

216. Tieftemperatur ^{13}C -NMR.-Spektren von ^{13}C - und ^6Li -markierten Chlor-, Brom- und Jod-Lithium-Carbenoiden

Vorläufige Mitteilung

von Dieter Seebach, Herbert Siegel, Josef Gabriel und Robert Hässig

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(15.IX.80)

Low Temperature ^{13}C -NMR. Spectra of ^{13}C - and ^6Li -Labelled Chloro-, Bromo-, and Iodo-lithium-carbenoids

Summary

The ^{13}C -NMR. spectra of tetrahydrofuran solutions of 16 chloro-, bromo-, and iodo- ^6Li - and - ^7Li -carbenoids with ^{13}C -labelled methane, ethane, ethylene, and cyclopropane C-skeletons have been measured at temperatures around -100° (for examples see *Fig. 1* and *2*). Invariably, the exchange of hydrogen or halogen by lithium causes *deshielding* ($\Delta\delta$, see *Table 1*) of the ^{13}C -signal by up to 289 and 434 ppm, respectively, and *decrease of* $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ and $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ couplings (see *Table 2*) with the C-atom of up to 104 and 30 Hz, respectively. The $^1J(^6\text{Li}, ^{13}\text{C})$ and $^1J(^7\text{Li}, ^{13}\text{C})$ coupling of ca. 17 and 45 Hz, respectively, obtained in ten cases (*Table 1*) is independent of the substitution pattern of the C-skeleton and of the particular halogen atom.

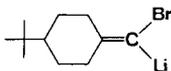
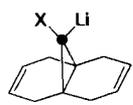
Vor etwa einem Jahr berichteten wir über die ungewöhnlichen ^{13}C -NMR.-Spektren einiger Brom-lithium-carbenoide [1] [2]. Trotz unzureichender Zahl von Beispielen hatten wir damals gewagt, aus Verschiebungen und Kopplungen auf ungewöhnliche Strukturen zu schliessen, wie sie auch für gasförmige, monomere Carbenoide aufgrund von theoretischen Berechnungen vorhergesagt werden [3] [4]. Inzwischen ist es gelungen, zahlreiche weitere ^{13}C -markierte Vorläufer herzustellen¹⁾ und die zugehörigen Lithiumcarbenoide NMR.-spektroskopisch zu vermessen. Vor allem liegen jetzt Daten für andere Halogene als die Bromverbindungen vor – lediglich die Fluorcarbenoide entzogen sich bisher der Beobachtung.

¹⁾ Wegen des durch die grosse Linienbreite vieler ^{13}C -NMR.-Signale von ^7Li -Derivaten (vgl. *Fig. 1* und *2*), durch die grossen Kopplungskonstanten, durch dynamische Prozesse (je nach Mess-temperatur) und durch das Auftreten mehrerer Spezies (*Tab. 1*) oft auftretenden Intensitätsverlustes der Resonanzsignale, nicht zuletzt aber wegen der stark verkürzten Messzeit markierter Verbindungen, was bei den instabilen Carbenoiden von entscheidender Bedeutung ist, erachten wir Messungen mit unmarkiertem Material als unzweckmässig.

Tabelle 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (in δ [ppm] bezogen auf Tetramethylsilan^a) und Kopplungskonstanten ($^1J(^7\text{Li}, ^{13}\text{C})$ [Hz]) von - an den gekennzeichneten Atomen (C, ●) ^{13}C -markierten - Lithiumhalogenocarbenoiden. Messtemperatur zwischen -100 und -110° . Lösungsmittel: Tetrahydrofuran (THF)/Perdeuterio-THF, bei $^{13}\text{Cl}_3\text{Li}$ 2-Methyl-THF/Perdeuterio-THF. Erzeugungsart (Erzg.): H/Li(A)- oder Halogen/Li(B)-Austausch im 10-mm-NMR.-Messrohr nach bekannten Methoden [15]. Zum Vergleich sind die Verschiebungen der H-Verbindungen (H statt Li) und der X-Verbindungen (X statt Li) und die resultierenden Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta_{\text{H}}$ bzw. $\Delta\delta_{\text{X}}$ mit angegeben. Einige Daten von CBr_3Li , $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{Li}$ und der drei Bromlithiumcyclopropane sind unseren früheren Veröffentlichungen [1] [2] entnommen. Die nicht mit einem Zitat versehenen Verschiebungen der H- und X-Verbindungen wurden von uns unter denselben Bedingungen wie die Carbenoide gemessen. Alle Spektren wurden mit einem Varian-XL-100-Spektrometer bei einer Messfrequenz von 25,16 MHz aufgenommen (FT-Messungen).

