

Die Struktur des 2,6-Diphenylhomotropilidens

Horst Kessler * und *Wilhelm Ott*

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50,

Hans Jörg Lindner *

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 15, D-6100 Darmstadt,

Hans Georg von Schnering *, *Eva-Maria Peters* und *Karl Peters*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. März 1979

Die Struktur der Titelverbindung **1** wurde durch NMR-Spektroskopie, durch Kraftfeldrechnungen und durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse beweisen sowohl für die Struktur ohne Medium als für die Struktur in der Lösung und im Kristall eine erhebliche Flexibilität des Ringsystems und zeigen die Zusammenhänge zwischen Konformation und Ringinversion bei zunehmenden intermolekularen Wechselwirkungen. Die Variation der Strukturwinkel α und β folgt der Beziehung $\alpha = 1.4\beta$. Sie schließt damit den Übergangszustand der Ringinversion ein. Die Aufwölbung des Siebenrings ist unter vergleichbaren Bedingungen größer als im unsubstituierten Homotropiliden. Die Phenylringe bevorzugen zwar koplanare Orientierung zu den Doppelbindungen des Siebenrings, jedoch wird für die Torsion der Substituenten nur ein geringer Energieaufwand benötigt.

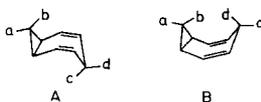
The Structure of 2,6-Diphenylhomotropilidene

The structure of the title compound **1** was determined by means of NMR spectroscopy as well as by force field calculations and X-ray structure analysis. The results prove the ring system to be remarkably flexible for the free molecule, the molecule in solution and in the crystalline state. Furthermore, it shows the relation between conformation and ring inversion with increasing molecular interactions. The variation of the structure angles α and β follows from the relation $\alpha = 1.4\beta$ and encloses the transition state of the ring inversion. Under the same conditions the seven-membered ring is more puckered than the unsubstituted homotropilidene. The phenyl fragments may prefer coplanar orientations to the double bonds of the seven-membered ring, but the torsion of these groups requires only little energy.

1. Einführung

Homotropilidene haben wegen der Möglichkeit zur reversiblen Valenztautomerie in den letzten Jahren besonderes Interesse beansprucht. Schon in der ersten Arbeit über den Grundkörper postulierten *Doering* und *Roth*¹⁾ eine sesselförmige Konformation **A** im Grundzustand, während

die Valenztautomerie aus der Wannenkongformation **B** erfolgen soll. Eine experimentelle Bestätigung der Konformation **A** für den Grundzustand konnte durch Photoelektronenspektren²⁾ und vor allem durch eine detaillierte Analyse der ¹H-NMR-Kopplungskonstanten³⁾ erbracht werden. Die Annahme, daß die *Cope*-Umlagerung in einer anderen Konformation als dem Grundzustand abläuft, wurde durch den nachgewiesenen Austausch der jeweils *cis*-ständigen Protonen in 4- und 8-Position ($a \rightleftharpoons c$ und $b \rightleftharpoons d$) experimentell im Grundkörper^{3,4)} und in substituierten Derivaten^{5,6,7)} bewiesen. MINDO/2-Berechnungen des Homotropilidens stehen mit diesen Ergebnissen im Einklang⁸⁾.



Wir berichten hier über Untersuchungen zum Grundzustand des 2,6-Diphenylhomotropilidens (**1**) durch NMR-Spektroskopie, molekülmechanische Berechnungen und Röntgenstrukturanalyse.

2. NMR-Spektren

Aussagen über die Konformation der Homotropilidene sind über die Protonenkopplungskonstanten und die chemische Verschiebung möglich³⁾. Die entsprechenden, aus den Tieftemperaturspektren entnommenen Daten für die Titelverbindung **1** sind in Tab. 1 aufgeführt und denen anderer Homotropilidene gegenübergestellt. Eine ausführliche Analyse des Tieftemperatur-NMR-Spektrums des Grundkörpers **5** findet sich in Lit.³⁾.

Bei der Ermittlung der *Kopplungskonstanten* in 2,6-disubstituierten Homotropilidenen gingen wir von der Annahme zweier getrennter 4-Spin-Systeme (Protonen 1,7,8^{ex},8^{en} und 3,4^{ex},4^{en},5) aus¹⁰⁾. Deren gegenseitige Kopplungen über C-2 und C-6 hinweg machen sich im Spektrum durch Linienverbreiterungen der Signale 1-H und 4^{en}-H sowie in geringerem Maße an 8^{ex}-H bemerkbar. Die allylische Kopplung der Methylgruppen in **4** äußert sich zudem bei den Signalen der Protonen 3-H und 5-H. Die Zuordnung der Signale ist aufgrund der Kopplungskonstanten zweifelsfrei möglich³⁾. Es ist bekannt und normal, daß die Kopplungskonstante *cis*-ständiger Protonen im Cyclopropanring immer größer ist als diejenige *trans*-ständiger Protonen. Dadurch ergibt sich die Zuordnung der Signale für 8^{en}-H und 8^{ex}-H. In der Konformation **A** des Homotropilidens ist wegen der Abhängigkeit vom Torsionswinkel die vicinale Kopplungskonstante des *exo*-ständigen Protons (³J_{d,3}) größer als die des *endo*-Protons (³J_{c,3}). In der Konformation **B** würde gelten: ³J_{c,3} > ³J_{d,3}. Der beobachtete Austausch $a \rightleftharpoons c$ bedeutet folglich, daß die *Cope*-Umlagerung aus einer anderen Konformation als im Grundzustand erfolgt.

Einen Hinweis darauf, daß die stabilste Konformation **A** und nicht **B** vorliegt, liefert die Weitbereichskopplung. So erwartet man beispielsweise in der Konformation **A** wegen der günstigen Anordnung der C-H-Bindungen mit den π -Orbitalen der Doppelbindung eine relativ große homoallylische Kopplung der Protonen 1-H und 4^{en}-H (= H-c). Dies gilt nicht für 4^{ex}-H oder für die Kopplung 1-H mit H-d in Konformation **B**. Die oben erwähnten Linienverbreiterungen bestätigen daher gleichermaßen die Zuordnung und die Konformation **A** der Homotropilidene. Für die Auswertung der grö-

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren von 2,6-Di-R-homotropilidenen

