

Über sterisch gehinderte freie Radikale, XIX¹⁾**Stabile 4,4',4''-trisubstituierte Triphenylmethyl-Radikale**Dieter Dünnebacke²⁾, Wilhelm P. Neumann*, Alicia Penenory³⁾ und Ulrich StewenLehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße 6, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 19. September 1988

Keywords: Free radicals / Triphenylmethyl radicals / ESR measurements

Die Titelradikale (4-R-C₆H₄)₃C* (1), R = F, Cl, Ph, OMe, NO₂, tBu, OEt, SMe, CN, CF₃, wurden dargestellt, davon die vier letzten erstmalig, und mittels ESR-Spektroskopie vermessen. a_o^H , a_m^H und a_p^R werden angegeben. Die ESR-Signale bleiben im gesamten zugänglichen Temperaturbereich -30 bis +100°C in ihrer Intensität unverändert. Daraus folgt, daß alle diese Radikale im genannten Temperaturbereich kinetisch stabil sind, also nicht wie andere Trityle zu Dimerisierungen, etwa α,p -, α,o -, α,α -, neigen.

Gombergs Triphenylmethyl war und bleibt der Prototyp des sterisch gehinderten und gleichzeitig mesomeriestabilisierten freien Radikals⁴⁾. Die Diskussionen über die Art der Dimerisierung, Charakter und Ausmaß der Stabilisierung und den Einfluß von Substituenten erforderten Jahrzehnte bzw. dauern noch heute an^{1,5,6)}. Unser Interesse gilt dem Tritylradikal als Testsystem für den stabilisierenden Einfluß von Substituenten am Radikal, und wir benutzten hierzu 4-mono- und 4,4'-disubstituierte Trityle^{1,6)}.

So lag es nahe, die offene Frage der Dimerisierung von 4,4',4''-trisubstituierten Tritylen 1 aufzugreifen, und wir berichten nachfolgend über die Klärung, wobei wir neben den bekannten eine Reihe von erstmalig dargestellten Derivaten heranzogen.

Die Frage nach Vorliegen und Art einer Dimerisierung von Tritylderivaten des Typs 1 ist fast so alt wie die Kenntnis des Trityls selbst. So vermutete schon 1904 Gomberg⁷⁾ eine Dimerisierung (R = Me) und wurde später darin bestärkt⁸⁾. Vielfach wurde die Instabilität von 1 mit R = prim. oder sek. Alkyl festgestellt und bald auch als Disproportionierung geklärt⁹⁾. Lediglich Schlenk¹⁰⁾ und Müller¹¹⁾ vermuteten für R = Ph, daß das Radikal kinetisch stabil ist, und Ziegler¹²⁾ hielt das Radikal mit R = NO₂ für „sehr wenig assoziiert“. Das erregte Aufsehen, denn bei der damaligen Auffassung der Dimerstruktur als ethanartig (α,α -Dimerisierung) war eigentlich ein starker Einfluß der dann sterisch völlig unwesentlichen *p*-Substituenten nicht zu erwarten. Jedoch fehlte es an Möglichkeiten zum Beweis.

Infolge unserer Erfahrungen mit der sehr empfindlichen Messung von Radikalkonzentrationen mittels Integration von übermodulierten ESR-Signalen^{1,6)} sahen wir nun die Möglichkeit, den Beweis des Vorliegens oder Nichtvorliegens einer Dimerisierung von 1 mittels ESR-Spektroskopie und Prüfung der Signalintensität auf Temperaturabhängigkeit zu führen. Hierzu stellten wir die Radikale 1 mit R = F (1a), Cl (1b), Ph (1c), OMe (1d), NO₂ (1e), tBu (1f) nach

Sterically Hindered Free Radicals, XIX¹⁾. – Stable 4,4',4''-Trisubstituted Triphenylmethyl Radicals

The title radicals (4-R-C₆H₄)₃C* (1), R = F, Cl, Ph, OMe, NO₂, tBu, OEt, SMe, CN, CF₃, have been prepared, the latter four for the first time, and the ESR spectra have been recorded. a_o^H , a_m^H , and a_p^R are listed. The intensities of the ESR signals remain constant within the accessible range of -30 to +100°C. Within this range these radicals are kinetically stable and do not dimerize like other trityls by, e.g., α,p -, α,o -, α,α -recombinations.

