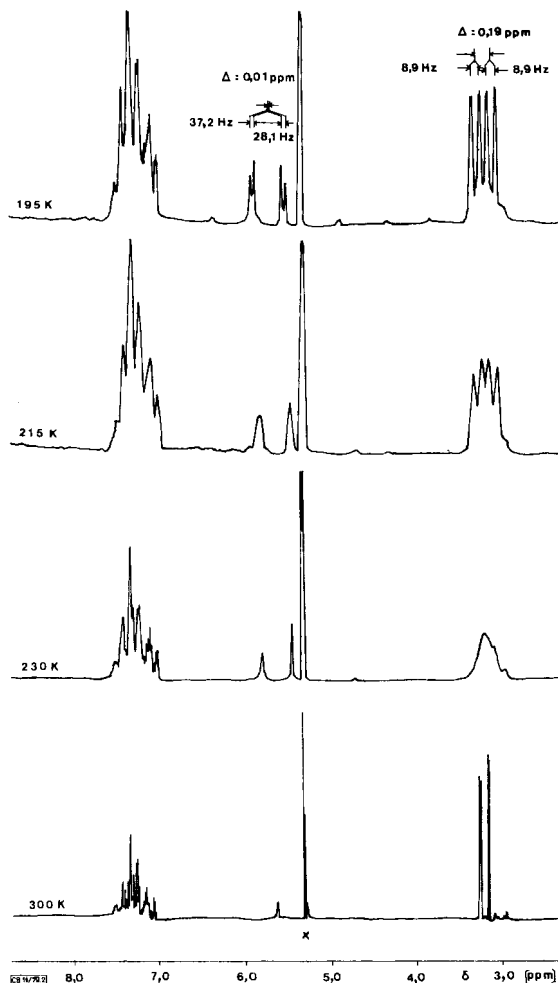


Abb. 2. Temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum von **2** (x = Lösungsmittel)

Interpretation der Ergebnisse

Untersuchung der Ringkonformationen

trans- und *cis*-Isomere der Ringe vom Typ **A** unterscheiden sich in ihrem konformativen Verhalten. Wie die Röntgenstrukturuntersuchungen der zu **1** und **2** analogen nicht-methylierten Ringe zeigt^{15,16}, liegt das *cis*-Isomere in der Twistform, das *trans*-Isomere in der gewöhnlichen Sesselform vor.

Für dieses konformative Verhalten ist in erster Linie der unterschiedliche Beitrag zur freien Konformationsenthalpie verantwortlich, den die Substituenten am Phosphor in äquatorialer bzw. axialer Stellung leisten. Schon bei einer P=S-Gruppe in axialer Stellung ist die Sesselform gegenüber der Twistform destabilisiert.

Das Raumtemperaturspektrum von **1** läßt sich daher mit einer langsamen Gleichgewichtseinstellung zwischen der Sesselform mit zwei äquatorial angeordneten P=S-Gruppen (95%) und den Twistformen (5%) am besten interpretieren (Abb. 3).

Für das *cis*-Isomere **2** wurde schon früher angenommen, daß in Lösung die Twistformen gegenüber den Sesselformen überwiegen¹³⁾. Die vorliegenden Ergebnisse lassen daher den Schluß zu, daß im Gleichgewicht die Twistformen zu 93%, die Sesselformen mit axialen P=S-Gruppen nur zu 7% vorliegen (Abb. 4).

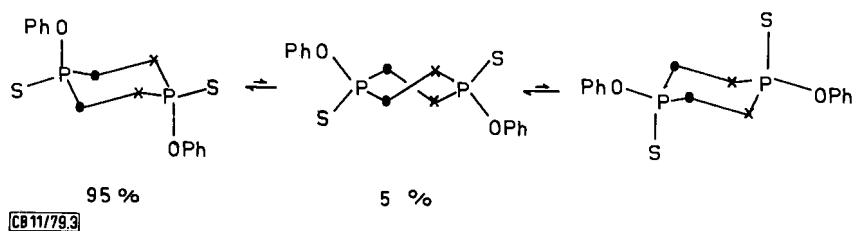


Abb. 3. Sessel-Twist-Gleichgewicht von **1** (● = NCH₃, x = NH)

