

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Hexahydro-1,3,5-triazinen

Karin Beck^a, Siegfried Hünig^a, Rainer Poppek^b, Frank Prokschy^a
und Paul Rademacher^{*b}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Institut für Organische Chemie der Universität-GHS Essen^b,
Universitätsstr. 5, D-4300 Essen

Eingegangen am 14. Juni 1985

Die PE-Spektren der 1,3,5-Trialkylhexahydro-1,3,5-triazine **1–4**, des Tri-1-pyrrolins (**5**), des α -Tripiperideins (**6**), des Hexamethyltriisopyrazols (**7**) und des Tri-4,5-dihydropyridazins (**8**) sowie diejenigen einiger Zerfallsprodukte wurden aufgenommen und hinsichtlich der elektronischen Struktur und der Konformation der Verbindungen ausgewertet. Die PE-Spektren von **1–6** stehen mit einer diäquatorial-monoaxialen, dasjenige von **7** mit einer monoäquatorial-diaxialen Stellung der Stickstoffsubstituenten am Hexahydro-1,3,5-triazin-Ring im Einklang. Das von **8** erhaltene Spektrum spricht gegen das Vorliegen dieser Verbindung in trimerer Form in der Gasphase.

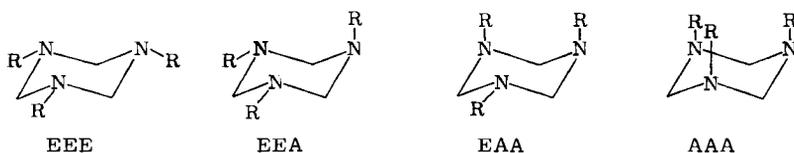
Photoelectron Spectroscopic Investigation of Hexahydro-1,3,5-triazines

The PE spectra of the 1,3,5-trialkylhexahydro-1,3,5-triazines **1–4**, of tri-1-pyrroline (**5**), α -tripiperidine (**6**), hexamethyltriisopyrazole (**7**) and of tri-4,5-dihydropyridazine (**8**) or those of their decomposition products have been obtained and interpreted with respect to the electronic structure and the conformation of the compounds. The spectra of **1–6** are consistent with a diequatorial-monoaxial arrangement of the nitrogen substituents in the hexahydro-1,3,5-triazine ring. **7** probably has a monoequatorial-diaxial conformation. The spectrum obtained from **8** is not in accord with the presence of the trimeric form in the gas phase.

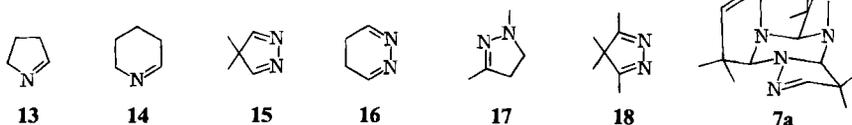
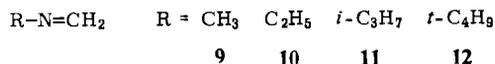
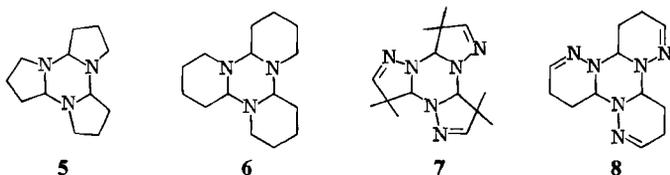
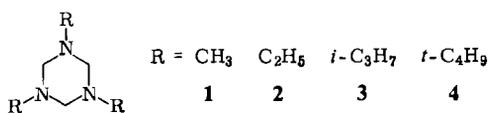
1. Einleitung

Während die Sessel-Form wie beim Cyclohexan die stabilste Konformation der gesättigten heterocyclischen Sechsringe darstellt, ist die Bevorzugung äquatorialer Substituentenlagen keineswegs immer zu erwarten¹⁾. Tatsächlich bewirkt die Einführung eines β -Heteroatoms eine wesentliche Abnahme des Stabilitätsunterschiedes zwischen äquatorialer und axialer Stellung. Bei den 1,3,5-trisubstituierten Hexahydro-1,3,5-triazinen wird dieser Effekt durch die Gegenwart eines zweiten β -Heteroatoms beträchtlich verstärkt. Daher besitzt die bevorzugte Konformation des 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazins (**1**) eine axiale und zwei äquatoriale *N*-Methylgruppen (EEA)²⁾.