Nr.	R	Solvens	1-H	Chemische Verschiebungen ^{a)} [in ppm von TMS] ^{b)}					8 ^{ex} -H	8 ^{en} -H
				3-H	4 ^{ex} -H	4 ^{en} -H	4 ^{ex} -H	4 ^{en} -H		
1	C ₆ H ₅	C ₂ D ₂ Cl ₄	2.17 (-8.2)	6.60 (-22)	2.69 (-8.0)	3.53 (-13)	1.51 (-7.4)	0.24 (-2.0)		
2	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	C ₂ D ₂ Cl ₄	2.22	6.56	2.73	3.57	1.54	0.20		
3	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	C ₂ D ₂ Cl ₄	2.09	6.47	2.67	3.43	1.56	0.20		
4	CH ₃	C ₂ D ₂ Cl ₄	1.46 (-0.6)	5.56 (-9.6)	2.02 (+6.5)	3.08 (-6.0)	0.90 (-5.6)	-0.18 (-3.3)		
5	H	CS ₂	1.52	5.47	2.53 (-1.3)	2.94 (+3.7)	1.12 (-3.0)	0.12 (+10.2)		
6	CO ₂ CH ₃	CDCl ₃	2.03	7.16	2.70	3.50	1.48	0.25		

Nr.	Kopplungskonstanten [in Hz] ^{c)}				Literatur
	gem	im 7-Ring 3,4 ^{ex}	im Cyclopropanring cis	trans	
1	15.3	8.5	4.7	6.8	diese Arbeit
2	15.3	8.7	4.7	6.8	diese Arbeit
3	15.3	8.5	4.7	6.8	diese Arbeit
4	15.0	8.0	3.5	6.8	diese Arbeit
5	20.5	7.0	3.0	5.8	2)
6	17	8	4-5	6	9)

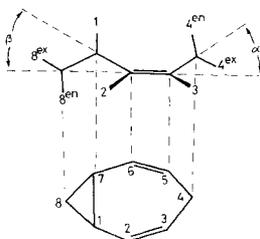
a) Die Werte für 1-4 wurden auf -30°C extrapoliert, die Messung von 5 erfolgte bei -58°C.

b) In Klammern wurden die Temperaturgradienten [in Hz/100°C] angegeben. Diese wurden für 5 anhand des Octadeuterioderivates bestimmt⁴⁾ und sind für 1 und 4 durch lineare Extrapolation aus einem relativ kleinen Temperaturbereich vom Schmelzpunkt des Lösungsmittels bis zum einsetzenden Austausch linear extrapoliert.

c) ± 0.2 Hz.

berem Kopplungskonstanten fällt das Vernachlässigen der Fernkopplung nicht ins Gewicht.

Die Kopplungskonstanten für die Cyclopropanprotonen sind normal und lassen keine Information über die Konformation erkennen. Dagegen soll der Grad der Abknickung des 7-Ring-Systems, repräsentiert durch den Strukturwinkel α , aus den Konstanten für die Kopplungen der geminalen Protonen 4^{ex} -H und 4^{en} -H sowie der vicinalen Kopplungen dieser Protonen mit ihren olefinischen Nachbarn erkennbar sein³⁾.



Eine zunehmende Abflachung äußert sich wegen des parallel damit zunehmenden Beitrages zur Kopplungskonstanten durch die π -Orbitale der benachbarten Doppelbindung in einer Vergrößerung der geminalen Kopplung (Tab. 1). Demgemäß steigt der Winkel α bei einer Substitution in 2,6-Stellung durch Methoxycarbonyl-, Phenyl- und Methylgruppen sukzessiv an. Auf diesen Effekt bei der Phenylsubstitution haben schon Günther und Ulmen³⁾ anhand der von uns publizierten Daten⁶⁾ hingewiesen. In die gleiche Richtung weist die Veränderung der vicinalen Kopplungskonstanten (Zunahme der Summe der beiden vicinalen Kopplungen ${}^3J_{3,4^{ex}} + {}^3J_{3,4^{en}}$, Tab. 1), allerdings ergibt sich hier die Substituentenreihenfolge H < Methyl < Aryl < Methoxycarbonyl für zunehmenden Winkel α .

2,6-Disubstituierte Homotropilidene stehen bezüglich des Winkels α nach Aussage der Kopplungskonstanten ($J_{gem} = 15$ Hz, $\sum J_{vic} = 13$ Hz) dem Cycloheptatrien¹²⁾ ($\alpha = 50^\circ$ ¹³⁻¹⁵⁾, $J_{gem} = 13.0$; $\sum J_{vic} = 13.4$) näher als dem unsubstituierten Homotropiliden ($\alpha \approx 30^\circ$, $J_{gem} = 20.5$; $J_{vic} = 10.0$ ³⁾). Wenngleich eine übertriebene quantitative Interpretation der Winkelgröße α vermieden werden sollte, läßt sich doch der Schluß ziehen, daß eine Substitution in 2,6-Stellung mit einer Vergrößerung des Strukturwinkels α einhergeht. Wir führen diesen Effekt auf die sterische Hinderung von Substituenten in 2,6-Stellung mit den Cyclopropanprotonen in 1,7-Position zurück. Aus Betrachtungen von Molekülmodellen geht eindeutig hervor, daß der Torsionswinkel mit zunehmender Abknickung der Gruppen in 1,2-Stellung zunimmt. Übereinstimmend mit dieser Interpretation weist auch die relativ kleine geminale Kopplungskonstante der Protonen $4^{ex}, 4^{en}$ (14 Hz) in 1,3,5,7-Tetramethylhomotropilidenen⁵⁾ auf einen vergrößerten α -Winkel hin³⁾.

Die Diskussion der *chemischen Verschiebungen* erlaubt eine Aussage über die Stellung der Phenylringe in **1**. Es fällt auf und entspricht den Erwartungen, daß die Arylsubstitution in 2,6-Stellung die ${}^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen stärker beeinflusst als die Methylsubstitution (Tab. 1). Geht man einmal davon aus, daß die Gerüstdeformation für Methyl- und Phenylsubstitution ähnlich ist, so wird der wesentliche Unterschied der Verschiebung durch die Anisotropie der Phenylringe verursacht. Dieser Ein-

fluß wurde für die beiden extremen Lagen der Phenylringe, koplanar bzw. senkrecht zu den Doppelbindungen, nach dem Modell von *Johnson* und *Bovey*¹⁶⁾ abgeschätzt und mit den experimentellen Differenzen der chemischen Verschiebungen **1** und **4** bzw. **1** und **5** verglichen (Tab. 2). Dieser Vergleich ist etwas problematisch, weil teilweise verschiedene Lösungsmittel verwendet wurden und weil auch durch nichtaromatische Substitution beträchtliche Änderungen der chemischen Verschiebungen erfolgen (Tab. 1). Außerdem sind die chemischen Verschiebungen in **4** und **5** bis zu 0.1 ppm/100°C^{17,18)} in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängig, wodurch die Wahl einer für alle Verbindungen gleichen Temperatur (−30°C) eine gewisse Willkür enthält. Alle beobachteten Verschiebungsänderungen bei der Einführung von Phenylsubstituenten in 2- oder 6-Stellung sind positiv (zu tiefem Feld) und größer als erwartet. Dies wird durch eine bevorzugt koplanare Lage der Phenylringe und der Doppelbindung besser erklärt als bei orthogonaler Anordnung derselben. Besonders deutlich wird dies an der Tieffeldverschiebung von 3-H, das nach dem Modell recht stark auf die Arylverdrillung reagiert. Ein elektronischer Einfluß – der ja auch nur bei koplanarer Lage von Phenylring und Doppelbindung stark wirksam werden könnte – kann diese Verschiebung nicht allein erklären, weil man in diesem Falle auch eine deutliche Veränderung δ_{3-H} in der Reihe **2**, **1**, **3** erwarten sollte. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich alle Signale des Homotropilidengerüsts in **1** stärker nach hohem Feld als in **4** und **5**. Das könnte auf eine im zeitlichen Mittel etwas stärkere Verdrillung zwischen Phenylring und Doppelbindung bei höherer Temperatur hindeuten. Auch das dem von Styrol sehr ähnliche UV-Spektrum¹⁹⁾ spricht für eine im wesentlichen koplanare Lage von Phenylring und Doppelbindung.