| Erzg. | ^{13}C -Verschiebungen und -Verschiebungsdifferenzen δ [ppm] | | | | | $(^7\text{Li}, ^{13}\text{C})$ - Quadruplett- Kopplung [Hz] | |
|------------------|--|--|---------------------------|---------------------------|------------|--|--------|
| | H-Verb. | X-Verb. | $\Delta\delta_{\text{H}}$ | $\Delta\delta_{\text{X}}$ | | | |
| | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Li} \end{array}$ | | | | | | |
| B | Cl | 106 | 55 | 80 | 51 | 26 | 43 |
| B | Br | 101 | 23 | 14 | 78 | 87 | 43 |
| B | I | 144 (s) ^b 61 | - 62 | - 147 | 123 | 208 | 44 |
| | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{Li} \end{array}$ | | | | | | |
| B | Cl | 146 | 80 | 95 [16] | 66 | 51 | 45 |
| B | Br | 101 | 14 | 30 [16] | 87 | 71 | 43 |
| | | 144 (s) ^b 152 | | | 138 | 122 | 45 |
| A | I | 131 (br.) ^c 142 (br.) ^c | - 147 | - 292 [17] | 278 289 | 423 434 | |
| B | Cl_2Br | 105 (br.) 139 | 59 | Cl 67 [16] Br 35 [16] | 46 80 | 38/70 72/104 | ca. 40 |
| B | ClBr_2 | 148 (br.) 154 (br.) | 33 [16] | Cl 35 [16] Br 4 [16] | 89 121 | 81/113 119/150 | |
| | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Li} \end{array}$ | | | | | | |
| B | | C(1) 147 C(2) 45 | 40 32 | 32 49 | 107 13 | 115 - 4 | 45 |
| | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Li} \end{array}$ | | | | | | |
| A ^d) | | C(1) 189 C(2) 120 | 121 121 | 124 [18] 116 [18] | 68 - 1 | 65 4 | |

Tabelle 1. (Fortsetzung)

| Erzg. | ¹³ C-Verschiebungen und -Verschiebungsdifferenzen δ [ppm] | | | | | ⁷ Li, ¹³ C)- Quadruplett- Kopplung [Hz] | | |
|---|---|------------|---------|------------------|-----------------------|--|-------------------|-------------------|
| | | H-Verb. | X-Verb. | $\Delta\delta_H$ | $\Delta\delta_X$ | | | |
|  | | | | | | | | |
| | B | 175 187 | 122 | 83 | 65 54 | 92 104 | | |
|  | B | Cl | 86 | 44 | Br (65 ^e) | 42 | 21 | 45 ^e) |
| | B | Br | 102 | 36 | 54 | 66 | 49 | |
| | B | n = 4, Br | 87 | 25 | 40 | 62 | 47 | |
| B | n = 6, Br | 80 | 24 | 38 | 56 | 42 | | |
| B | n = 4, I | 83 | - 8 | -39 | 91 | 122 | 45 ^e) | |

a) Die Tieffeldsignale von THF bzw. 2-Methyl-THF wurden mit $\delta = 67,96$ ppm bzw. 75,67 ppm, relativ zu TMS, als interner Standard verwendet.

b) Dieses Singulett-Signal tritt sowohl bei CBr_3Li wie auch bei CHBr_2Li auf.

c) Bei -110° ist zunächst nur das breite Tieffeldsignal vorhanden, bei -100° verschwindet dieses, und es entsteht ein neues, breites Signal bei 131 ppm.

d) Entsteht beim Zerfall von LiCHCl_2 .

e) Siehe *Figur 1*.