Die relative Stabilität der Konformeren hängt offenbar stark von den Substituenten ab. Während eine ^{13}C -NMR-Untersuchung für das Trimethoxyderivat³⁾ ebenfalls die EEA-Form als stabilste Konformation ergab, wurde bei Röntgenstrukturanalysen für das Triacetylderivat⁴⁾ die triäquatoriale Konformation (EEE), für das Triacetoxyderivat⁵⁾ die triaxiale (AAA) und für das Trinitroderivat⁶⁾ die äquatorial-diaxiale Konformation (EAA) gefunden.



Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß die PE-Spektroskopie zur Konformationsanalyse von Verbindungen mit einsamen Elektronenpaaren sehr gut geeignet ist⁷⁾. Da die in Frage kommenden Konformeren sich in der relativen Lage der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen und damit im Ausmaß ihrer Wechselwirkung unterscheiden, sollte ihre Analyse mit Hilfe der PE-Spektroskopie möglich sein. Für unsere Untersuchungen wählten wir die alkylsubstituierten Hexahydro-1,3,5-triazine 1–4⁸⁾, die cyclisch verbrückten Verbindungen Tri-1-pyrrolin⁹⁾ (5) und α -Tripiperidin¹⁰⁾ (6) sowie das Hexamethyltriisopyrazol^{11,12)} (7) und das Tri-4,5-dihydropyridazin^{13,14)} (8). – Die Gültigkeit des *Koopmans*-Theorems¹⁵⁾, $IP_v(i) = -\varepsilon(i)$, wurde vorausgesetzt.



2. Konformationsverhalten und Thermolyse von Hexahydro-1,3,5-triazinen

Das Konformationsverhalten der monocyclischen Verbindungen 1–4 wurde mit verschiedenen Methoden eingehend untersucht^{12,16}. Messungen in der Gasphase stehen jedoch noch aus. Als wichtigstes Ergebnis sei hier erwähnt, daß stets Konformerengemische auftreten, in denen die EEA-Form überwiegt. Selbst bei 4 ist diese Konformation noch ca. 1.5 kJ/mol stabiler als die EEE-Form. Bei den cyclisch verbrückten Hexahydro-1,3,5-triazin-Derivaten 5–8 ist die konformative Beweglichkeit eingeschränkt. Für 5 ergab eine ¹³C-NMR-Untersuchung⁹ eine Struktur mit scheinbarer C_{3v}-Symmetrie, was auf die EEE-Konformation des Hexahydro-1,3,5-triazin-Ringes deutet, aber auch mit einem schnellen Konformerengleichgewicht vereinbar ist.

Demgegenüber konnte in einer dynamischen ¹³C-NMR-Untersuchung die Topomerisierung von 6 eingefroren und eine Form mit C₁-Symmetrie als stabilste Konformation erkannt werden, in der der zentrale Ring in der EEA-Form vorliegt¹⁷. Aufgrund seines ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrums^{11,18} ist für 7 eine Struktur mit niedriger Symmetrie zu erwarten. Und zwar zeigt 7 einen kompletten Satz von Kohlenstoff-Atomen im ¹³C-NMR-Spektrum¹⁸ und mehrere Signale für die Aldimin- und Aminal-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum¹¹. Die drei Fünfringe können daher nicht alle in gleicher Weise mit dem zentralen Sechsring anelliert sein. Für 8 ergab eine Röntgenstrukturanalyse, daß der zentrale Ring ausschließlich äquatorial substituiert ist; hinsichtlich der Stickstoffatome liegt also die EEE-Form vor¹⁹.