Tab. 2. Einfluß der Phenylsubstitution in 2,6-Stellung auf die ¹H-chemischen Verschiebungen des Homotropilidens in ppm

	1-H	3-H	4 ^{ex} -H	4 ^{en} -H	8 ^{ex} -H	8 ^{en} -H
$\Delta_{\text{beob.}}^{1,4}$ a)	0.7	1.0	0.7	0.5	0.6	0.3
$\Delta_{\text{beob.}}^{1,5}$ b)	0.7	1.1	0.2	0.6	0.1	0.1
$\Delta_{\text{ber.}}^{\parallel}$	0.3–0.4	0.7	<0.3	0.3	0.3	0.1
$\Delta_{\text{ber.}}^{\perp}$	0.2	0	0.1	0.3	−0.2	0.4

a) Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen **1** und **4** bei −30°C.

b) Verschiebungsdifferenz zwischen **1** in C₂D₂Cl₄, −30°C, und **5** in CS₂, −58°C.

3. Molekülmechanische Berechnungen

Die Molekülgeometrie des 2,6-Diphenylhomotropilidens (**1**) wurde nach einem von uns entwickelten π -SCF-Kraftfeld-Verfahren berechnet. In diesem Verfahren sind eine π -SCF- und eine Kraftfeldrechnung miteinander gekoppelt. Die Kraftfeldrechnung liefert die Abstände der Zentren im π -Elektronensystem und die Torsionswinkel der π -Bindungen zur Berechnung der Zweizentren-Repulsionsintegrale und der Resonanzintegrale und verwendet die von der π -SCF-Rechnung gelieferten Bindungslängen. Dabei werden π -SCF- und Kraftfeldrechnungen abwechselnd bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt. Die Ansätze und Parameter wurden bereits veröffentlicht^{20,21)}. Bei der Diskus-

sion der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß nach unseren bisherigen Erfahrungen bei der gewählten Parametrisierung ebene π -Systeme gegenüber nichtebenen Systemen im allgemeinen bis zu 1 kcal/mol zu günstig und gesättigte Systeme nicht so genau wie konjugierte berechnet werden.

Beim 2,6-Diphenylhomotropiliden-Molekül waren besonders die Strukturwinkel des siebengliedrigen Rings und die Stellung der Phenylringe zu den Doppelbindungen im Siebenring von Interesse.

Um den Einfluß der Phenylgruppenrotation auf die Energie des Systems zu studieren, wurde zunächst das Potential für die Rotation des Phenylrings am 2-Phenylhomotropiliden berechnet. Das berechnete Potential ist sehr flach mit einem Minimum bei einem Torsionswinkel von 10° und Energieänderungen von weniger als 5 kJ/mol im Bereich von -20 bis 35° (Abb. 1). Für 2,6-Diphenylhomotropiliden sind die

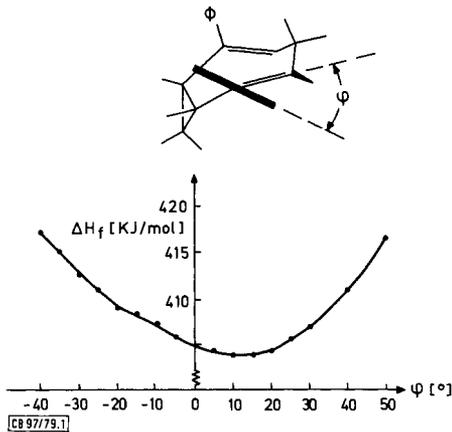


Abb. 1. Abhängigkeit des Potentials ΔH_f für die Rotation der Phenylgruppen in 2-Phenylhomotropiliden. Der Torsionswinkel an der Bindung C-2- Φ ist für die Richtung vom Phenylring zum Siebenring definiert

Verhältnisse sehr ähnlich. Berechnungen mit verschiedenen Torsionswinkeln für die Phenylgruppen zeigen, daß auch hier das Potential für die Verdrehung der Phenylringe im Bereich $-15^\circ < \psi < 25^\circ$ sehr flach ist. Zwei Konfigurationen mit gleichen berechneten Bildungsenthalpien sind in Abb. 2 dargestellt. Die erste (Abb. 2a) besitzt C_s -, die zweite (Abb. 2b) C_1 -Symmetrie. Sie unterscheiden sich nur durch die Stellung der Phenylringe zum Ring. Der siebengliedrige Ring hat eine ausgeprägte Bootform mit den Strukturwinkeln $\alpha = 56^\circ$ und $\beta = 40^\circ$. Er ist damit stärker geknickt als der siebengliedrige Ring im Cycloheptatrien ($\alpha = 48^\circ$, $\beta = 28^\circ$ ²²⁾ und im Homotropiliden ($\alpha = 52^\circ$, $\beta = 35^\circ$ ²³⁾.

Nach den Ergebnissen unserer Rechnungen ist die Geometrie des Grundzustandes von 2,6-Diphenylhomotropilidenen unter Berücksichtigung der Grenzen des Verfahrens folgendermaßen zu beschreiben:

(1) Die Strukturwinkel im siebengliedrigen Ring sind größer als im unsubstituierten Homotropiliden. Verglichen mit den aus NMR-Daten abgeleiteten Strukturwinkeln werden diese Winkel für beide Moleküle zu groß berechnet.

(2) Die Phenylkerne sind leicht verdrehbar, auch unter Aufhebung der C_3 -Symmetrie, wobei die Geometrie des siebengliedrigen Rings weitgehend unbeeinflusst bleibt.

