

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE VI*. ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN (METHOXYMETHYLCARBEN)CARBONYL-KOMPLEXEN DES CHROM(0) UND WOLFRAM(0)

E. MOSER UND E. O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 31. Januar 1968)

SUMMARY

Complexed methoxycarbene can exist as *cis,trans* isomers that are caused by the arrangement of substituents at the central C–O bond. ¹H NMR spectroscopic investigations lead to the conclusion that one isomer predominates in solution between about -50° and $+120^{\circ}$. The (methoxymethylcarbene)(triphenylphosphine)-tetracarbonyl complexes of chromium and tungsten seem to prefer the *cis*-form, which has also been found by X-ray crystallography to be the isomer in (methoxymethylcarbene)(triphenylphosphine)tetracarbonylchromium in the crystalline state. However, the *trans*-form is favored in the (methoxymethylcarbene)pentacarbonyl compounds of chromium and tungsten. They correspond to (methoxyphenylcarbene)-pentacarbonylchromium, the structure of which has also been established by X-ray crystallography. A "homoallylic coupling" of the methyl groups in the pentacarbonyls gives evidence of a double bond character of the central C–O bond. It is likely that this double bond character is larger than in methyl acetate, in which no comparable coupling is observed.

ZUSAMMENFASSUNG

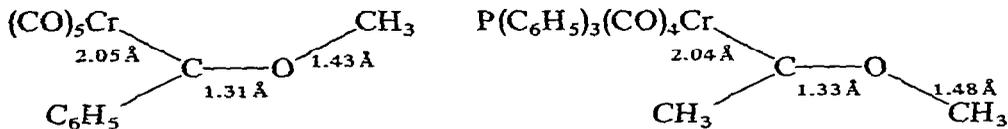
Für die Anordnung von Substituenten an der zentralen C–O-Bindung in komplexgebundenen Methoxycarbene besteht die Möglichkeit der *cis,trans*-Isomerie. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß zwischen etwa -50° und $+120^{\circ}$ vorzugsweise ein Isomeres vorliegt. Die (Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonyl-Komplexe des Chroms und Wolframs scheinen die *cis*-Form zu bevorzugen, die auch mittels der Röntgenstrukturanalyse beim (Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonylchrom im kristallisierten Zustand festgestellt worden ist. Hingegen ist in den (Methoxymethylcarben)pentacarbonyl-Verbindungen des Chroms und Wolframs die *trans*-Form begünstigt, die der Struktur des röntgenographisch untersuchten kristallinen (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchroms entspricht. Eine "Homoallylkopplung" der Methylgruppen in den Pentacarbonylen macht einen Doppelbindungscharakter

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

der zentralen C–O-Bindung wahrscheinlich, der wohl größer ist als in Essigsäuremethylester, bei dem eine derartige Kopplung nicht beobachtet wird.

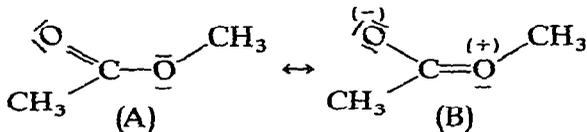
EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Mit der Darstellung des ersten Übergangsmetallcarbenkomplexes, des (Methoxymethylcarben)pentacarbonylwolfram(0)², erhob sich die Frage nach der Bindung des Carbens an das Metall. Eine Grundlage für weitere Diskussion schuf die Röntgenstrukturanalyse von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0)³ und (Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonylchrom(0)⁴.



Der Abstand des Carbenkohlenstoffs vom Metall ist in beiden Komplexen beträchtlich größer als die Metall–Carbonylkohlenstoff-Abstände von durchschnittlich 1.86 Å und legt damit die Annahme einer Carben → Metall-Einfachbindung mit geringer Rückbindung nahe⁵.

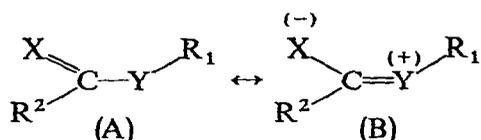
Die beiden verschiedenen C–O-Abstände der C–O–CH₃-Gruppierung des ebenen Carbenrestes fordern einen Vergleich mit Carbonsäureestern heraus⁵; so beträgt etwa der H₃C–O-Abstand in Essigsäuremethylester 1.46 Å, die Entfernung des gleichen Sauerstoffatoms vom Carbonylkohlenstoff jedoch nur 1.36 Å⁶. Eine Erklärung für die Verschiedenheit der beiden "formalen" Einfachbindungen ergibt sich aus der Beteiligung der Resonanzformeln (A) und (B)⁷.