Hexahydro-1,3,5-triazine zerfallen thermisch in die entsprechenden Methanimine²⁰, 1–4 also in 9–12. Analog werden die Verbindungen 5 und 6 in ihre Monomeren 1-Pyrrolin⁹ (13) bzw. Piperidein¹⁰ (14) und die Substanzen 7 und 8 in die monocyclischen Azine 4,4-Dimethylisopyrazol^{11,12} (15) bzw. 4,5-Dihydro-1,2-diazin^{13,14} (16) gespalten. Da die Aufnahme der PE-Spektren in der Gasphase einen Substanzdruck von 50–100 µbar erfordert, ist zumindest bei den schwerer flüchtigen, wärmeempfindlichen Verbindungen mit einer solchen Thermolyse zu rechnen.

3. MNDO- und MINDO/2-Berechnungen

Zum Studium der Konformationseigenschaften von Hexahydro-1,3,5-triazinen und der Zuordnung der PE-Spektren wurden MNDO-Rechnungen²¹ für verschiedene Konformationen der unsubstituierten Stammverbindung und MINDO/2-Rechnungen²² an dem Trimethylderivat (1) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß bei den Sesselkonformationen des Hexahydro-1,3,5-triazins Dipolmoment und Bildungswärme stark mit der Stellung der N–H-Bindungen bzw. der einsamen Elektronenpaare variieren. Qualitativ gilt, daß die Bildungswärme in etwa dem Dipolmoment proportional ist. Als stabilste Form wird die EAA-Konformation berechnet, als energiereichste erwartungsgemäß die Twistform (Tab. 1).

Für 2 ergaben die Rechnungen die EEE-Form als stabilste Konformation, was jedoch nicht mit den experimentellen Befunden² übereinstimmt. Allerdings liegen

die berechneten Bildungswärmen der EEE- und EEA-Form so nahe beieinander, daß hier keine eindeutige Entscheidung möglich wäre. Wegen starker sterischer Wechselwirkungen der syn-axialen Methylgruppen wurden für die EAA- und die AAA-Form keine realistischen ΔH_f -Werte erhalten (Tab. 2).

Tab. 1. MNDO-Ergebnisse für verschiedene Konformationen von Hexahydro-1,3,5-triazin

Konformation	Symmetrie	ΔH_f (kJ/mol)	μ (D)	$\epsilon(n)$ (eV)		
Sessel EEE	C_{3v}	56.5	3.42	-9.54 (A_1)		-10.43 (E)
EEA	C_s	37.1	1.83	-9.72 (A')	-10.51 (A'')	-10.66 (A')
EAA	C_s	30.6	0.79	-10.03 (A')	-10.06 (A'')	-11.29 (A')
AAA	C_{3v}	33.1	1.97		-10.11 (E)	-11.31 (A_1)
Twistform	C_1	60.3	1.34	-9.46 (A)	-10.25 (A)	-10.47 (A)

Tab. 2. MINDO/2-Ergebnisse für verschiedene Konformationen von 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin (1)

Konformation	Symmetrie	ΔH_f (kJ/mol)	μ (D)	$\epsilon(n)$ (eV)		
EEE	C_{3v}	236.8	4.98	-9.52 (A_1)		-9.65 (E)
EEA	C_s	240.9	3.08	-9.13 (A')	-9.67 (A'')	-9.70 (A')
EAA	C_s	^{a)}	1.83	-9.58 (A'')	-9.67 (A'')	-9.96 (A')
AAA	C_{3v}	^{a)}	2.16		-9.88 (E)	-10.91 (A_1)

^{a)} Wegen starker sterischer Abstoßung zwischen den axialen Methylgruppen werden unrealistisch hohe Werte erhalten.

Die für die verschiedenen Konformationen des Stammsystems (Tab. 1) und des Trimethylderivates (1) (Tab. 2) berechneten Energien der n-Orbitale sollten eine Zuordnung der PE-Spektren von 1–4 und damit eine weitere Konformationsaussage zulassen. In der EEE- und der AAA-Form sind wegen der C_{3v} -Symmetrie jeweils zwei n-MOs entartet. Demzufolge sind im PE-Spektrum auch nur zwei n-Ionisationsbanden zu erwarten, von denen die zum entarteten Orbital gehörige in etwa doppelt so intensiv wie die andere sein sollte.