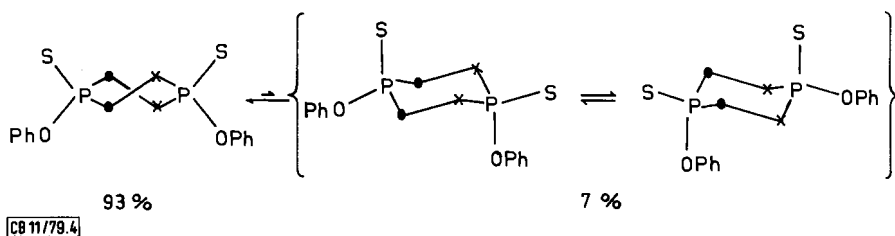


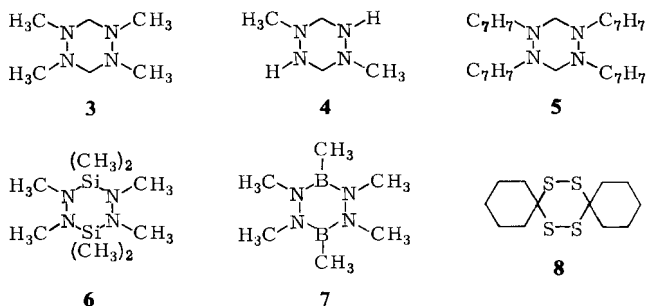
Abb. 4. Twist-Sessel-Gleichgewicht von **2** (● = NCH₃, x = NH)

Anordnung der Substituenten am Stickstoff in der Sesselform

Die Inversion an einem Stickstoffatom führt in der Sesselform eines gesättigten Sechsrings zu einem Wechsel des Substituenten von axial nach äquatorial und vice versa. Von den hier betrachteten Ringen mit vier Stickstoffatomen – von denen jedes einzeln invertiert²¹⁾ – sind im allgemeinsten Fall sechzehn Invertomere möglich. Allerdings sind die Strukturen mit 1,3-diaxialer Methylgruppenwechselwirkung energetisch ebenso benachteiligt wie die Formen mit freien Elektronenpaaren in 1,3-diaxialer Stellung²²⁾. Als günstigste Form bleiben die (ae/ae)- und die (aa/ee)-Konformeren übrig²³⁾. Diese unterscheiden sich eklatant in dem Verhalten der Stickstoffinversion: während die beiden (aa/ee)-Formen durch eine Barriere mit Passage der Substituenten im Übergangszustand getrennt sind²⁴⁾, können sich die beiden (ae/ae)-Formen über einen Inversionszyklus ohne Passage ineinander umwandeln. Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien dieser beiden Übergangszustände beträgt beispielsweise für die 1,2-Diazacyclohexane etwa 17 kJ/mol²¹⁾.

Die (aa/ee)-Struktur ist gegenüber der (ae/ae)-Form um eine ungünstige *trans*-Stellung der freien Elektronenpaare destabilisiert (*gauche*-Effekt²¹⁾), allerdings tritt eine *gauche*-Butan-Wechselwirkung weniger auf.

Die (aa/ee)-Anordnung wurde bisher nur bei dem Tetraazacyclohexanring **3** anhand von NMR²⁵⁻²⁹⁾, ESR³⁰⁾ und Photoelektronenspektren³¹⁾ ermittelt. Die anderen bisher untersuchten Tetraazacyclohexane zeigen eine (ae/ae)-Anordnung. Sie wurde für die Ringe **4**^{32,33)} und **5**³⁴⁾ durch Röntgenstrukturanalyse, für den siliciumhaltigen Ring **6** aus ESR- und Photoelektronenspektren³⁰⁾ bestimmt. Der borhaltige Ring **7** fällt durch seine 6-Zentren-8 π -Elektronenstruktur aus dem Rahmen, nach den ESR- und Photoelektronenspektren^{30,35)} besitzt er eine abgeflachte Twiststruktur mit pseudoäquatorial angeordneten Methylgruppen.