– zum Teil verbesserten – Literaturvorschriften her und zusätzlich erstmalig 1 mit R = OEt (1g), SMe (1h), CN (1i) und CF₃ (1j). Dabei wurden teilweise die Kombination be-

Tab. 1. ESR-Kopplungsparameter des Tritylradikals 1

1	R	a_o^H [G]	a_m^H [G]	a_p^R [G]	Lit.	
	H	2.609	1.143	2.857	15,16	ENDOR, 200 K
a	F	2.684	1.113	6.44	17	ENDOR, 200 K
		2.61	1.10	6.26	22	ESR, 295 K
		2.70	1.13	6.50	18	ESR, 298 K
b	Cl	2.55	1.14	0.21	18	ESR, 300 K
		2.60	1.19	0.18	19	ESR, 298 K
c	Ph	2.499	1.136	0.174/ 0.438	15,20	ENDOR, 200 K
d	OMe	2.57	1.03	0.33	21	ENDOR, 193 K
		2.55	1.03	0.30	20	ESR, 298 K
e	NO ₂	2.52	1.14	0.69	22,23	ESR, 295 K
f	tBu	2.57	1.13	0.09	20	ESR, 298 K
g	OEt	2.55	1.05	0.35	-	ESR, 298 K
h	SMe	2.52	1.11	0.39	-	ENDOR, 200 K
						ESR, 298 K
i	CN	2.54	1.14	0.39	-	ENDOR, 200 K
						ESR, 298 K
j	CF ₃	2.58	1.15	4.00	-	ESR, 298 K

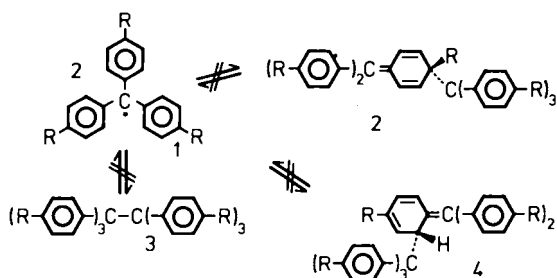
kanter Einzelschritte, teilweise von uns in anderem Zusammenhang entwickelte und erprobte Schritte benutzt^{1,6)}. Dabei war auch eine Anzahl von Vorstufen zu **1** erstmalig zu synthetisieren (Näheres siehe im Exp. Teil).

Wir erhielten hochaufgelöste ESR-Spektren von **1a–j**, deren Kopplungen sich gut den *o*- und *m*-Protonen bzw. den Substituenten R zuordnen ließen. Sie sind in Tab. 1 zusammen mit allen uns bekannten Literaturwerten aufgeführt.

Interessanterweise wird jeweils ein Satz von Kopplungen, also nur eine a_o^H - und eine a_m^H -Kopplung, beobachtet. Die drei Ringe in **1** sind also äquivalent, demnach auch gleich verdrillt.

Eine Temperaturabhängigkeit der Signalintensität konnten wir im untersuchten Bereich nicht feststellen: Nach Berücksichtigung der Boltzmann-Korrektur blieb das Signal von der höchsten bis zur tiefsten jeweils erreichbaren Temperatur (maximal -30 bis $+100^\circ\text{C}$) gleich intensiv. Eine Dimerisierung der Radikale **1** findet also nicht statt.