Für die EEA- und die EAA-Form findet man drei n-Niveaus, von denen jedoch jeweils zwei energetisch nahe beieinander liegen: in der EEA-Form das zweit- und das dritthöchste und in der EAA-Form das HOMO und n-HOMO.

4. PE-Spektren

Die PE-Spektren von 1 bis 8 sind in den Abb. 1–3 abgebildet; die gemessenen Ionisationspotentiale sind in Tab. 3 zusammengestellt.

PE-Spektren von 1 bis 4

Die Verbindungen 1 und 2 besitzen im vorderen Bereich des PE-Spektrums (< 10 eV) eine intensive Doppelbande mit einer Aufspaltung von 0.2–0.4 eV,

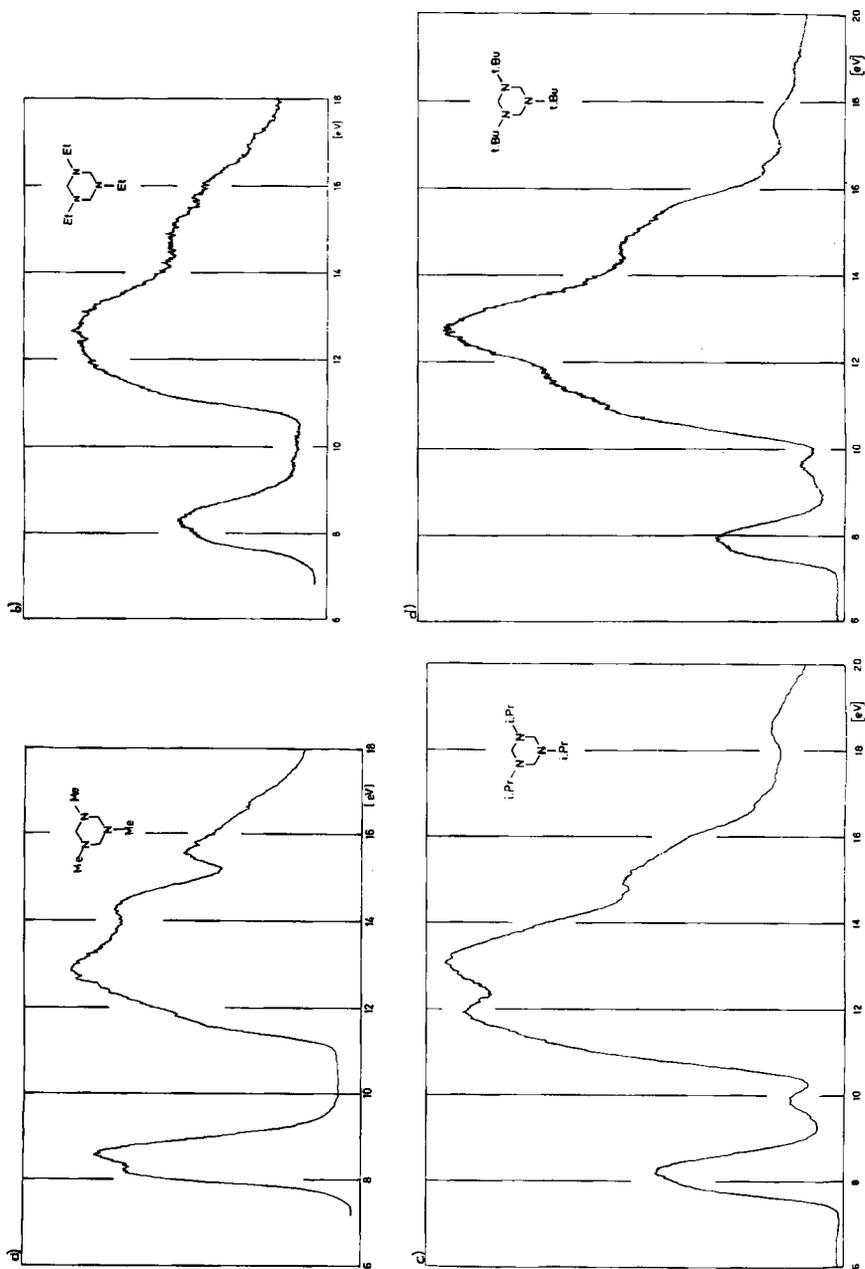


Abb. 1 a – d): PE-Spektren der Verbindungen 1 – 4

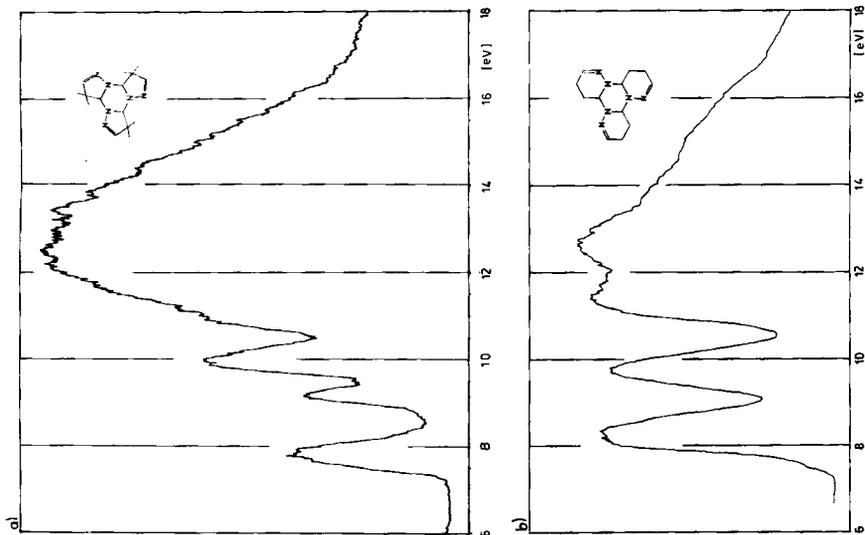