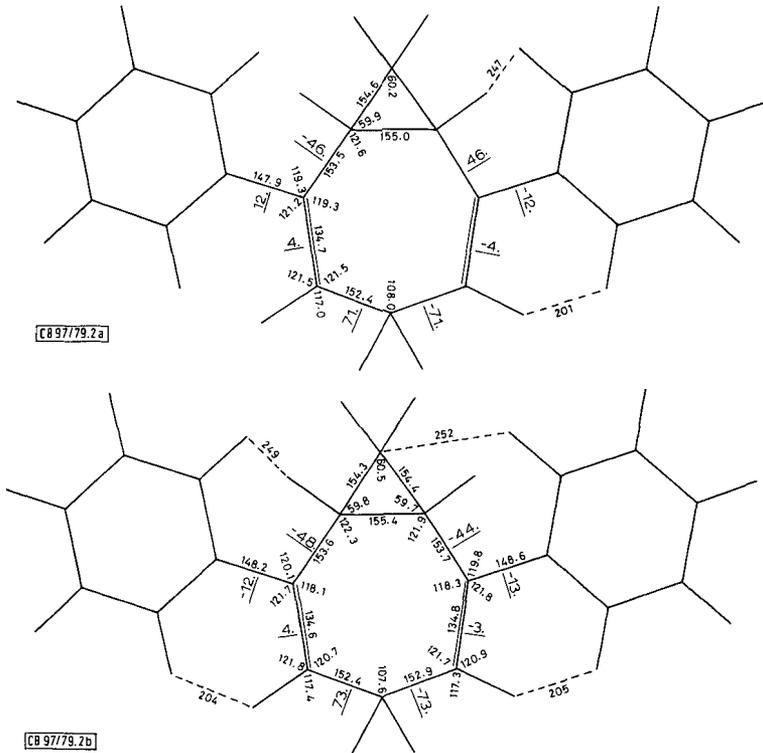


Abb. 2. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel für 2,6-Diphenylhomotropiliden nach Kraftfeldrechnungen (Dimension: pm bzw. Grad). Die hier fehlenden Abstände liegen bei 140 pm, die fehlenden Winkel bei 120°

4. Röntgenstrukturanalyse

Messungen und Auswertung: Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Syntex-P $\bar{1}$ -Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Wir verwendeten einen nadelförmigen farblosen Kristall mit den Abmessungen $0.5 \times 0.2 \times 0.5$ mm. Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten wurden auf der Basis von 15 Reflexen hkl bestimmt. Die Intensitäten wurden nach dem o-Verfahren gemessen [Mo- K_α -Strahlung; Graphitmonochromator in senkrechter Stellung; Scan-Bereich 1° ; Scan-Geschwindigkeit in Abhängigkeit von $I(hkl)$ zwischen 0.5° und 24.0° pro Minute]. Im Bereich $2\theta \leq 45^\circ$ erhielten wir 3635 unabhängige Reflexe hkl , von denen 2685 hkl -Intensitäten mit $I > 2\sigma(I)$ aufwiesen. Diese wurden zur Strukturbestimmung verwendet. Die Auswertung erfolgte mit einem XTL-System (Syntex; Nova 1200) und der Rechenanlage 66/60 (Honeywell-Bull) der Max-Planck-Institute Stuttgart. Die Lösung der Struktur gelang in wenigen Schritten mit direkten Methoden, die zu den Positionen der 40C-Atome der beiden unabhängigen Moleküle führten [MULTAN²⁴]; 249 Reflexe mit $E \geq 1.84$; Permutation von 3 Reflexen lieferte 8 Lösungen mit $R = 0.16 - 0.34$, ABSFOM = $0.88 - 1.24$; neben der trivialen Lösung ($R = 0.16$, ABSFOM = 1.24) war die zweitbeste mit $R = 0.19$ und ABSFOM = 1.14 deutlich bevorzugt].

Die isotrope Verfeinerung der 40 C-Atome führte mit 970 *hkl* in vier Zyklen von $R = 0.36$ zu $R = 0.8$. Der Übergang zur anisotropen Beschreibung brachte nur geringfügige Verbesserungen ($R = 0.11 \rightarrow R = 0.09$ für 1939 *hkl*). Dagegen war der Einfluss der H-Atome beträchtlich. Fast alle H-Atome ließen sich einer ΔF -Synthese entnehmen. Die Positionen der noch fehlenden Protonen wurden zunächst berechnet. Die abschließende Verfeinerung führte zu $R = 0.057$ für die 1939 stärksten Reflexe bzw. zu $R = 0.071$ für die 2685 *hkl* mit $I > 2\sigma(I)$. Auf die Wiedergabe der Strukturformeln haben wir verzichtet; sie werden auf Wunsch zugesandt (HGS).

Tab. 3. Ortsparameter und B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen); die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*B^* + \dots)\right]$$