Denkbar war zumindest in einem Teil der Beispiele **1a–i** eine Chinoidbildung zu **2** wie bei unsubstituierten Phenylringen in Tritylssystemen⁶⁾, nur daß im Übergangszustand statt H nun der Rest R aus der Ringebene zum tetraedrischen Zustand verdrängt werden muß. Das ist nicht der Fall. Selbst bei kleinen Resten wie F oder CN wird dem ein unüberwindbarer Widerstand entgegengesetzt, im Falle von F wohl auch durch dessen feste Bindung infolge des π -Anteils (+ M-Effekt) seiner Bindung. Weiterhin hätte, wie im Falle des Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-phenylphenyl)methyls¹³⁾ (das Diphenyl(alkoxycarbonyl)methyl¹⁴⁾ dimerisiert entgegen Literaturberichten zum α,p -Produkt chinoid) bei einfacher *para*-Substitution nun doch vielleicht das ethanartige α,α -Dimer **3** auftreten können. Auch das ist nicht der Fall. Eine dritte Möglichkeit, die der α,o -Dimerisierung zu **4**, wird ebenfalls nicht benutzt, wohl wegen des hierzu nötigen starken Herausdrehens des betroffenen Ringes aus der Ebene bzw. der Verdrillung der zentralen C=C-Gruppe. So erweisen sich die Trityle **1a–i** als kinetisch stabil.



Das hindert sie nicht, mit kleinen Partnern bzw. Radikalfängern wie O_2 oder Bu_3SnH sogleich zu reagieren. Ihre thermodynamische Reaktivität ist also voll erhalten.

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau Ch. Hauschild für sorgfältige experimentelle Mitarbeit. A. P. bedankt sich für das Stipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.

Experimenteller Teil

IR: Spektrometer 457, 577, Perkin-Elmer. — NMR: TMS interner Standard, Spektrometer EM 360 A, Varian. — ESR: Spektrometer E-109 E, Varian. — ENDOR: Bruker ER bei 200 K. — Bezüglich der Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen vgl. frühere Mitteilung, bezüglich der Temperaturabhängigkeit der ESR-Signalintensität vgl. Lit.^{6,24)}

Tris-4-substituierte Tritylradikale 1: Eine 0.01 M Lösung des **1** entsprechenden Triarylmethylchlorids in Benzol oder Toluol wird 1 h bei 70°C mit der 10fachen molaren Menge Cu-Pulver umgesetzt. Nach Abkühlung und Sedimentation von Cu und Cu_2Cl_2 wird die überstehende klare, intensiv gefärbte Radikallösung unmittelbar ESR-spektroskopisch vermessen⁶⁾.

4,4'-Diethoxybenzophenon: Eine Lösung von 6.75 g (32 mmol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon und 1.5 g (64 mmol) Na in 80 ml EtOH wird mit 8.2 g (75 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ versetzt und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren vom ausgefallenen Salz, Entfernen von EtOH bei 12 Torr und Waschen des Feststoffes mit Wasser wird aus Ether umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (69%), Schmp. 132 bis 133°C . — IR (KBr): 1645 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 0.90$ (t, 6 H, CH_3), 3.60 (q, 4 H, CH_2), 6.50–7.71 (m, 8 H, H_{ar} , $^3J_o = 8$ Hz). $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (270.3) Ber. C 75.56 H 6.67

Gef. C 74.43 H 6.60

Tris(4-ethoxyphenyl)methanol: 1.1 g (45 mmol) Mg-Späne werden bei 30°C mit 9.0 g (45 mmol) 4-Bromphenetol in 100 ml Ether umgesetzt. Es wird 4 h auf Rückflußtemp. erhitzt. Bei 20°C werden 10.0 g (37 mmol) 4,4'-Diethoxybenzophenon in 80 ml Ether zuge tropft, und 8 h wird unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit Eis/verd. Salzsäure hydrolysiert, die wäßrige Phase ausgeethert und die vereinigte organische Phase mit ges. $\text{NaHSO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Ethers i. Vak. verbleibt ein hochviskoses Öl, welches ohne weitere Reinigung direkt zum nachstehenden Chlorid umgesetzt wird. Ausb. 5.9 g (41%). — IR (KBr): 3470 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.33$ (t, 9 H, CH_3), 2.47 (s, 1 H, OH), 3.87 (q, 6 H, CH_2), 6.50–7.13 (m, 12 H, H_{ar} , $^3J_o = 8$ Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (392.5) Ber. C 76.43 H 7.13