Bei dem dimethylierten Ring **1** läßt sich in den ¹H-NMR-Spektren eine bei tiefen Temperaturen „eingefrorene“ Gleichgewichtseinstellung zwischen Stickstoffinvertomeren beobachten (Abb. 1 und 2, Tabellen 2 und 3). Daß die Inversionen zwischen axialen und äquatorialen Substituenteneinstellungen „eingefroren“ werden, läßt sich an den unterschiedlichen ³J(PH)-Kopplungskonstanten der aufgespaltenen Dubletts erkennen. Dazu kommt eine große Differenz der chemischen Verschiebungen von 51 Hz zwischen den Signalen der NH-Protonen des dimethylierten Ringes **1** in axialer und äquatorialer Stellung.

Die beobachtete Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 39.7$ kJ/mol für **1** läßt sich am ehesten einer Stickstoffinversion mit Passage zuordnen, d. h. einem (aa/ee) \rightleftharpoons (ee/aa)-Übergang, da eine deutliche Abflachung der Stickstofftraeder angenommen werden kann¹⁵⁾. Die dadurch bewirkte Verringerung der Inversionsbarriere wird jedoch durch die Wechselwirkung mit den großen Substituenten am Phosphor soweit kompensiert, daß die freie Aktivierungsenthalpie der Stickstoffinversion nur um ca. 10 kJ/mol kleiner ist als die des carbocyclischen Analogens **4** ($\Delta G^\ddagger = 49.3$ kJ/mol²⁶⁾).

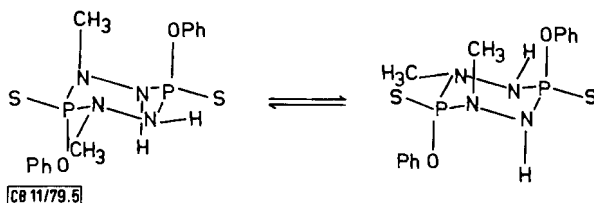


Abb. 5. Gleichgewicht der Konformeren von **1**

Konformative Anordnung in der Twistform

Von den sechs Twistformen, die über den Pseudorotationszyklus im Gleichgewicht miteinander stehen, sind die beiden Formen begünstigt, in denen die großen Substituenten am Stickstoff isoclinale Stellungen einnehmen (z. B. Lit.³⁶⁻³⁸). Diese beiden Twistformen unterscheiden sich dadurch, daß aus einer $\psi(a)$ - eine $\psi(e)$ -Stellung der Substituenten am Stickstoff wird und daß die Stickstoffatome ihre Position – bezogen auf eine Ebene durch die Phosphoratome – vertauschen.

Alle Zyklen verlaufen über Übergangszustände, die energetisch deutlich über den Twistformen liegen, ganz gleich, ob es sich hierbei um evtl. abgeflachte Bootformen oder andere, halbsesselähnliche Konformationen handelt. Für die sicherlich recht ungünstigen Bootformen, in denen sich die Schwefel- und Phenoxygruppen gegenüberstehen, läßt sich aus den Strukturdaten der nichtmethylierten Ringe näherungsweise der Abstand zwischen den Schwefel- bzw. Sauerstoffatomen berechnen. Er ist in erster Linie vom Torsionswinkel der P–N–N–P-Gruppe abhängig, und bei einem Winkel von 63° – wie er für das nichtmethylierte Analoge von **2** gefunden wurde¹⁶⁾ – ist er kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. Er beträgt für die Schwefelatome 352 pm, für die Sauerstoffatome 226 pm (van der Waals-Radien: 370 bzw. 280 pm³⁹⁾). Infolge der Substituentenwechselwirkungen sollte die Energieschwelle des Pseudorotationszyklus demnach so hoch liegen, daß sie kernresonanzspektroskopisch erfaßbar wird.