Die Übertragung dieser Bindungsvorstellung auf die Carben-Komplexe kann auch deren gefundene Abstände deuten. Eine Rückgabe von Elektronen des Metalls scheint zur Auffüllung des Elektronensextetts am Carbenkohlenstoff nur wenig beizutragen. Werden jedoch freie Elektronenpaare des Sauerstoffs zur Deckung des Elektronenmangels herangezogen⁵, so entspricht die Elektronenverteilung im wesentlichen dem Resonanzformeltyp (B), wenn man $[\bar{O}^{(-)}]$ durch den $M(CO)_5$ - bzw. $M(CO)_4PR_3$ -Rest ersetzt denkt. Der Vergleich der Methoxycarben-Komplexe mit Carbonsäureestern bietet sich auch deshalb an, weil ihre Darstellung aus einem Lithiumsalz über die durch Ansäuern entstehenden, instabilen Hydroxycarben-Komplexe mittels Diazomethan⁵ der von Methylestern entspricht. Die Umsetzung der Methoxycarben-Komplexe mit Aminen, die zu Aminocarben-Komplexen führt^{8–10}, die mit Carbonsäureamiden verglichen werden können^{8,11}, fügt sich ebenfalls gut in dieses Konzept ein.

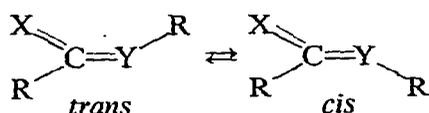
Wir möchten jedoch die Methoxycarben-Komplexe nicht nur mit Carbonsäureestern in Beziehung bringen, sondern beide Verbindungsklassen als Bestand-

teile einer großen Gruppe von Verbindungen auffassen, die durch die beiden Resonanzformeln (A) und (B) charakterisiert werden kann.



In dieses Schema passen, um nur einige Beispiele zu nennen, außer den schon erwähnten Estern ($\text{X}=\text{Y}=\text{O}$), Enoläthern ($\text{X}=\text{CR}_2$, $\text{Y}=\text{O}$), Thio- ($\text{X}=\text{S}$, $\text{Y}=\text{O}$) und Imidsäureester ($\text{X}=\text{NH}$, $\text{Y}=\text{O}$), aber auch (Phenylmercaptomethylcarben)pentacarbonylchrom ($\text{X}=(\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{Y}=\text{S}$, $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$)⁹.

Besitzt die C-Y-Bindung Doppelbindungscharakter, so können *cis,trans*-Isomere auftreten, die durch eine Rotationsbarriere mit einer Aktivierungsenergie von mindestens 5 kcal/Mol getrennt sind.



Zur Untersuchung derartiger Rotationsbarrieren und Isomerieerscheinungen ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie besonders geeignet^{12,13}.

Eigene Versuche, mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie in Essigsäuremethylester zwei Isomere festzustellen, haben keinen Erfolg gehabt. Sie bestätigen die beschriebene Temperaturunabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von Carbonsäureestern¹⁴.

Die aus IR-spektroskopischen Untersuchungen an Carbonsäureestern gewonnenen Aussagen sind widersprüchlich, da einige Autoren^{15,16} keine Anzeichen für das Vorhandensein zweier Isomere gefunden haben, während andere in Methylacetat und -formiat die Höhen der Rotationsbarrieren zu 15.9 bzw. 13.1 kcal/Mol bestimmt haben¹⁷, die in der Größenordnung mit den für die *cis,trans*-Isomerisierung von Ameisensäure erhaltenen Werten von 17 (aus der Mikrowellenspektroskopie)¹⁸ bzw. 11 kcal/Mol (aus der IR-Spektroskopie)¹⁹ übereinstimmen. Untersuchungen der Relaxation von Ultraschall in Carbonsäureestern haben das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren im Gleichgewicht wahrscheinlich gemacht²⁰⁻²². Messungen des Dipolmomentes ließen sich hingegen nur mit dem vorzugsweisen Auftreten des *trans*-Isomeren in Einklang bringen^{23,24}. Die Elektronenbeugung an Ameisensäure- und Essigsäuremethylester⁶ hat, ebenso wie das Mikrowellenspektrum von Ameisensäuremethylester²⁵, die Bevorzugung der *trans*-Form bestätigt, wobei die Möglichkeit des Vorliegens geringer Mengen des *cis*-Isomeren im Gleichgewicht offenblieb. Alle Autoren sind sich einig, daß in Carbonsäureestern die *trans*-Form energetisch begünstigt ist.