Gef. C 76.25 H 7.05

Chlortris(4-ethoxyphenyl)methan: 5.0 g (13 mmol) Tris(4-ethoxyphenyl)methanol in 50 ml Ether werden bei 0°C mit trockenem HCl-Gas umgesetzt. Das Produkt fällt hellbraun aus, Kristallisieren aus Petrolether (Siedebereich 60 – 90°C) liefert 3.6 g (68%), Schmp. 144 – 145°C . — IR (KBr): kein OH. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.35$ (t, 9 H, CH_3), 3.90 (q, 6 H, CH_2), 6.50–7.18 (m, 12 H, H_{ar} , $^3J_o = 8$ Hz). $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ClO}_3$ (410.9) Ber. C 75.06 H 6.62

Gef. C 75.20 H 6.68

Tris[4-(methylthio)phenyl]methanol: Zur Grignard-Verbindung aus 0.98 g (45 mmol) mit Iod aktivierten Mg-Spänen und 8.1 g (40 mmol) 1-Brom-4-(methylthio)benzol in 50 ml Ether werden 4.0 g (20 mmol) 4-(Methylthio)benzoesäure-ethylester in 20 ml Ether getropft. Anschließend wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit Eis/verd. Salzsäure hydrolysiert, mit Ether extrahiert und die vereinigte organische Phase mit ges. $\text{NaHSO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das hochviskose Öl in *n*-Hexan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert farblos bei 4°C . Ausb. 4.3 g (54%), Schmp. 105 – 107°C . — IR (KBr): 3460 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.43$ (s, 10 H, SCH_3 , OH), 7.13 (s, 12 H, H_{ar}). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OS}_3$ (398.6) Ber. C 66.23 H 5.52

Gef. C 66.51 H 5.78

Chlortris[4-(methylthio)phenyl]methan: 3.0 g (7.5 mmol) Tris[4-(methylthio)phenyl]methanol in 10 ml Benzol werden mit 5 ml SOCl_2 versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (10 h bei 20°C) werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der Feststoff aus *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (3:1) umkristallisiert. Ausb. 2.35 g (76%), Schmp. 158–159°C. – IR (KBr): kein OH. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.80$ (s, 9 H, SCH_3), 7.16 (s, 12 H, H_{ar}).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClS}_3$ (417.1) Ber. C 63.31 H 5.01
Gef. C 63.53 H 4.93

Tris(4-cyanphenyl)methanol: Bei –100°C werden zu 22.6 g (124 mmol) 4-Brombenzonnitril in 500 ml THF (absol.) und 150 ml Hexan (absol.) unter intensivem Rühren 124 mmol *n*-BuLi in Hexan so gegeben, daß –92°C nicht erreicht werden²⁵. Nach 15 min Rühren bei –100°C werden 10.0 g (62 mmol) 4-Cyanbenzoesäure-methylester in 50 ml THF (absol.) innerhalb von 30 min zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und das Gemisch langsam auf 20°C erwärmt. Es wird mit Eis/Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Et_2O extrahiert und die vereinigte organische Phase mit ges. $\text{NaHSO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der hochviskose Rückstand aus THF kristallisiert. Ausb. 18.0 g (86%), Schmp. 228°C. – IR (KBr): 3480 (OH), 2240 (CN) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.53$ (s, 1 H, OH), 7.28–7.95 (m, 12 H, H_{ar} , $^3J_o = 8$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (335.4) Ber. C 78.79 H 3.91 N 12.53
Gef. C 79.40 H 4.05 N 12.65