Abb. 3a und b): PE-Spektren der Verbindungen 7 und 8

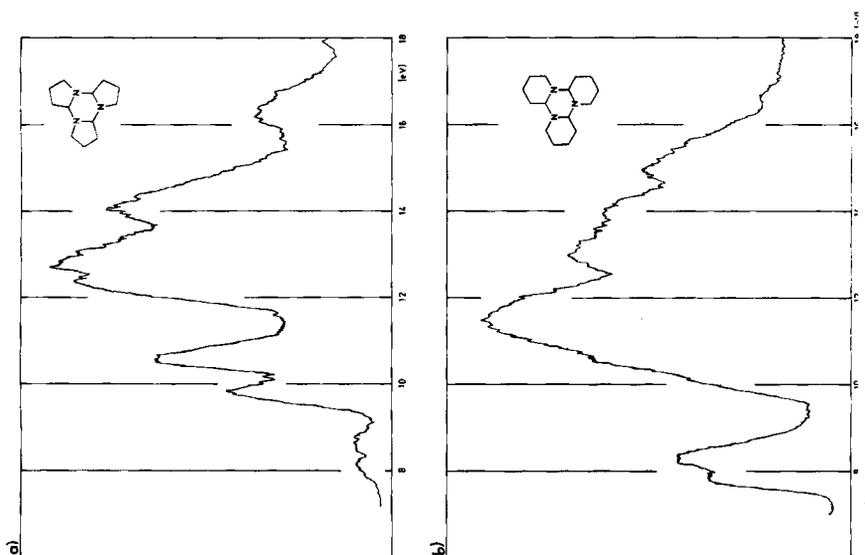


Abb. 2a und b): PE-Spektren der Verbindungen 5 und 6

wobei die Teilbande bei höherem Ionisationspotential deutlich intensiver ist als die vordere (Abb. 1). Die zugehörigen Ionisationen lassen sich unschwer den drei n-Orbitalen der EEA-Form zuordnen (siehe Abschn. 3). In den Spektren von 3 und 4 treten neben der Doppelbande Banden variabler Intensität bei 9.72 und 11.05 eV (3) bzw. 9.64 und 10.86 eV (4) auf, die sofort erkennen lassen, daß hier neben 3 und 4 die Monomeren 11 bzw. 12 vorliegen. In Analogie zu den Befunden für Methanimin²³⁾ und für 9²⁰⁾ sind diese Ionisationspotentiale dem n- und dem π -