Obleich bei Enoläthern Ergebnisse der IR-Spektroskopie²⁶ und der Ultraschallrelaxationsmethode^{27,28} mit dem Auftreten von *cis,trans*-Isomeren interpretiert worden sind, mißlang bisher der NMR-spektroskopische Nachweis²⁹ dafür. Das Mikrowellenspektrum von Methylvinyläther ließ sich mit dem Überwiegen des der *trans*-Form entsprechenden Isomeren vereinbaren³⁰.

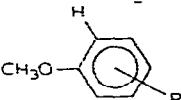
tischen Lösungsmitteln stärkere Verbreiterung auftritt als etwa in Chloroform—und vom Metall ab; bei der Wolframverbindung ist der Effekt weniger ausgeprägt als beim Chromkomplex zu beobachten. In keinem Falle treten zusätzliche Signale auf, noch erleiden die vorhandenen eine wesentliche Veränderung ihrer chemischen Verschiebung. Dieser Befund kann sowohl mit dem Vorliegen nur eines einzigen Isomeren, als auch mit einer raschen Rotation um die zentrale C—O-Bindung gedeutet werden.

Eine befriedigende Erklärung für das Phänomen der Verbreiterung und nachfolgenden Verschärfung nur eines Signals beim Abkühlen steht vorerst noch aus. An Essigsäuremethylester konnte von uns die Erscheinung weder in reinem Zustand noch in Chloroform- oder Benzollösung beobachtet werden.

Bei Raumtemperatur aufgenommene Spektren höchster Auflösung lassen eine Kopplung der Methylgruppen untereinander erkennen (Tabelle 2). Die Auf-

TABELLE 2

¹H—¹H-KOPPLUNGSKONSTANTEN

Verbindung	$J(\text{H-C-O-C-H})$ (Hz)	$J(\text{H-C-O-C-C-H})$ (Hz)	Ref.
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$		0.4 ± 0.1	^a
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$		0.4 ± 0.1	^a
CH_3OCH_3	< 0.3		33, 34
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$		< 0.3*	^a , 14
HCOOCHR_2	~ 1		19, 35, 36, 37
		~ 0.3	38

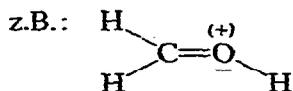
^a Diese Arbeit.

spaltung der Methylsignale in Quartetts ist allerdings nur am Signal der CCH₃-Gruppe gut zu beobachten; das Quartett der OCH₃-Gruppe ist beim Wolfram gerade noch, beim Chrom überhaupt nicht zu sehen, da die erwähnte Verbreiterung hinderlich ist. Das bedeutet, daß zur Deutung der Signalverbreiterung nur ein Mechanismus in Frage kommt, der die Spin-Spin-Wechselwirkung der beiden Methylgruppen nicht stört.

Die Größe der Kopplung über fünf "formale" Einfachbindungen in den komplexgebundenen Methoxycarbenen ist erstaunlich, wenn man die Vergleichswerte in Tabelle 2 betrachtet. Kopplungen von Protonen, die symmetrisch durch eine Doppel- und vier Einfachbindungen getrennt sind, werden bei Kohlenwasserstoffen als Homoallylkopplungen bezeichnet³³. *Trans*-Homoallylkopplungen sind im allgemeinen größer als die entsprechenden *cis*-Kopplungen^{33,39}. Falls diese Beobachtung auch auf C—O-Bindungen mit Doppelbindungscharakter übertragen werden darf, so böte sich eine Möglichkeit, *cis*- und *trans*-Form komplexgebundener Methoxymethylcarbene zu unterscheiden. Die bei der Protonierung von Carbonsäuren⁴⁰⁻⁴²,

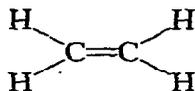
* Anmerkung bei der Korrektur. Die in Essigsäuremethylester und anderen Carbonsäureestern jüngst gemessenen Kopplungskonstanten $J(\text{H-C-O-C-C-H})$ von ca. 0.2 Hz beeinflussen wegen ihrer geringen Größe unser Ergebnis nicht (K. HAYAMIZU UND O. YAMAMOTO, *J. Mol. Spectrosc.*, 22 (1967) 119).