In der *Tabelle 1* sind die chemischen Verschiebungen der carbenoiden C-Atome von 16 verschiedenen Halogenlithiumverbindungen zusammengestellt und mit den Verschiebungen der entsprechenden H- und X-Verbindungen (H bzw. X statt Li) verglichen. Wie man sieht, verursacht der Ersatz von H durch Lithium an einem halogen-tragenden C-Atom ebenso eine *Entschirmung*, $\Delta\delta_H$ 40–290 ppm, wie der Halogen/Lithium-Austausch, $\Delta\delta_X$ 20–430 ppm. Der Effekt nimmt vom Chlor zum Jod zu, und er nimmt mit der Zahl der Halogenatome zu. In fünf Fällen tritt mehr als eine Species auf. Die ¹³C-Verschiebungsbereiche von Halogenlithiumverbindungen sind: für Cyclopropanderivate 80–100 ppm, für Methan- und Äthanderivate 100–155 ppm, für Vinylverbindungen 170–190 ppm. In allen Fällen, in welchen wir eine Kopplung zwischen dem ¹³C-Atom und dem in natürlicher Häufigkeit von 92,6% vorhandenen ⁷Li-Kern (Spin 3/2) entdecken konnten (siehe letzte Spalte von *Tab. 1* und *Fig. 1* und 2), erfolgt eine Quadruplett-

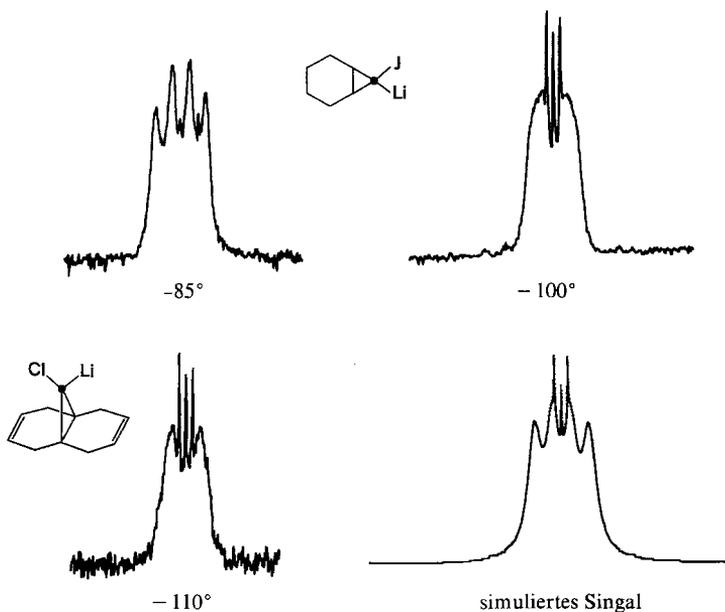
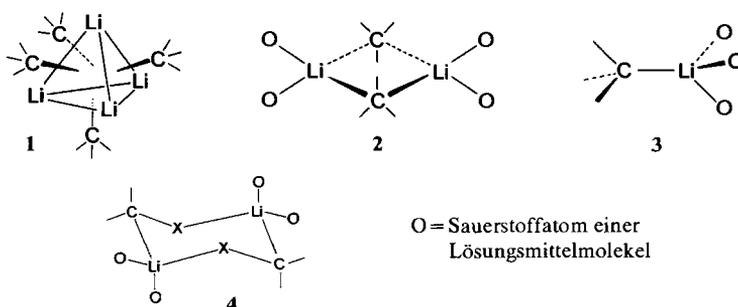


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Signale eines α -Jod-lithium- und eines α -Chlor-lithiumcyclopropanes mit ca. 95proz. ^{13}C -Markierung (●) und natürlichem Verhältnis von ^7Li (Spin 3/2) und ^6Li (Spin 1). Die zugehörigen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen finden sich in Tabelle 1. - Für die Spektrensimulierung wurden folgende Daten verwendet: $^1J(^7\text{Li}, ^{13}\text{C}) = 45$ Hz, $J(^6\text{Li}, ^{13}\text{C}) = 17$ Hz; $\Delta_{1/2}(^7\text{Li}) = 40$ Hz, $\Delta_{1/2}(^6\text{Li}) = 2$ Hz.

Aufspaltung; es liegt also zumindest relativ zur NMR.-Zeitskala für eine längere Zeit eine (1:1)-Wechselwirkung (Bindung) zwischen den beiden Kernen vor, was Aggregate [5] [6] wie **1** (hexakoordiniertes C-Atom) und **2** (pentakoordinierte C-Atome) ausschliesst, mit einer monomeren Struktur **3** (vgl. 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · TMEDA, THF [7]), aber auch mit einer über Heteroatome verbrückten Struktur **4** vereinbar ist (vgl. 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian · TMEDA [8]).