MO von **11** und **12** zuzuordnen. Im Spektrum von **4** wird außerdem eine schwache Bande bei 9.24 eV beobachtet, die vermutlich einer Verunreinigung entstammen dürfte.

Die Ionisationspotentiale der Doppelbande bei 7.95 und 8.20 eV (**3**) bzw. 7.7 und 8.04 eV (**4**) sind auf die unzersetzten Trimeren zurückzuführen. Wegen der Ähnlichkeit mit den Daten von **1** und **2** kann auch für **3** und **4** die EEA-Konformation angenommen werden.

PE-Spektren von **5** und **6**

Während das sehr leicht zerfallende **5** neben den schwachen Banden des Trimeren bei 8.2 und 8.6 eV intensive Ionisationsbanden des Monomeren **13** bei 9.85 (n) und 10.60 eV (π) zeigt, findet man für das stabilere **6** ausschließlich die Doppelbande des Trimeren (7.85 und 8.30 eV). Das Intensitäts- und Aufspaltungsmuster gleicht auch hier demjenigen von **1** und **2**, so daß für den zentralen Sechsering von **5** und **6** ebenfalls die EEA-Konformation anzunehmen ist.

Tab. 3. Vertikale Ionisationspotentiale IP_v (eV) der Verbindungen **1** bis **8** bzw. ihrer Zerfallsprodukte

IP_v	1	2	3	4	5	6
1	8.26	8.62	11.6			
2	8.0	8.40	11.4			
3	7.95	8.20	9.72 ^{a)}	11.05 ^{a)}	11.9	
4	7.7	8.04	9.24 ^{b)}	9.64 ^{c)}	10.86 ^{c)}	11.8
5	8.2	8.6	9.85 ^{d)}	10.60 ^{d)}	11.8	
6	7.85	8.30	10.6	11.5		
7	7.77	9.14	9.97	11.0–11.2		
8^{e)}	8.06	8.26	9.65	11.0		

^{a)} Zerfallsprodukt **11**. — ^{b)} Verunreinigung. — ^{c)} Zerfallsprodukt **12**. — ^{d)} Zerfallsprodukt **13**. — ^{e)} Vermutlich Zerfallsprodukt (s. Text).

PE-Spektren von **7** und **8**

Für die Verbindung **7** wurde das in Abb. 3a) dargestellte PE-Spektrum erhalten. Das chromophore System von **7** läßt sich mit demjenigen des Hydrazons 1,3-Dimethyl- Δ^2 -1,2-diazolin (**17**) vergleichen, und in der Tat weisen die PE-Spektren dieser beiden Verbindungen große Ähnlichkeit auf. Für **17** wurden folgende Ionisationspotentiale gefunden²⁴⁾: 8.08 (n), 10.02 (n') und 11.40 eV (π). Den beiden letztgenannten Ionisationen entsprechen die Banden bei 9.97 und ca. 11.0 bis 11.2 eV von **7**, die analog zugeordnet werden. Die erste Ionisationsbande von **7** (Tab. 3) ist etwa doppelt so intensiv wie die zweite, sie dürfte demnach von zwei in etwa energiegleichen Orbitalen stammen. Der Bandenschwerpunkt bei $(2 \times 7.77 + 9.14)/3 = 8.23$ eV liegt nahe der 1. Bande von **17**. Demnach dürfte es sich hier um die durch Wechselwirkung im zentralen Hexahydro-1,3,5-triazin-Ring aufgespaltenen n-MOs handeln. Ein Vergleich mit den MINDO/2-Ergebnissen für **1** (Tab. 2) deutet auf eine diaxial-monoäquatoriale Anordnung der N-Substituenten