Aldehyden^{41,43} und Ketonen⁴⁴, sowie die in primären Alkoxy-carboniumionen⁴⁵ an der C-O-Bindung auftretenden *cis,trans*-Isomerieerscheinungen konnten mittels der an ungesättigten Kohlenwasserstoffen gewonnenen Regeln über die Größe von *cis,trans*-Kopplungskonstanten vicinaler⁴⁶ und allylischer^{33,39} Kopplungen zufriedenstellend gedeutet werden.



$$J(\text{H-H, trans}) = 21.1 \text{ Hz}^{42}$$

$$J(\text{H-H, cis}) = 8.7 \text{ Hz}^{42}$$



$$J(\text{H-H, trans}) = 18.8\text{--}19.1 \text{ Hz}^{47}$$

$$J(\text{H-H, cis}) = 11.4\text{--}11.5 \text{ Hz}^{47}$$

Der Homoallylkopplung vergleichbare Kopplungen in offenkettigen, sauerstoffhaltigen Verbindungen scheinen jedoch bisher nicht beobachtet worden zu sein.

(Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonyl-Komplexe

¹H-NMR-Übersichtsspektren der (Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonyl-Verbindungen des Chrom(0) und Wolfram(0) zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Pentacarbonyl-Derivaten bei Raumtemperatur noch keine Verbreiterung des Methoxysignals, wohl aber eine am CCH₃-Signal (τ -Werte siehe Tabelle 1), die beim analogen (Methoxymethylcarben)(triphenylarsin)tetracarbonylwolfram³² nicht beobachtet wird*. Es gelang uns, in bei Raumtemperatur in Chloroform und Chlorbenzol aufgenommenen Spektren höchster Auflösung das CCH₃-Signal als Dublett zu identifizieren. Diese Aufspaltung kann einer Kopplung mit dem ³¹P-Kern des Phosphins zugeschrieben werden (Tabelle 3).

TABELLE 3

¹H-³¹P-KOPPLUNGSKONSTANTEN

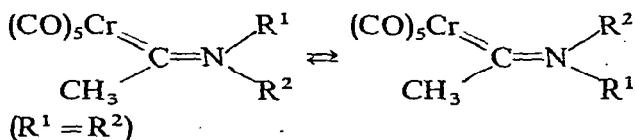
Komplexe	$J(\text{P-X-C-C-H})$	
	X	(Hz)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	Cr	0.7 ± 0.1
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	W	0.8 ± 0.1

Eine weitere Spin-Spin-Wechselwirkung ließ sich nicht finden. Die Halbwertsbreiten der OCH₃-Signale und der Komponenten der CCH₃-Dubletts lassen zwar noch eine schwache Kopplung der Methylgruppen untereinander vermuten, doch wird diese nicht mehr aufgelöst. Aus der an Homoallylkopplungen gewonnenen Erfahrung $J_{\text{trans}} > J_{\text{cis}}$ möchten wir nun die in den (Methoxymethylcarben)pentacarbonyl-Komplexen beobachtete Kopplung mit der Bevorzugung einer *trans*-Form deuten, wie sie im kristallinen (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom gefunden worden ist. Das Fehlen der Spin-Spin-Kopplung in den (Methoxymethylcarben)-(triphenylphosphin)tetracarbonyl-Verbindungen andererseits ist unseres Erachtens nur mit der Annahme vereinbar, daß auch in Lösung die *cis*-Form beibehalten wird, wie sie die Röntgenstrukturanalyse für den Chromkomplex im festen Zustand nachgewiesen hat.

* Für Einsichtnahme in die Übersichtsspektren sei Herrn Dr. R. Aumann gedankt.

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tetracarbonyl-Komplexe bei verschiedenen Temperaturen brachte ansonsten im wesentlichen dasselbe Ergebnis wie bei den Pentacarbonylen. Doch tritt die Verbreiterung des OCH_3 -Signales hier erst weit unterhalb 0° auf. In Chlorbenzol (Schmp. -45°) konnte daher nur die Verbreiterung, nicht aber die bei noch tieferen Temperaturen zu erwartende Verschärfung beobachtet werden. Die Wolframverbindung zeigte erst in Chloroform beim Abkühlen bis auf -60° Verbreiterung und Verschärfung. Bei der Chromverbindung, die sich in Chloroform leicht zersetzt, war die Verbreiterung in Methylenchlorid ab etwa -40° zu erkennen. Der Wolframkomplex wurde in Chlorbenzol bis $+115^\circ$ vermessen; das Spektrum zeigte dabei keine Veränderung. Wiederum konnten in keinem Fall zusätzliche Absorptionen oder wesentliche Veränderungen der chemischen Verschiebungen festgestellt werden, so daß auch hier aus der Temperaturabhängigkeit allein nicht zwischen rascher Rotation und dem Vorliegen eines einzigen Isomeren entschieden werden kann.