Chlortris(4-cyanphenyl)methan: 5.0 g (15 mmol) Tris(4-cyanphenyl)methanol in 5 ml Benzol (absol.) werden bei 20°C mit 10 ml SOCl_2 versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile bei 0.005 Torr abdestilliert, und der hochviskose Rückstand wird aus CCl_4 kristallisiert. Ausb. 4.0 g (75%), Schmp. 186°C. – IR (KBr): kein OH, 2245 (CN) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20$ –7.90 (m, 12 H, H_{ar} , $^3J_o = 9$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{ClN}_3$ (353.8) Ber. C 74.69 H 3.42 N 11.88
Gef. C 75.05 H 3.35 N 12.00

Tris[4-(trifluormethyl)phenyl]methanol: Bei 0°C werden innerhalb 1 h zu 61 mmol 4-(Trifluormethyl)phenyllithium in Et_2O /Hexan, hergestellt aus 13.6 g (61 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol in 50 ml Et_2O (absol.) und 61 mmol *n*-BuLi in Hexan, 19.3 g (61 mmol) 4,4'-Bis(trifluormethyl)benzophenon²⁶, gelöst in 150 ml Et_2O (absol.), getropft. Dann wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit Eis/Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase zweimal mit je 80 ml Et_2O extrahiert und die vereinigte organische Phase mit ges. $\text{NaHSO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der hochviskose Rückstand aus Petrolether (Siedebereich 30–60°C) kristallisiert. Ausb. 18.5 g (66%), Schmp. 92–93°C. – IR (KBr): 3470 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.65$ (s, 1 H, OH), 7.25–7.80 (m, 12 H, H_{ar} , $^3J_o = 9$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{F}_9\text{O}$ (464.3) Ber. C 56.91 H 2.82
Gef. C 57.10 H 2.85

Chlortris[4-(trifluormethyl)phenyl]methan: 1.5 g (3.2 mmol) Tris[4-(trifluormethyl)phenyl]methanol und 1.0 g (4.8 mmol) PCl_5 werden 8 h bei 150°C gerührt. Nach Abkühlen auf 20°C wird das Gemisch mit 1.0 g (5.0 mmol) Aceton versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 0.005 Torr kristallisiert der hochviskose Rückstand aus *n*-Hexan. Ausb.

0.80 g (52%), Schmp. 97°C. – IR (KBr): kein OH. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.10$ –7.80 (m, 12 H, H_{ar} , $^3J_o = 8$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{ClF}_9$ (482.8) Ber. C 54.73 H 2.51
Gef. C 55.40 H 2.80

CAS-Registry-Nummern

1a: 21349-13-3 / **1b**: 19681-71-1 / **1c**: 6418-50-4 / **1d**: 28550-87-0 / **1e**: 3016-87-3 / **1f**: 28550-92-7 / **1g**: 117678-90-7 / **1h**: 117678-91-8 / **1i**: 117678-92-9 / **1j**: 117678-93-0 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$: 74-96-4 / Chlortris(4-fluorphenyl)methan: 379-56-6 / Chlortris(4-chlorphenyl)methan: 6922-83-4 / Chlortris(4-phenylphenyl)methan: 64295-54-1 / Chlortris(4-methoxyphenyl)methan: 49757-42-8 / Chlortris(4-nitrophenyl)methan: 13248-51-6 / Chlortris(4-*tert*-butylphenyl)methan: 7050-16-0 / Chlortris(4-ethoxyphenyl)methan: 117678-94-1 / Chlortris[4-(methylthio)phenyl]methan: 117678-95-2 / Chlortris(4-cyanphenyl)methan: 117678-96-3 / Chlortris[4-(trifluormethyl)phenyl]methan: 117678-97-4 / 4,4'-Diethoxybenzophenon: 5032-11-1 / 4,4'-Dihydroxybenzophenon: 611-99-4 / Tris(4-ethoxyphenyl)methanol: 53530-08-8 / 4-Bromphenol: 588-96-5 / 1-Brom-4-(methylthio)benzol: 104-95-0 / (Methylthio)benzoesäure-ethylester: 26028-04-6 / Tris[4-(methylthio)phenyl]methanol: 95136-82-6 / Tris(4-cyanphenyl)methanol: 117678-98-5 / 4-Brombenzonnitril: 623-00-7 / 4-Cyanbenzoesäure-methylester: 1129-35-7 / Tris[4-(trifluormethyl)phenyl]methanol: 117678-99-6 / 4,4'-Bis(trifluormethyl)benzophenon: 21221-91-0 / 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol: 402-43-7