Atom	x	y	z	B(11)	B(22)	B(33)	B(12)	B(13)	B(23)
C11	0.0255(8)	0.2971(6)	0.4238(9)	3.6(4)	3.3(5)	4.5(5)	1.1(4)	1.4(4)	1.9(4)
C12	0.0311(8)	0.1995(6)	0.4335(9)	3.9(5)	3.9(5)	3.1(4)	1.1(4)	1.7(4)	1.4(4)
C13	0.1376(8)	0.1785(6)	0.5077(9)	3.9(5)	5.1(5)	3.7(5)	1.6(4)	1.4(4)	2.0(4)
C14	0.2783(9)	0.2441(6)	0.5928(10)	4.6(5)	4.6(6)	5.1(6)	2.0(4)	0.9(4)	2.0(5)
C15	0.3033(8)	0.3507(6)	0.6936(9)	3.9(4)	4.8(5)	4.7(5)	1.7(4)	2.2(4)	2.7(4)
C16	0.2350(7)	0.4150(6)	0.6704(9)	3.2(4)	4.2(5)	4.0(5)	1.0(4)	1.6(4)	2.1(4)
C17	0.1186(7)	0.3968(6)	0.5348(9)	3.2(4)	3.7(5)	3.6(5)	1.1(4)	0.7(3)	1.5(4)
C18	0.9730(8)	0.3644(6)	0.5320(10)	3.2(4)	3.8(5)	4.9(5)	0.5(4)	1.1(4)	1.0(4)
C121	0.9007(8)	0.1219(6)	0.3423(9)	4.5(5)	3.7(5)	3.2(4)	1.0(4)	2.0(4)	1.4(4)
C122	0.7829(8)	0.1479(6)	0.2980(9)	3.1(4)	4.3(5)	4.0(5)	0.4(4)	0.5(4)	1.4(4)
C123	0.6615(9)	0.0776(7)	0.2130(11)	5.7(6)	5.4(6)	4.6(6)	0.4(5)	1.4(5)	1.5(5)
C124	0.6551(10)	0.9779(7)	0.1670(10)	6.6(6)	4.2(6)	4.1(5)	-0.1(5)	1.7(5)	1.2(4)
C125	0.7755(10)	0.9508(7)	0.2120(11)	6.9(7)	3.6(5)	6.0(6)	0.7(5)	2.3(5)	0.8(5)
C126	0.8951(9)	0.0214(7)	0.2974(10)	5.7(6)	4.1(6)	4.1(5)	1.2(5)	1.7(4)	1.0(4)
C161	0.2814(7)	0.5197(6)	0.7771(9)	3.2(4)	4.0(5)	3.0(4)	0.5(4)	0.6(3)	1.7(4)
C162	0.4185(8)	0.5645(7)	0.8556(10)	3.7(5)	6.1(6)	4.9(6)	0.9(4)	1.1(4)	2.9(5)
C163	0.4625(9)	0.6641(7)	0.9547(10)	5.1(5)	4.9(6)	4.6(6)	0.0(4)	0.7(4)	1.8(5)
C164	0.3697(9)	0.7187(7)	0.9775(10)	4.5(5)	5.1(6)	4.5(5)	-0.1(4)	0.9(4)	2.1(5)
C165	0.2331(9)	0.6717(6)	0.8968(10)	5.7(6)	4.3(6)	4.6(5)	1.1(4)	2.0(5)	1.8(5)
C166	0.1906(8)	0.5754(6)	0.8002(9)	4.4(5)	3.7(5)	3.5(5)	1.0(4)	1.1(4)	1.3(4)
C21	0.2066(8)	0.3788(6)	0.0359(9)	3.7(4)	4.9(5)	3.3(5)	1.4(4)	1.2(4)	2.0(4)
C22	0.2591(7)	0.4083(6)	0.2028(9)	3.2(4)	4.4(5)	3.9(5)	1.3(4)	1.5(4)	1.7(4)
C23	0.2802(8)	0.3414(6)	0.2673(10)	3.9(5)	5.1(6)	4.8(5)	1.7(4)	2.0(4)	2.6(5)
C24	0.2549(9)	0.2325(6)	0.1830(10)	5.1(5)	3.7(5)	4.5(5)	1.1(4)	0.5(4)	1.3(4)
C25	0.1099(8)	0.1768(6)	0.0786(10)	4.9(5)	4.7(5)	3.7(5)	2.1(4)	1.7(4)	1.5(4)
C26	0.0444(8)	0.2004(6)	-0.0336(9)	4.3(5)	4.3(5)	3.7(5)	1.4(4)	2.1(4)	1.5(4)
C27	0.1056(8)	0.2817(6)	-0.0741(9)	4.1(5)	3.3(5)	3.4(5)	0.4(4)	1.2(4)	1.4(4)
C28	0.0600(8)	0.3760(6)	-0.0410(10)	4.1(5)	4.2(5)	4.3(5)	0.9(4)	0.7(4)	1.5(4)
C221	0.2980(8)	0.5140(6)	0.2905(9)	3.1(4)	4.5(5)	4.2(5)	1.3(4)	1.5(4)	1.8(4)
C222	0.2789(8)	0.5818(6)	0.2181(10)	4.9(5)	4.0(5)	5.5(6)	1.5(4)	2.1(4)	2.5(5)
C223	0.3188(10)	0.6841(7)	0.3021(11)	7.3(6)	4.9(6)	5.0(6)	2.1(5)	3.2(5)	2.1(5)
C224	0.3761(9)	0.7226(7)	0.4595(11)	5.5(6)	5.9(6)	5.6(7)	1.9(5)	2.5(5)	2.6(5)
C225	0.3923(8)	0.6538(6)	0.5290(10)	3.9(5)	4.6(6)	4.9(6)	0.7(4)	1.6(4)	1.4(5)
C226	0.3569(7)	0.5529(6)	0.4497(9)	2.9(4)	5.3(6)	3.5(5)	0.6(4)	0.9(4)	0.8(4)
C261	0.9092(8)	0.1377(6)	0.8644(9)	3.7(4)	3.0(4)	4.0(5)	0.6(3)	1.5(4)	1.3(4)
C262	0.8270(8)	0.0795(7)	0.9135(10)	4.6(5)	4.5(5)	5.4(6)	0.6(4)	2.2(5)	2.0(5)
C263	0.7037(9)	0.0184(7)	0.8147(12)	4.8(6)	5.8(6)	6.4(7)	0.9(5)	1.8(5)	2.6(5)
C264	0.6592(9)	0.0101(7)	0.6647(12)	4.8(6)	5.5(6)	6.5(7)	0.7(5)	1.3(5)	2.9(5)
C265	0.7388(9)	0.0638(7)	0.6139(11)	4.2(5)	4.4(5)	5.7(6)	0.8(4)	1.0(5)	1.5(5)
C266	0.8635(9)	0.1303(6)	0.7159(10)	5.3(5)	4.7(5)	3.7(5)	2.0(4)	1.3(4)	1.5(4)

[C897/79.Tab.3]

Ergebnis: 2,6-Diphenylhomotropiliden (1), $C_{20}H_{18}$, kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 1078.0(2)$ pm, $b = 1484.7(2)$ pm, $c = 999.8(1)$ pm, $\alpha = 108.00(1)^\circ$, $\beta = 105.52(1)^\circ$ und $\gamma = 99.41(1)^\circ$. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle, also 2 unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit (berechnete Dichte $d_x = 1.210 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Alle Atome besetzen die allgemeine Lage $2(i)$ mit den in Tab. 3 und Tab. 4 aufgeführten Parametern. In Abb. 3 sind die Benennung der Atome, die Bindungsabstände und die Bindungswinkel eingetragen. Die Atome C1i und C2i gehören

zu den beiden Homotropilidensystemen $\langle 1 \rangle$ und $\langle 2 \rangle$ mit $i = 1-8$. Die Phenylreste sind an die Atome C12, C16, C22 und C26 gebunden. Deren C-Atome werden entsprechend als C12*j*, C16*j* usw. mit $j = 1-6$ gezählt. Die H-Atome tragen die Kennziffer der zugehörigen C-Atome. Abb. 4 ist ein Stereobild, aus dem die Konformation der Moleküle und ihre Packung hervorgeht.