Auch die Twistformen lassen sich – in Analogie zu den Sesselformen – durch Stickstoffinversion in sechzehn Invertomere umwandeln. Die energetisch günstigsten Formen sind diejenigen, in denen der Torsionswinkel zwischen freien Elektronenpaaren dem am nächsten kommt, der bei Hydrazin und seinen Alkylderivaten im Grundzustand (90° ^{40, 41)} vorliegt (*gauche*-Effekt²¹⁾). Von diesen Konformeren sind diejenigen mit möglichst vielen Substituenten in pseudoäquatorialer Stellung besonders begünstigt⁴²⁾, weil dort die

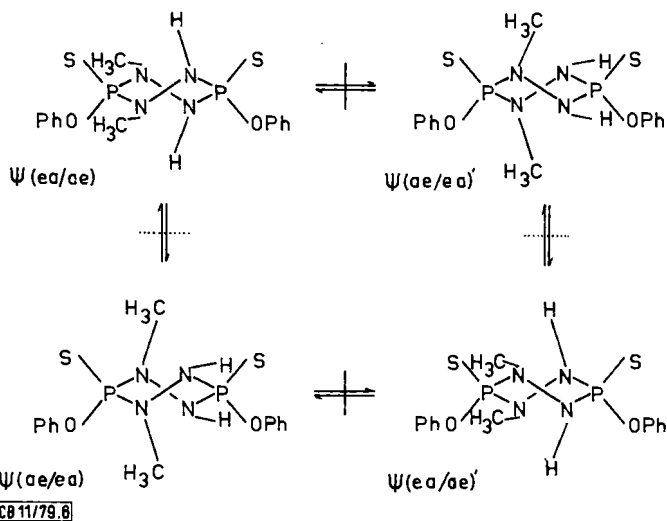


Abb. 6. Konformerengleichgewicht von **2** (die günstigsten Formen sind herausgehoben)
 — Pseudorotation, Stickstoffinversion ohne Passage

sterische Wechselwirkung zwischen den Ringsubstituenten ein Minimum wird. Im Fall des Ringes **2** werden daher die Konformeren mit pseudoäquatorial angeordneten Methylgruppen und den Wasserstoffatomen in pseudoaxialer Stellung die energetisch günstigsten sein. Die Umwandlung der beiden $\psi(\text{ea}/\text{ae})$ -Formen durch Stickstoffinversion und Pseudorotation sind in Abb. 6 zusammengefaßt.

Die in dem temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrum von **2** beobachtete Inversionsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 49.8 \text{ kJ/mol}$ liegt um 10.1 kJ/mol über der, die für die Stickstoffinversion mit Passage von **1** bestimmt wurde. Da bei dem $\psi(\text{ae}/\text{ae}) \rightleftharpoons \psi(\text{ae}/\text{ae})'$ -Übergang die Stickstoffatome über eine Barriere ohne Passage invertieren, deren freie Aktivierungsenthalpie erheblich unter derjenigen mit Passage liegen sollte, scheint es sehr unwahrscheinlich, daß es sich bei dem beobachteten Effekt um das „Einfrieren“ einer Stickstoffinversion handelt. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß bei **2** die Umwandlung über den Pseudorotationszyklus „eingefroren“ wird.

Daß diese Barriere so außergewöhnlich hoch liegt, läßt sich mit der starken Wechselwirkung zwischen den Ringsubstituenten im Übergangszustand erklären. Eine ähnlich hohe Barriere der Pseudorotation wurde bisher nur für den Tetrathiacyclohexanring **8** von *Bushweller, Rao* und *Bissett* mit 42 kJ/mol gefunden³⁸⁾.

Die bei dem Übergang der $\psi(\text{ea}/\text{ae}) \rightleftharpoons \psi(\text{ea}/\text{ae})'$ -Formen ebenfalls auftretende Stickstoffinversion läßt sich nicht beobachten. Da bis 195 K noch keine zweite Signalaufspaltung zu erkennen ist, muß die Energiebarriere dieser Stickstoffinversion entweder sehr niedrig liegen oder der Anteil der $\psi(\text{ae}/\text{ea})$ -Formen ist so gering, daß er NMR-spektroskopisch nicht mehr erfaßt wird.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Substanzen wurden nach bereits früher beschriebenen Vorschriften^{1,3)} dargestellt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden aus technischen Gründen an verschiedenen Geräten aufgenommen; Standard: TMS intern.

Raumtemperaturspektren von **1** und **2**: WH-90 (Bruker) in CD_2Cl_2 ; Aufnahme­frequenz 90 MHz . *Tieftemperaturspektren*: **1** XL-100 (Varian), Aufnahme­frequenz 100 MHz , Lösungsmittel $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1). **2** WH-90 (Bruker), Aufnahme­frequenz 90 MHz ; Lösungsmittel CD_2Cl_2 .