Überraschend ist der praktisch konstante, hohe Wert von $^1J(^7\text{Li}, ^{13}\text{C})$ (ca. 45 Hz [4], s. Tab. 1), was im Gegensatz zu den stark strukturabhängigen (^1H , ^{13}C)-Kopplungen entsprechender, nicht lithierter Halogenderivate steht (Tab. 2). In

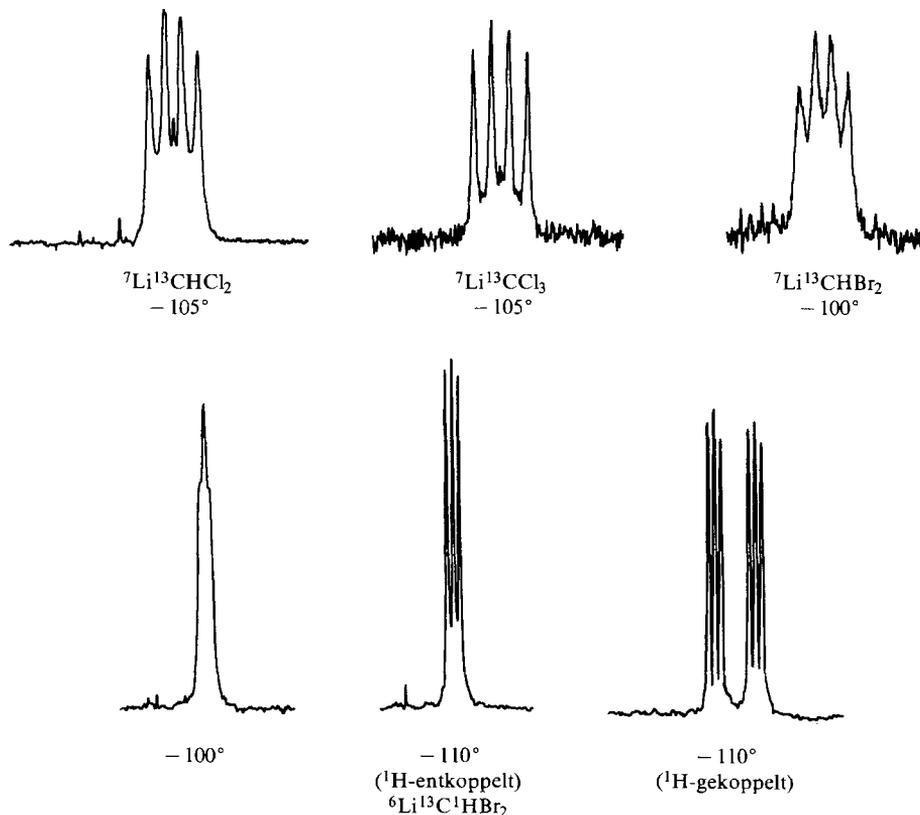


Fig. 2. ^{13}C -NMR.-Signale dreier Chlor- und Bromlithiummethane. Die ${}^6\text{Li}$ -markierte Verbindung wurde, wie für die anderen Carbenoide in Tabelle 1 angegeben, statt mit kommerziellem «natürlichem» Butyllithium (92,6% ${}^7\text{Li}$) mit einer selbsthergestellten [20] Vorratslösung von markiertem Metallierungsmittel (aus 90% ${}^6\text{Li}$ -Metall) erzeugt. Chemische Verschiebungen und (${}^1\text{H}$, ^{13}C)- sowie (${}^7\text{Li}$, ^{13}C)-Kopplungskonstanten siehe Tabellen 1 und 2; die (${}^6\text{Li}$, ^{13}C)-Kopplung in Dibrommethyllithium beträgt 16,6 Hz.

einigen Spektren trat beim Abkühlen - unter Verlust der vom ${}^7\text{Li}$ herrührenden Multiplizität - ein scharfes Triplet aus dem breiten Signal hervor (s. Fig. 1). Dieses rührt vom ${}^6\text{Li}$ (natürliche Häufigkeit 7,4%, Kernspin 1) her, was durch gezielte Erzeugung und Vermessung von ${}^6\text{LiCHBr}_2$ bewiesen wurde (s. Fig. 2). Diese Befunde zeigen, dass: (a) die (${}^6\text{Li}$, ^{13}C)- und (${}^7\text{Li}$, ^{13}C)-Einheiten langsam austauschen; (b) dass die zum Verwaschen der (Li, C)-Kopplung führenden dynamischen Prozesse bei den beiden Li-Isotopen bei verschiedenen Temperaturen wirksam werden; (c) dass die (${}^7\text{Li}$, ^{13}C)- und die (${}^6\text{Li}$, ^{13}C)-Kopplungen sich wie 2,64:1 verhalten²⁾ und (d) dass die ${}^6\text{Li}$ -Markierung zu ^{13}C -NMR.-Signalen viel geringerer