Tab. 4. Ortsparameter der Wasserstoffatome, B der isotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
H111	-0.002(4)	0.292(3)	0.313(5)	6.6(11)	H211	0.278(4)	0.407(3)	-0.016(5)	6.0(12)
H131	0.131(4)	0.102(3)	0.502(5)	6.2(11)	H231	0.316(4)	0.364(3)	0.386(5)	7.4(12)
H141	0.326(4)	0.244(3)	0.513(5)	8.1(13)	H241	0.273(4)	0.194(3)	0.263(5)	6.2(11)
H142	0.324(4)	0.206(3)	0.648(5)	6.6(11)	H242	0.315(4)	0.210(3)	0.120(5)	9.1(14)
H151	0.387(4)	0.367(3)	0.783(5)	7.2(12)	H251	0.061(4)	0.112(3)	0.095(5)	7.7(12)
H171	0.129(4)	0.450(3)	0.486(5)	6.5(11)	H271	0.131(4)	0.257(3)	-0.173(5)	8.2(13)
H181	-0.096(4)	0.397(3)	0.490(5)	7.5(12)	H281	-0.002(4)	0.387(3)	0.028(5)	6.1(11)
H182	-0.035(5)	0.350(3)	0.620(5)	4.5(9)	H282	0.035(4)	0.404(3)	-0.122(5)	6.7(11)
H122	0.777(4)	0.221(3)	0.336(5)	6.9(12)	H222	0.237(4)	0.557(3)	0.095(5)	10.8(16)
H123	0.568(4)	0.091(3)	0.178(5)	11.2(17)	H223	0.298(4)	0.735(3)	0.241(5)	7.3(12)
H124	0.554(4)	-0.079(3)	0.110(5)	6.6(11)	H224	0.399(4)	0.802(3)	0.513(5)	10.9(16)
H125	0.769(4)	-0.120(3)	0.183(5)	7.6(11)	H225	0.436(4)	0.682(3)	0.649(5)	6.7(11)
H126	0.987(4)	0.005(3)	0.325(5)	6.2(11)	H226	0.372(4)	0.507(3)	0.509(5)	8.3(13)
H162	0.487(4)	0.527(3)	0.834(5)	5.9(10)	H262	-0.153(4)	0.086(3)	0.239(5)	9.3(14)
H163	0.569(4)	0.697(3)	0.007(5)	8.7(14)	H263	-0.367(4)	-0.017(3)	-0.142(5)	7.7(13)
H164	0.417(4)	0.801(3)	0.062(5)	9.5(15)	H264	-0.431(4)	-0.039(3)	-0.403(5)	9.1(14)
H165	0.176(4)	0.713(3)	0.917(5)	8.7(14)	H265	-0.285(4)	0.056(3)	-0.497(5)	10.0(15)
H166	0.087(4)	0.541(3)	0.746(5)	6.4(11)	H266	-0.082(4)	0.167(3)	-0.332(5)	10.8(16)

[C89779, Tab. 4]

Für die zentrale Frage nach der Konformation des Homotropiliden-Systems ist es ein glücklicher Umstand, daß die Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthält, die sich in dieser Hinsicht auch signifikant voneinander unterscheiden (Abb. 4). Beide Moleküle besitzen zwar die Sesselkonformation, jedoch ist das zentrale Ringsystem im Molekül 2 stärker aufgewellt als im Molekül 1. Für das Molekül 1 sind die Strukturwinkel $\alpha_1 = 26.6^\circ$ und $\beta_1 = 17.6^\circ$ beträchtlich kleiner als für das Molekül 2 mit $\alpha_2 = 43.8^\circ$ und $\beta_2 = 32.3^\circ$. In gleichem Sinne verstärkt sich auch die Neigung des Cyclopropanrings zur Ebene der benachbarten Bindungen (Atome C_i mit $i = 1, 2, 6, 7$) von $\gamma_1 = 65.0$ auf $\gamma_2 = 72.9^\circ$. Die Neigung der zu den Doppelbindungen benachbarten Ebenen aus den Atomen $i = 1, 2, 6, 7$ und $i = 3, 4, 5$ nimmt von 44.2° auf 76.2° zu (Winkel zwischen den Flächennormalen). Im Molekül 2 liegen die Ebenen aus den Atomen $i = 3, 4, 5$ und $i = 1, 7, 8$ bereits nahezu parallel zueinander. Diese Veränderungen sind bei den Bindungsabständen kaum spürbar, wobei die relativ großen Standardabweichungen von $\sigma(d) = 0.9$ pm wahrscheinlich feinere Details verdecken. Immerhin wird an den mittleren Abständen deutlich, daß mit der Einebnung (Molekül 2 \rightarrow Molekül 1) die Bindung an der Methylengruppe (C4–C5) unverändert bleibt, die Doppelbindung C5–C6 etwas kürzer und die folgende Bindung C6–C7 etwas länger wird, und daß vor allem im Cyclopropanring die Abstände wesentlich verändert werden (C1–C7: 152.6 pm \rightarrow 149.7 pm; C7–C8: 149.9 pm \rightarrow 152.8 pm). Die Einebnung führt auch zu einer Vergrößerung der Bindungswinkel an allen Atomen des 7-Rings sowie zu einer merklichen Twisting der beiden Doppelbindungen gegeneinander.

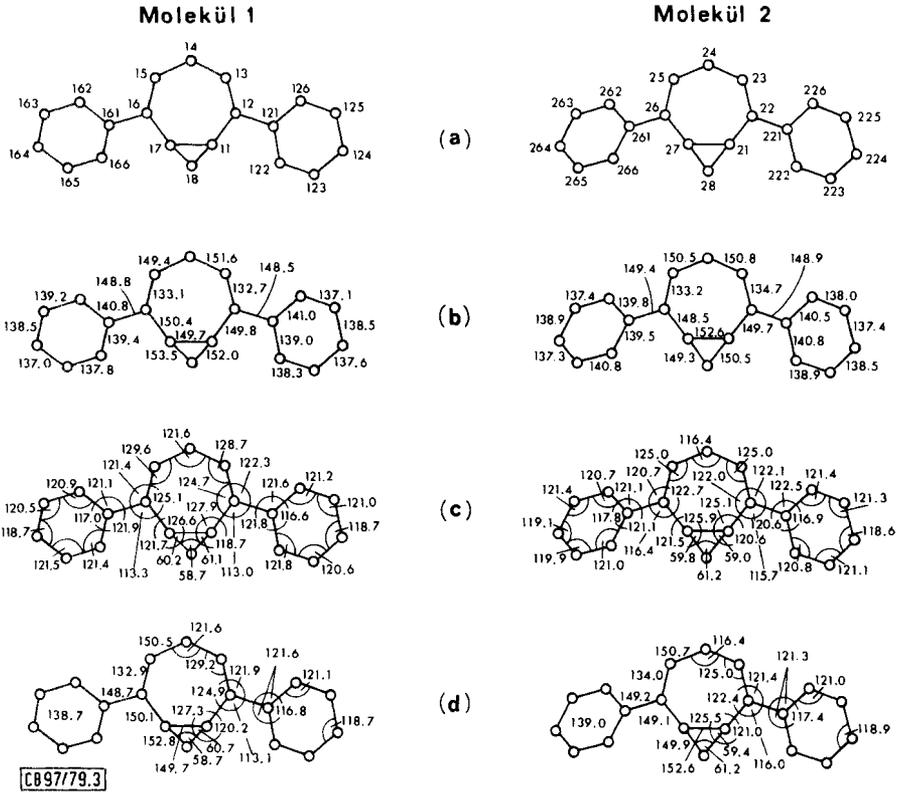


Abb. 3. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse für die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle: (a) Benennung der Atome; (b) Bindungsabstände in pm; (c) Bindungswinkel in Grad; (d) mittlere Bindungsabstände in pm (linke Hälfte) und mittlere Bindungswinkel in Grad (rechte Hälfte). Die Standardabweichungen betragen bei den Abständen $\sigma(d) = 0.9$ pm und bei den Winkeln $\sigma(\alpha) = 0.6^\circ$