- ¹¹ XVIII. Mitteilung: W. P. Neumann, A. Penenory, U. Stewen, M. Lehnig, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; XVII. Mitteilung: W. P. Neumann, R. Stapel, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3432.
- ¹² D. Dünnebacke, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1987.
- ¹³ Alexander von Humboldt-Stipendiatin von der Universität Córdoba, Argentinien 1986/88.
- ¹⁴ M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33** (1900) 3150; *J. Am. Chem. Soc.* **22** (1900) 757.
- ¹⁵ Übersicht: V. D. Sholle, E. G. Rozantsev, *Russ. Chem. Rev.* **42** (1973) 1011; J. M. McBride, *Tetrahedron* **30** (1974) 2009.
- ¹⁶ W. P. Neumann, W. Uzick und A. K. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3762.
- ¹⁷ M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 1262.
- ¹⁸ J. W. Copenhaver, M. F. Roy, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1311.
- ¹⁹ K. H. Meyer, H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 2557; H. Wieland, E. Popper, H. Seefried, *ibid.* **55** (1922) 1816; C. S. Marvel, H. W. Johnston, J. W. Meier, T. W. Mastin, J. Whitson, C. M. Himel, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 914, dort frühere Zitate.
- ²⁰ W. Schlenk, T. Weickel, A. Herzenstein, *Liebigs Ann. Chem.* **372** (1910) 1.
- ²¹ E. Müller, I. Müller-Rodloff, W. Bunge, *Liebigs Ann. Chem.* **520** (1935) 235.
- ²² K. Ziegler, E. Boye, *Liebigs Ann. Chem.* **458** (1927) 248.
- ²³ M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* **90** (1978) 737; N. Yannoni, B. Kahr, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6670.
- ²⁴ W. P. Neumann, R. Stapel, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3422.
- ²⁵ A. H. Maki, R. D. Allendoerfer, J. C. Danner, R. T. Keys, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4225.
- ²⁶ E. Fischer, K. H. Hellwege (Hrsg.), *Landolt-Börnstein*, Bd. II/9b, Kap. 4.8.1, 718–750, und dort zitierte Literatur, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977; H. Fischer (Hrsg.), *ibid.* Bd. II/17c, Kap. 4.10.2, 349–366, und dort zitierte Literatur, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-London-Paris-Tokyo 1987.
- ²⁷ R. D. Allendoerfer, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1088.
- ²⁸ J. Sinclair, D. Kivelson, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5074.
- ²⁹ W. J. van der Hart, *Chem. Phys. Lett.* **1** (1967) 233.
- ³⁰ W. J. van der Hart, *Mol. Phys.* **19** (1970) 75.
- ³¹ K. Ishizu, K. Mukai, A. Shibayama, K. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2269.
- ³² S. V. Kulkarni, C. Trapp, *Magn. Reson. Chem.* **24** (1986) 5.
- ³³ M. T. Jones, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1146.
- ³⁴ E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** (1971) 895.
- ³⁵ R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.* **6** (1951) 339.
- ³⁶ E. J. Soloski, C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 373.