2) Das Verhältnis der Kopplungen $J({}^7\text{Li}, {}^{13}\text{C})$ und $J({}^6\text{Li}, {}^{13}\text{C})$ entspricht dem der gyromagnetischen Verhältnisse γ ; $\gamma({}^7\text{Li}) = 10,396 \cdot 10^{-7} \text{ rad T}^{-1} \text{ S}^{-1}$, $\gamma({}^6\text{Li}) = 3,9366 \cdot 10^{-7} \text{ rad T}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [10], demnach ist $J({}^7\text{Li}, {}^{13}\text{C}) = 2,641 \cdot J({}^6\text{Li}, {}^{13}\text{C})$.

Linienbreite führt³⁾ und damit wohl Methode der Wahl [6] zum Studium von Organolithiumverbindungen werden wird.

Das vielleicht wichtigste Ergebnis der Vermessung vieler Carbenoide geht aus *Tabelle 2* hervor: die (¹³C(sp³), ¹³C)-, die (¹³C(sp²), ¹³C)- und die (¹H, ¹³C)-Kopplung mit den an das Carbenoid-Zentrum gebundenen H- und C-Atomen ist um bis zu 80 Hz (¹J(C, H) oder bis zu 1/4 (¹J(C, C)) des Wertes abgesunken, den man für nicht lithiierte Analoga findet⁴⁾.

Da die Annahme von Proportionalität zwischen Kopplungskonstante und *s*-Charakter der zugehörigen Bindung auch in der Kernresonanzspektroskopie von Carbokation- [11], Carben- [12] und Carbanion-Derivaten [13] erfolgreich ist, darf man schliessen, dass die Bindung zum Carbenoid-C-Atom hohen *p*-Charakter hat. Dies ist nicht mit einer (R, C(sp²))-Bindung wie in **5** [1] vereinbar, auch die in **6** angedeutete Bindung des weniger elektronegativen R(=H, C) mit dem *p*-Orbital eines C-Atomes [2] erscheint nicht vorteilhaft. Vielleicht liegen - extrem formuliert -

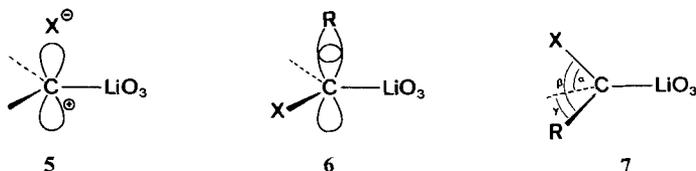
*Tabelle 2. C, H- und C, C-Kopplungskonstanten in Hz am carbenoiden C-Atom von Methan-, Äthan- und Äthylen-*a*-halogenlithiumverbindungen. Angaben über die Erzeugung der Carbenoide und über die Messtechnik finden sich in Tabelle 1. Zum Vergleich sind einige Kopplungen in nicht lithiierten Verbindungen mit angegeben.*

| | | | |
|---|--|---|--|
| ¹ J(¹ H, ¹³ C) | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Li} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$ |
| | Cl 110 Br 102 I 95 | 178 [19] - 173 | 209 [19] 206 [19] - |
| | | | |
| ¹ J(¹³ C, ¹³ C) | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Li} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}^2 \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Br} \end{array}$ |
| | 8 | 37 | 38 |
| ¹ J(¹ H, ¹³ C) | 127 | C(2) 131 C(1) 180 | 132 |
| ¹ J(¹³ C, ¹³ C) | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Li} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ |
| | 37 | - ^{a)} | - |
| ¹ J(¹ H, ¹³ C) | 191 | 199 | 201 [18] |

^{a)} ¹J(C(sp²)C(sp²)) liegt bei ca. 70 Hz [21].

³⁾ Einfluss des Quadrupolmomentes auf die transversale Relaxation = Quadrupolverbreiterung der Resonanzlinien. Quadrupolmoment von ⁷Li = -4,5 · 10⁻³⁰ m², von ⁶Li = -8 · 10⁻³² m² [9].

⁴⁾ Diese verkleinerten Kopplungen werden in geringerem Masse auch am lithiierten C-Atom einfacher Alkyl- und Aryllithiumverbindungen beobachtet [6] [10].