am zentralen Sechsring von **7**. Die elektronische Struktur von **7** ist jedoch zu kompliziert, als daß man sie durch eine einfache Störung der n-Orbitale von Hexahydro-1,3,5-triazinen herleiten könnte. Ob **7a** oder eine ähnliche Form tatsächlich die stabilste Konformation von **7** darstellt, muß durch nachfolgende Untersuchungen geklärt werden.

Das in Abb. 3b) wiedergegebene Spektrum ähnelt keinem der bislang besprochenen. Es muß daher als unwahrscheinlich angesehen werden, daß das gemessene Spektrum tatsächlich von **8** stammt. Mit dem für **8** zu erwartenden monomeren Zerfallsprodukt **16** läßt es sich auch nicht in Einklang bringen. Für diese Verbindung sollte man ein ähnliches Spektrum erwarten wie für das nicht zur Trimerisierung neigende 3,4,4,5-Tetramethylisopyrazol (**18**), das die folgenden Ionisationspotentiale besitzt²⁵: 9.48 (π und n), 10.08 (n), 11.85 (π) und 12.74 eV (σ). Es wäre denkbar, daß bei der Verdampfung von **8** ein anderes Zerfallsprodukt – z. B. ein Dimeres¹³ – gebildet wird, dessen Spektrum dann aufgenommen wurde.

5. Diskussion

Die von den Hexahydro-1,3,5-triazinen **1–6** erhaltenen PE-Spektren gestatten die Bestimmung ihrer stabilsten Konformation in der Gasphase. Und zwar wurden in allen Fällen Formen mit einer diäquatorial-monoaxialen Lage der Stickstoff-Substituenten gefunden. Die Konformationsanalyse beruht auf dem sehr ähnlichen Aussehen der n-Ionisationsbanden im vorderen Teil der Spektren, die eine Aufspaltung ΔI_P der n-Molekülorbitale von 0.2–0.4 eV erkennen lassen. Die Befunde stimmen mit den Ergebnissen anderer Methoden für Lösungen^{2,16,17} überein. Ähnliche ΔI_P -Werte wurden von *Sweigart* und *Turner* für die n-MOs des 1,3,5-Trioxans (0.3 eV) und des 1,3,5-Trithians (0.51 eV) gefunden²⁶.

In den Spektren von **3–6** treten unterschiedliche und mit den Meßbedingungen in ihrer Intensität variable Banden von Zerfallsprodukten auf, die als die Monomeren dieser Moleküle, nämlich als die Imine **11–14**, identifiziert wurden.

Der Vergleich des PE-Spektrums von **7** mit demjenigen des Hydrazons **17** führte zu dem Ergebnis, daß vermutlich **7a** die stabilste Konformation von **7** darstellt. Von dem trimeren Azin **8** konnte kein PE-Spektrum erhalten werden. Das beobachtete Spektrum könnte evtl. von einem dimeren Zerfallsprodukt stammen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte mit einem Photoelektronenspektrometer UPG 200 der Fa. Leybold-Heraeus. Als Strahlungsquelle diente eine He-I-Lampe (21.21 eV). Die Verbindungen **1–4** wurden bei Raumtemperatur über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von ca. 0.1 mbar herrschte. Die übrigen Verbindungen wurden mit einem Heizstab eingeführt und bei Temperaturen um 60°C (**5** und **6**), 120°C (**7**) und 140°C (**8**) gemessen. Die Eichung der Spektren erfolgte mit einem Argon/Xenon-Gemisch als innerem Standard. Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.05 eV, bei Bandenschultern ± 0.1 eV.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach Literaturvorschriften: **1–4**⁸⁾, **5**⁹⁾, **6**¹⁰⁾, **7**¹²⁾ und **8**¹⁴⁾.