Die Abstände zu den Phenylsubstituenten und in den Phenylringen sind kaum verschieden. Allerdings zeigen die Torsionswinkel an den Bindungen zu den Substituenten beachtliche Veränderungen. Sie betragen $+33.5^\circ$ und $+18.8^\circ$ (Mittel: $+26^\circ$) bei Molekül 1 bzw. -25.0° und $+2.3^\circ$ (Mittel: -11°) bei Molekül 2. Dabei ist das positive Vorzeichen gewählt, wenn die Atome C26 und C62 um die Bindungen C2–C21 bzw. C6–C61 in Richtung auf C4 gedreht sind. Die Orientierung der Phenylgruppen ist also energetisch nicht sehr stark fixiert. Im übrigen spielen offensichtlich auch Wechselwirkungen zwischen benachbarten Protonen eine Rolle, wie besonders in Abb. 4 deutlich wird. (Kürzeste Abstände: H13–H126 = 205 pm; H15–H162 = 220 pm; H25–H262 = 209 pm; H27–H266 = 204 pm.)

Zusammenfassung und Diskussion

Mit verschiedenen Methoden wird gezeigt, daß im 2,6-Diphenylhomotropiliden das bicyclische Homotropilidensystem in der Sesselkonformation A vorliegt und daß diese

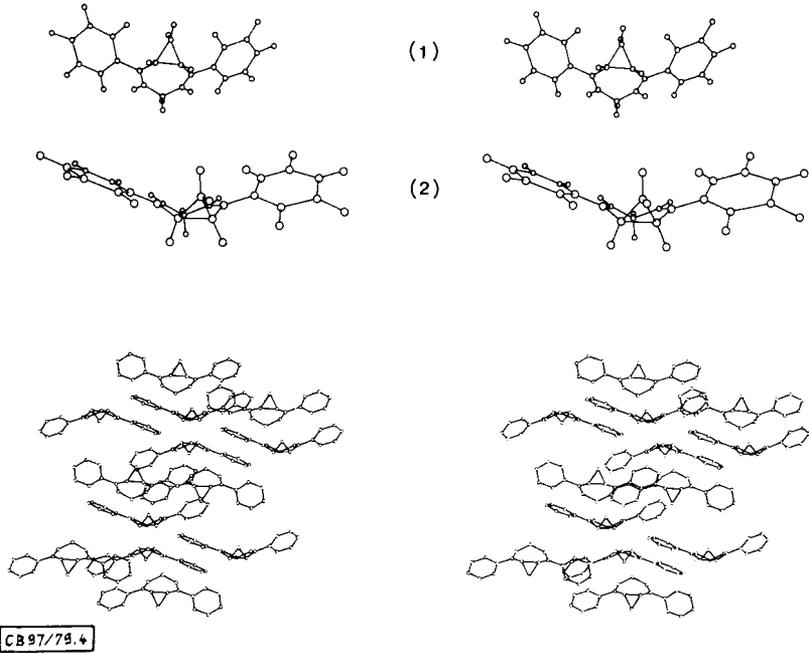


Abb. 4. ORTEP-Stereobilder der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (oben) und eines Ausschnitts der molekularen Packung (unten). Im unteren Teil sind die Protonen weggelassen

stabiler als die Bootkonformation **B** ist. Damit ist über das Austausch-Schema der Protonen im NMR-Spektrum bestätigt, daß die *Cope*-Umlagerung über die vorherige Ringinversion abläuft [Gl. (1)].



Die Abwinkelung des bicyclischen Gerüsts ist nicht nur bei den beiden unabhängigen Molekülen der kristallinen Phase verschieden, sondern unterscheidet sich auch im gelösten Zustand auf Grund der NMR-Spektren von der Gasphasenstruktur, die durch molekülmechanische Rechnungen ermittelt wurde. Offenbar bewirken schon relativ schwache Kräfte erhebliche Konformationsänderungen. Das Molekül ist also bemerkenswert flexibel. Die NMR-Daten zeigen übereinstimmend mit den Rechnungen, daß die Aufwellung des 7-Ringes in 2,6-disubstituierten Homotropilidenen stärker als im Grundkörper ist. Das hier untersuchte Derivat sollte demnach Strukturwinkel α und β aufweisen, die denen im Cycloheptatrien entsprechen oder geringfügig kleiner sind. Die Angaben über Cycloheptatrien sind leider nur bedingt verwendbar: Die Kristallstruktur wurde an einem 3,7,7-trisubstituierten Derivat bestimmt, dessen Strukturwinkel wegen der Substituenteneinflüsse von denen des unsubstituierten Systems abweichen können.

Einen Anhaltspunkt für die Strukturwinkel des Cycloheptatriens lieferte eine mikrowellenspektroskopische Untersuchung mit Werten von $\alpha = 50 \pm 5^\circ$ und $\beta = 29.5 \pm 4^\circ$ ²⁵⁾. Geht man von diesen Winkeln für Cycloheptatrien aus, so sind bei 2,6-Diphenylhomotropiliden Winkel von $35^\circ < \alpha < 50^\circ$ zu erwarten.

Vergleicht man die Werte unserer Untersuchungen miteinander, so ergibt sich mit großer Genauigkeit zwischen α und β die lineare Beziehung $\alpha = 1.4\beta$. Dieser interessante Zusammenhang erlaubt eine Interpretation der vier verschiedenen beobachteten bzw. berechneten Konformationen im Sinne von *Bürgi* und *Dunitz*²⁶⁾ als Punkte auf dem Wege zum Übergangszustand der Ringinversion. Dort sollte $\alpha = \beta = 0^\circ$ gelten, das Ringsystem also vollständig eingeignet sein. Die Korrelation zwischen α und β ist natürlich eine Folge der Erhaltung planarer Konfigurationen an den Doppelbindungen, was auch im Übergangszustand der Ringinversion gelten sollte. Ein interessantes Detail ist in diesem Zusammenhang die schwache Twisting beider Doppelbindungen gegeneinander im Falle der flacheren Konformation von Molekül 1 (Abb. 4). Wir nehmen an, daß die mit der Einebnung auftretenden Winkelspannungen durch solche Verdrillungen vermindert werden.