Literatur

- ¹⁾ *W. Autenrieth* und *E. Bölli*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2144 (1925).
- ²⁾ *H. Tolkmith* und *E. C. Britton*, J. Org. Chem. **24**, 705 (1959).
- ³⁾ *D. S. Payne*, *H. Nöth* und *G. Henninger*, Chem. Commun. **1965**, 327.
- ⁴⁾ *S. F. Spangenberg* und *H. H. Sisler*, Inorg. Chem. **8**, 1004 (1969).
- ⁵⁾ *U. Engelhardt*, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 254 (1969).
- ⁶⁾ *U. Engelhardt*, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 1486 (1969).
- ⁷⁾ *M. D. Havlicek* und *J. W. Gilje*, Inorg. Chem. **11**, 1624 (1972).
- ⁸⁾ *H. Nöth* und *R. Ullmann*, Chem. Ber. **107**, 1019 (1974).
- ⁹⁾ *J. P. Majoral*, *R. Kraemer*, *J. Navech* und *F. Mathis*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2367.
- ¹⁰⁾ *H. Nöth* und *R. Ullmann*, Chem. Ber. **109**, 1942 (1976).
- ¹¹⁾ *U. Engelhardt* und *G. D. Jürgens*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1259 (1977).
- ¹²⁾ *U. Engelhardt* und *H. J. Merrem*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 715 (1977).
- ¹³⁾ *U. Engelhardt* und *H. J. Merrem*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1435 (1977).
- ¹⁴⁾ *H. J. Merrem*, *U. Engelhardt* und *H. Bauer*, Chem. Ber. **112**, 1482 (1979).

- ¹⁵) U. Engelhardt und H. Hartl, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 2098 (1975).
- ¹⁶) U. Engelhardt und H. Hartl, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **32**, 1133 (1976).
- ¹⁷) H. Nöth und R. Ullmann, *Chem. Ber.* **109**, 1089 (1976).
- ¹⁸) T. L. Ferguson, A. R. Katritzky und D. M. Read, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 255.
- ¹⁹) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- ²⁰) J. M. Lehn und J. Wagner, *Tetrahedron* **26**, 4227 (1970).
- ²¹) S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* **11**, 14 (1978).
- ²²) R. O. Hutchins, L. D. Kopp und E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7174 (1968).
- ²³) Die Reihenfolge der Bezeichnungen der Substituenten am Stickstoff (a = axial, e = äquatorial) entspricht der Numerierung der Stickstoffatome, wie sie sich aus den üblichen Nomenklaturregeln ergeben. Paare von benachbarten Substituenten sind durch einen Querstrich voneinander getrennt.
- ²⁴) S. F. Nelsen und G. R. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3281 (1976).
- ²⁵) V. J. Baker, A. R. Katritzky, J. P. Majoral, A. R. Martin und J. M. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5748 (1976).
- ²⁶) J. E. Anderson und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4186 (1968).
- ²⁷) R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und A. C. Richards, *Chem. Commun.* **1969**, 708.
- ²⁸) S. F. Nelsen und P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3138 (1972).
- ²⁹) R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, A. R. Martin, D. L. Ostercamp, A. C. Richards und J. M. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 576 (1974).
- ³⁰) H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, *Angew. Chem.* **90**, 308 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 286 (1978).
- ³¹) S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J. M. Buschek und G. R. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4933 (1975).
- ³²) G. B. Ansell, J. L. Erickson, und D. W. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 446.
- ³³) G. B. Ansell und J. L. Erickson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 270.
- ³⁴) R. Spagna und A. Vaciago, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **34**, 993 (1978).
- ³⁵) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 476 (1974).
- ³⁶) C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6019 (1969).
- ³⁷) C. H. Bushweller, J. Golini, G. U. Rao und J. W. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3055 (1970).
- ³⁸) C. H. Bushweller, G. U. Rao und J. H. Bissett, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3058 (1971).
- ³⁹) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- ⁴⁰) P. Rademacher, *Angew. Chem.* **85**, 410 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 408 (1973).
- ⁴¹) P. Rademacher, *Chem. Ber.* **108**, 1548 (1975).
- ⁴²) J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7043 (1967).