- ¹⁾ Übersicht siehe *F. G. Riddell*, Heterocyclen: Prinzipien, Methoden und Ergebnisse der Konformationsanalyse, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- ²⁾ *C. H. Bushweller, M. Z. Lourandos und J. A. Brunelle*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1591 (1974).
- ³⁾ *I. J. Ferguson, A. R. Katritzky und S. Rahimi-Rastgoo*, *Gazz. Chim. Ital.* **107**, 363 (1977).
- ⁴⁾ *C. S. Choi, A. Santoro und P. L. Marinkas*, *Acta Cryst.* **B31**, 2934 (1975).
- ⁵⁾ *B. Jerslev, L. Brehm und M. V. Gabrielsen*, *Acta Chem. Scand.* **B31**, 875 (1977).
- ⁶⁾ *C. S. Choi und E. Prince*, *Acta Cryst.* **B28**, 2857 (1972).
- ⁷⁾ *M. Klessinger und P. Rademacher*, *Angew. Chem.* **91**, 885 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 826 (1979); *R. S. Brown und F. S. Jørgensen* in *C. R. Brundle und A. D. Baker* (Hrsg.), *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Bd. 5, S. 1, Academic Press, London 1984.
- ⁸⁾ *J. Graymore*, *J. Chem. Soc.* **1924**, 2283; *R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und M. Snarey*, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 135.
- ⁹⁾ *Y. Nomura, K. Ogawa, Y. Takeuchi und S. Tomoda*, *Chem. Lett.* **1977**, 693.
- ¹⁰⁾ *C. Schöpf, A. Komzak, F. Braun und E. Jacobi*, *Liebigs Ann. Chem.* **559**, 1 (1948); *C. Schöpf, H. Arm und H. Krimm*, *Chem. Ber.* **84**, 690 (1951); *C. Schöpf, H. Arm und F. Braun*, ebenda **85**, 937 (1952).
- ¹¹⁾ *G. Gubelt und J. Warkentin*, *Chem. Ber.* **102**, 2481 (1969).
- ¹²⁾ *K. Beck, A. Höhn, S. Hünig und F. Prokschy*, *Chem. Ber.* **117**, 517 (1984).
- ¹³⁾ *J. Dodge, W. Hedges, J. W. Timberlake, L. M. Trefonas und R. J. Majeste*, *J. Org. Chem.* **43**, 3615 (1978).
- ¹⁴⁾ *S. Hünig und F. Prokschy*, *Chem. Ber.* **117**, 534 (1984).
- ¹⁵⁾ *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1934).
- ¹⁶⁾ *R. P. Duke, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und R. Scattergood*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 2109; *V. J. Baker, I. J. Ferguson, A. R. Katritzky, R. Patel und S. Rahimi-Rastgoo*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 377; zit. Lit.
- ¹⁷⁾ *H. Kessler und G. Zimmermann*, *Chem. Ber.* **110**, 2306 (1977); *H. Kessler, H. Möhrle und G. Zimmermann*, *J. Org. Chem.* **42**, 66 (1977).
- ¹⁸⁾ *F. Prokschy*, Dissertation, Univ. Würzburg 1982.
- ¹⁹⁾ *B. K. Bandlish, J. N. Brown, J. W. Timberlake und L. M. Trefonas*, *J. Org. Chem.* **38**, 1102 (1978).
- ²⁰⁾ *D. C. Frost, B. MacDonald, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **14**, 379 (1978).
- ²¹⁾ *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977).
- ²²⁾ *N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3854 (1970).
- ²³⁾ *J. B. Peel und G. D. Willet*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **71**, 1799 (1975); *D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **12**, 95 (1977).
- ²⁴⁾ *P. Rademacher, H.-U. Pfeffer, D. Enders, H. Eichenauer und P. Weuster*, *J. Chem. Res.* **1979**, S 222, M 2501.
- ²⁵⁾ Eigene Messung; vgl. *P. Rademacher*, *Chem. Ber.* **108**, 1548 (1975).
- ²⁶⁾ *D. A. Sweigart und D. W. Turner*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5599 (1972).

[136/85]