Bei rascher Rotation wäre jedoch durch verschiedene Besetzung der Rotationszustände in Abhängigkeit von der Temperatur eine Änderung der chemischen Verschiebung zu erwarten. Es erscheint aber wenig wahrscheinlich, daß die Rotationsbarriere so klein und der Energieunterschied so gering ist, daß die Population der beiden Isomeren im untersuchten Temperaturbereich nicht beeinflußt wird. Gegen eine rasche Rotation spricht noch dazu neben der in den Pentacarbonyl-Verbindungen beobachteten "Homoallylkopplung" die Tatsache, daß wir in (Aminomethylcarben)-pentacarbonylchrom-Komplexen eine hohe Barriere der Rotation um die zentrale C-N-Bindung feststellen konnten¹¹.



Es wäre auch denkbar, daß beide Isomere identische chemische Verschiebungen besitzen. Dagegen läßt sich einmal anführen, daß in den erwähnten Carbonium- und Oxoniumionen *cis*- und *trans*-Isomere eindeutig verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen, zum anderen steht der Befund entgegen, daß gleiche Substituenten am Stickstoff der komplexgebundenen Aminocarbone bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in Resonanz treten¹¹. Wir nehmen daher an, daß auch in Lösung jeweils nur ein Isomeres bevorzugt wird; ist überhaupt ein zweites Isomeres vorhanden, so dürfte seine Konzentration unter der Nachweisgrenze liegen.

Das Auftreten nur je eines Isomeren kann sowohl durch einen großen Energieunterschied der beiden Formen, als auch durch eine sehr hohe, von einem Doppelbindungsanteil verursachte Rotationsbarriere der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung bedingt sein. Das Vorliegen eines Doppelbindungsanteils würde eine Deutung bieten für die bei der *trans*-Form beobachtete "Homoallylkopplung". In gesättigten, offenkettigen Kohlenwasserstoffen nimmt die Kopplung pro Bindung etwa um den Faktor 10 ab⁴⁸. Um die Größe der weitreichenden Homoallylkopplung zu erklären, war es nötig, neben der Wechselwirkung durch das σ -Elektronengerüst auch eine mittels der π -Elektronen anzunehmen^{48,49}. In diesem Zusammenhang ist auch das Konzept der Hyperkonjugation, das ja σ - π -Wechselwirkungen beschreiben soll, herangezogen worden^{50,51}. So wurde etwa die der Homoallylkopplung ver-

gleichbare Kopplung der Methylgruppen in *N,N*-Dimethylacetamid über die zentrale C–N-Bindung einer Hyperkonjugation zugeschrieben⁵². Die "Homoallylkopplung" in einigen Schiffischen Basen ist sogar als Maß für den π -Charakter der zentralen C–N-Doppelbindung vorgeschlagen worden^{33,53}. Wendet man dieses Konzept auf die Methoxymethylcarben-Komplexe an, so scheint der Doppelbindungscharakter der zentralen C–O-Bindung größer zu sein als in Essigsäuremethylester, der zwar auch vorzugsweise in einer Form auftritt, aber doch keine "Homoallylkopplung" zeigt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Verbindungen wurden in 20%igen Lösungen untersucht. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung mit Stickstoff gesättigt. Zur Aufnahme der Spektren diente ein A 60 Spektrometer der Firma Varian mit einem V-6057 System zur Messung bei verschiedenen Temperaturen. Vor und nach jeder Messung wurde die Temperatur mittels Methanol bzw. Äthylenglykol als Eichsubstanzen kontrolliert.

(Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) wurde durch Addition von Lithiummethyl an Chromhexacarbonyl und nachfolgende Methylierung mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erhalten⁵⁴. (Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonylchrom(0) wurde in entsprechender Weise aus (Triphenylphosphin)pentacarbonylchrom dargestellt³². Letzteres ist durch Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit Triphenylphosphin zugänglich⁵⁵. Dankenswerter Weise wurde (Methoxymethylcarben)pentacarbonylwolfram(0) von Herrn V. Kiener, (Methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)tetracarbonylwolfram(0) von Herrn Dr. R. Aumann zur Verfügung gestellt.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, den Herren Dr. G. E. HERBERICH, Dr. C. G. KREITER und Dr. K. E. SCHWARZHANS für wertvolle Diskussionen.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND R. AUMANN, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 963.
- 2 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645.
- 3 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1142.
- 4 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Chem. Commun.*, (1966) 814.
- 5 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 6 J. M. O'GORMAN, W. SHAND, JR. UND V. SCHOMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4222.
- 7 L. PAULING UND J. SHERMAN, *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 606.
- 8 U. KLABUNDE, *Dissertation Northwestern University, Evanston, Ill.*, (1967).
- 9 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 10 J. A. CONNOR UND E. O. FISCHER, *Chem. Commun.*, (1967) 1024.
- 11 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 615.
- 12 J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959, S. 366.
- 13 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. I, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965, S. 481.

- 14 D. G. DE KOWALEWSKI UND V. J. KOWALEWSKI, *Mol. Phys.*, 8 (1962) 93.
- 15 J. K. WILMSHURST, *J. Mol. Spectrosc.*, 1 (1957) 201.
- 16 N. L. OWEN UND N. SHEPPARD, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 264.
- 17 T. MIYAZAWA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 34 (1961) 691.
- 18 R. G. LERNER, B. P. DAILEY UND J. P. FRIEND, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 680.
- 19 T. MIYAZAWA UND K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1076.
- 20 J. KARPOVICH, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 1767.
- 21 D. TABUCHI, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 1014.
- 22 D. N. HALL UND J. LAMB, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 784.
- 23 R. J. B. MARSDEN UND L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, (1936) 1383.
- 24 S. MIZUSHIMA UND M. KUBO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 13 (1938) 174.
- 25 R. F. CURL, JR., *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1529.
- 26 M. L. BREY UND P. TARRANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6533.
- 27 M. S. DE GROOT UND J. LAMB, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 242 (1957) 36.
- 28 J. LAMB, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 135.
- 29 J. FEENEY, A. LEDWITH UND L. H. SUTCLIFFE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2021.
- 30 P. CAHILL, L. P. GOLD UND N. L. OWENS, U. S. Dept. Comm., Office Tech. Serv., AD 619 912 (1965) zitiert in R. E. PENN UND R. F. CURL, JR., *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 235.
- 31 B. G. RAMSEY UND R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3058.
- 32 R. AUMANN, *Dissertation Technische Hochschule München* 1967.
- 33 S. STERNHELL, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14 (1964) 15.
- 34 D. GAGNAIRE, E. PAYO-SUBIZA UND A. ROUSSEAU, in B. PESCE (Ed.), *Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, S. 165.
- 35 G. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1467.
- 36 J. G. POWLES UND J. H. STRANGE, *Disc. Faraday Soc.*, 34 (1962) 30.
- 37 S. K. BALASUBRAMANIAN, D. H. R. BARTON UND L. M. JACKMAN, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4816.
- 38 S. FORSEN, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1740.
- 39 Ref. 13, S. 176.
- 40 H. HOGEVEEN, A. F. BICKEL, C. W. HILBERS, E. L. MACKOR UND C. MAC LEAN, *Chem Commun.*, (1966) 898.
- 41 M. BROOKHART, G. C. LEVY UND S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1735.
- 42 G. A. OLAH UND A. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3591.
- 43 G. A. OLAH, D. H. O'BRIEN UND M. CALIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3582.
- 44 G. A. OLAH, M. CALIN UND D. H. O'BRIEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3586.
- 45 G. A. OLAH UND J. M. BOLLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2993.
- 46 A. A. BOTHNER-BY, in J. S. WAUGH (Ed.), *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 195.
- 47 P. CHANDRA UND P. T. NARASIMHAN, *Mol. Phys.*, 12 (1967) 523.
- 48 R. A. HOFFMAN, *Ark. Kemi*, 17 (1961) 1.
- 49 M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1842.
- 50 R. A. HOFFMAN, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 326.
- 51 A. D. COHEN UND N. SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 252 (1959) 488.
- 52 R. A. HOFFMAN UND S. GRONOWITZ, *Ark. Kemi*, 16 (1960/61) 471.
- 53 G. O. DUDEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 694.
- 54 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 900.
- 55 TH. A. MAGEE, C. N. MATTHEWS, T. S. WANG UND J. H. WOTIZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1961) 3200.