Die Winkelaufweitung ist in beiden Molekülen der kristallinen Phase beachtlich (Abb. 3). Bei idealisierten Valenzwinkeln von 109.5° für die Methylgruppen, von 120° für die Doppelbindung und von 115.7° für die Cyclopropanbindung würde ein mittlerer Winkel von 117.3° resultieren ($\frac{1}{7}$ der Winkelsumme). Dieser Mittelwert wächst bei völlig ebenem 7-Ring auf 128.6° . Die röntgenographisch bestimmten Winkelsummen für die Konformationen (1) und (2) zeigen schon für diese Moleküle mit 126.3° und 123.2° relativ große Werte. Im einzelnen sind alle Winkel aufgeweitet. Ähnliche Ergebnisse fand man auch am Cycloheptatrien. Erstaunlich ist jedoch in beiden Molekülen der große Winkel an der Methylengruppe (121.6° bzw. 116.4°), die vergleichbar bisher weder in Cycloheptatrien beobachtet, noch in den Rechnungen erhalten werden konnten.

Eine gute Übereinstimmung aller Methoden zeigt sich bezüglich der Stellung der Phenylringe. Die aus NMR-Daten erhaltene bevorzugt koplanare Lage von Phenylring und Doppelbindung wird durch das berechnete sehr flache Energieminimum für einen Torsionswinkel von ca. 10° bestätigt. In der Kristallstruktur haben die vier verschiedenen Phenylringe der beiden Moleküle etwas verschiedene Einstellungen. Diese werden sehr wahrscheinlich auch durch die Packung der Moleküle beeinflusst, wofür gewisse Deformationen im Bereich der Phenylreste bei kurzen H-H-Kontakten sprechen.

Der Vergleich der aus den Kraftfeldrechnungen gewonnenen Strukturen mit denen der kristallinen Phase zeigt einen beachtenswerten Trend bezüglich der Bindungsabstände: Die stärker eingeigneten Konformationen im Kristall weisen durchweg kürzere C-C-Abstände auf als das freie Molekül. Wir haben zum Vergleich aus den Bindungsabständen die Bindungsordnungen n berechnet, wobei für den hier interessierenden Bereich der Ansatz $n = (d_1/d_n)^m$ vorzüglich verwendbar ist²⁶⁾ ($d_1 = 154.4$ pm \triangleq Abstand für $n = 1$; $d_n \triangleq$ Abstand für n ; $m = 4.8$). Das Ergebnis (Tab. 5) zeigt, daß für beide berechneten Ringsysteme die Summe der Bindungsordnungen nahe bei $\sum n = 13$ liegt, was der einfachen Abzählung von Bindungen entspricht, während im Kristall formal eine höhere Bindungsordnung gewonnen wird ($\sum n \approx 14$). Soll auch hier die Beziehung

$\Sigma n = 13$ gelten, so müßte $d_1 = 152.0$ pm angesetzt werden. Wir sehen z. Zt. keine Erklärung für diesen Effekt im Zusammenhang mit der Einebnung des Ringsystems, zumal die konformativ durchaus unterschiedlichen Moleküle M1 und M2 der kristallinen Phase konstante Summen der Bindungsordnungen aufweisen. Die Veränderungen an den Bindungen des Ringsystems im Bereich der Homodoppelbindung werden mit Hilfe der Bindungsordnungen n übrigens besonders deutlich.

Tab. 5. Bindungslängen d (pm) und Bindungsordnungen n (vgl. Text)

Bindung Atom 1 – Atom 2	Kraftfeldrechnung				Kristallstruktur			
	I		II		Molekül 2		Molekül 1	
	d	n	d	n	d	n	d	n
C1 – C2	153.5	1.03	153.6	1.03	149.1	1.18	150.1	1.15
C2 – C3	134.7	1.93	134.7	1.93	134.0	1.98	132.9	2.06
C3 – C4	152.4	1.06	152.7	1.05	150.7	1.12	150.5	1.13
C1 – C7	155.0	0.98	155.4	0.97	152.6	1.06	149.7	1.16
C1 – C8	154.6	0.99	154.4	1.00	149.9	1.15	152.8	1.05
C2 – Φ	147.9	1.23	148.4	1.21	149.2	1.18	148.7	1.20
α		56°		56°		44°		27°
β		40°		40°		32°		18°
Σn		13.46		13.41		14.28		14.34

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige materielle Unterstützung.

Literatur

- 1) *W. v. E. Doering* und *W. R. Roth*, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 115 (1963).
- 2) *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung* und *G. Schröder*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970).
- 3) *H. Günther* und *J. Ulmen*, *Chem. Ber.* **108**, 3132 (1975).
- 4) *H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen* und *W. Grimme*, *Chem. Ber.* **108**, 3141 (1975).
- 5) *L. Birladeanu, P. L. Harris* und *S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6387 (1970).
- 6) *H. Kessler* und *W. Ott*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1383.
- 7) *H. Kessler* und *W. Ott*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5014 (1976).
- 8) *M. J. S. Dewar*, *Special Lectures at XIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, S. 1, Butterworth, London 1971.
- 9) *J. Sauer* und *T. Troll*, unveröffentlicht; *T. Troll*, Dissertation, Univ. Regensburg 1971.
- 10) Zur Bestimmung wurden die Kopplungskonstanten zunächst direkt aus dem Spektrum entnommen und dann mit Hilfe des DNMR-3-Programmes¹¹⁾ das Spektrum im Grenzfall des langsamen Austausches berechnet, gezeichnet und in 0.1-Hz-Schritten dem beobachteten Spektrum angeglichen.
- 11) *D. A. Kleier* und *G. Binsch*, DNMR 3: Program 165, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University 1969.
- 12) *H. Günther, M. Görlitz* und *H. Meisenheimer*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 388 (1973).
- 13) *M. Traetteberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4265 (1964).
- 14) *S. S. Butcher*, *J. Chem. Phys.* **42**, 1833 (1965).
- 15) *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3893 (1973).
- 16) *J. W. Emsley, J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, S. 595 ff., Pergamon Press, Oxford 1965.

- ¹⁷⁾ Extrapolierte Werte, da der Meßbereich vom Schmelzpunkt des Lösungsmittels bis zum merklichen Einsetzen von Linienverbreiterungen und Verschiebungen durch *Cope*-Umlagerungen nur klein (20–40 °C) war.
- ¹⁸⁾ Für **5** ist die Temperaturabhängigkeit nicht bekannt. In Octadeuteriohomotropiliden wurden jedoch für die Verschiebungen der Protonen 4-H und 8-H bis zu 0.1 ppm/100 °C beobachtet⁴⁾.
- ¹⁹⁾ *W. Ott*, Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1975.
- ²⁰⁾ *H. J. Lindner*, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974).
- ²¹⁾ *H. J. Lindner*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2479.
- ²²⁾ *E. Davis* und *A. Tulinsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4583 (1966).
- ²³⁾ *H. J. Lindner*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁴⁾ *G. Germain*, *P. Main* und *M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
- ²⁵⁾ *H. B. Bürgi*, *Angew. Chem.* **87**, 461 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 460 (1975).
- ²⁶⁾ *I. D. Brown*, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1978**, 359.

[97/79]