O = Sauerstoffatom einer
Lösungsmittelmolekel

die Carbenoid-C-Atome unhybridisiert⁵⁾ vor und binden das Lithium mit dem 2s-, die anderen drei elektronegativeren Liganden mit 2 p-Orbitalen, was letztlich zu einer Geometrie 7, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, führen würde⁶⁾, einem «verzerrten», mehr oder weniger konventionellen Tetraeder. Derartige Vorstellungen müssen als spekulativ bezeichnet werden, solange es keine Plausibilitätserklärung für die Effekte⁷⁾ auf Verschiebungen und (C, H)-Kopplungskonstanten sowie für die aus Mikrowellenspektroskopie bekannten Geometrieänderungen in der Reihe $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, $n=4$ bis 1 und $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, also der nicht metallierten Halogenmethane selbst, gibt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen & K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* 91, 844 (1979); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 18, 784 (1979).
- [2] H. Siegel, K. Hiltbrunner & D. Seebach, *Angew. Chem.* 91, 845 (1979); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 18, 785 (1979).
- [3] T. Clark & P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 833; *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7747 (1979); *Tetrahedron Lett.* 1979, 4963; *ibid.* 1980, 743 und dort zitierte frühere Arbeiten dieser Gruppe.
- [4] T. Clark, J. Chandrasekhar & P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.* 1980, im Druck.
- [5] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 160, 1 (1978); R. P. Zerger & G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 44 und *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6048 (1974).
- [6] G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su & M. J. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3345 (1980); T. Spoomaker & M. J. A. de Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 99, 194 (1980), und dort zitierte frühere Arbeiten dieser Gruppen.
- [7] R. Amstutz, J. D. Dunitz & D. Seebach, bisher unveröffentlichte Versuche ETH Zürich.
- [8] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer & J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* 92, 59 (1980); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 19, 53 (1980).
- [9] R. K. Harris & B. E. Mann, 'NMR and the Periodic Table', Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- 5) In [14] schreibt Ahlrichs a) frei nach Pauling: «Bei nicht identischen Liganden besteht ein Trend von maximaler Hybridisierung zum nicht hybridisierten Fall, der umso grösser ist, je grösser die Differenz zwischen den Elektronegativitäten (ΔEN) der Liganden ist» - und b) frei nach Gillespie: «Der Raumbedarf eines Valenzelektronenpaares (VEP) sinkt mit steigender Elektronegativität des Liganden; er ist maximal für freie VEP».
- 6) Im Dreiring sollten 90° -Winkel die Ringspannung vermindern; bei α -Halogenvinylithiumverbindungen sollte der C-C-Li-Winkel grösser, der C-C-X-Winkel kleiner als 120° werden (vgl. [12a]).
- 7) Siehe die Daten in den Tabellen 1 und 2 und in den dort zitierten Arbeiten.

- [10] *R. Waak, M.A. Doran, E.B. Backer & G.A. Olah*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1272 (1966) und dort zitierte Literatur.
- [11] *G.A. Olah, Y.K. Mo & Y. Halpern*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5801 (1969); *A.M. White & G.A. Olah*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3551 (1972); *G.A. Olah, G. Liang, D.B. Ledlie & M.G. Costopoulos*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4196 (1977).
- [12] a) *L.J. Guggenberger & R.R. Schrock*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6578 (1975); *R.R. Schrock*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 98 (1979); b) *E.O. Fischer*, *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974) und die hier zitierte Literatur.
- [13] *K.A.O. Starzewski & H.T. Dieck*, *Phosphorus* **6**, 177 (1976); *G. Barbarella, P. Dembeck & A. Garbesi*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2109 und die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- [14] *R. Ahlrichs*, *Chemie in unserer Zeit* **14**, 18 (1980).
- [15] *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972).
- [16] *W.M. Litchman & D.M. Grant*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1400 (1968).
- [17] *Pretsch, Clerc, Seibl & Simon*, *Tabellen zur Strukturaufklärung org. Verbindungen*, Springer Verlag, 1976.
- [18] *G. Miyajima & K. Takahashi*, *J. Phys. Chem.* **75**, 331 (1971).
- [19] *N. Müller & D.E. Pritchard*, *J. Chem. Phys.* **31**, 768 und 1471 (1959).
- [20] *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, IV. Auflage **31/1**, S. 136.
- [21] *G.L. Nelson, G.C. Levy & J.D. Cargioli*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3089 (1972).