

KONFORMATION UND PHYSIKALISCHE DATEN VON ALKANEN UND CYCLANEN—IV

KONFORMATIONSENERGIE VON *ANTI-GAUCHE*-KONFORMEREN

G. MANN

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 6 June 1968; accepted in the UK for publication 17 June 1968)

Zusammenfassung—Die *cis-trans*-Isomerisierungsenthalpien und -entropien aller di- und trialkylsubstituierten Cyclohexane im Bereich C_8 und C_9 wurden durch Äquilibrierungsmessungen zwischen 250° und 390° bestimmt. Die Konformationenthalpie der Methylgruppe im 6-Ring ergibt sich daraus zu $-\Delta H_{Me}^\circ = -\Delta G_{Me}^\circ = 1.8 \pm 0.1$ kcal/Mol, die der Äthylgruppe lässt sich auf $-\Delta H_{Et}^\circ \sim 1.8$ kcal/Mol abschätzen. Der Enthalpieunterschied zwischen *anti-gauche*-Konformeren in verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde unter Benutzung von Brechungsindices und Dichten dieser Verbindungen bestimmt. Er beträgt 0.7 kcal/Mol. Die Wechselwirkungsenergie einer axialen Methylgruppe im Cyclohexanring ist folglich um ~ 0.4 kcal/Mol grösser als diejenige von zwei *gauche*-Anordnungen in verzweigten Alkanen.

Abstract—The enthalpies and entropies of *cis-trans*-isomerization of all di- and trialkylcyclohexanes in the range C_8 to C_9 were measured by equilibration at temperatures between 250° and 390°. Using these values the conformational enthalpy of the Me group in cyclohexane results in $-\Delta H_{Me}^\circ = -\Delta G_{Me}^\circ = 1.8 \pm 0.1$ kcal/mole. The adequate value of the Et group may be estimated as $-\Delta H_{Et}^\circ \sim 1.8$ kcal/mole. The change of enthalpy between *gauche-anti*-conformers of branched aliphatic hydrocarbons was determined using the refractive indices of these compounds. The amount is 0.7 kcal/mole. The energy of interaction of a axial Me group in cyclohexane therefore exceeds that of two *gauche*-arrangements in branched alkanes by ~ 0.4 kcal/mole.

DIE Berechnung der mittleren Zahl der *gauche*-Anordnungen im Alkan- bzw. Cyclanmolekül (Z_g)^{1,2} setzt die Kenntnis der Enthalpiedifferenz von *anti-gauche*-Konformeren voraus.

Die Differenz der Konformationenthalpie zwischen äquatorialen und axialen Substituenten am Cyclohexanring wird in der Literatur³ für die Methylgruppe zwischen 1.2 und 2.1 kcal/Mol, für die Äthylgruppe zwischen 1.6 und 2.3 kcal/Mol angegeben. Bei der Berechnung des Z_g -Wertes von Alkylcyclohexanen² wurde für Methyl- und Äthylgruppen der Wert $-\Delta H^\circ = 1.8$ kcal/Mol (20°, reine flüssige Phase) zugrunde gelegt.

Der Wert $-\Delta H_{Me}^\circ = -\Delta G_{Me}^\circ = 1.8$ kcal/Mole konnte durch eine Reihe von Isomerisierungsversuchen an *cis-trans*-isomeren Alkylcyclohexanen erhärtet werden.^{4,5} In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche *cis-trans*-isomeren Alkylcyclohexane im Bereich C_8 und C_9 bei Temperaturen von 250°, 300°, 350° und 390° über Palladium-Tierkohle bis zur Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichtes erhitzt. Die Analyse der Isomerengemische erfolgte durch mehrfache quantitative gaschromatographische Bestimmungen. Aus den Gleichgewichtskonstanten k wurden die ΔG -Werte berechnet (Tabelle 1).

Die Abhängigkeit der Freien-Enthalpie-Differenzen von der Temperatur wurde nach dem von Allinger und Coke beschriebenen Verfahren graphisch ausgewertet,

um die ΔH - und ΔS -Werte zu bestimmen.⁶ Aus den Steigungen lässt sich ΔH mit relativ grosser Genauigkeit ablesen, während ΔS (Ordinatenabschnitte) eine grössere Fehlerbreite besitzt.

Die Entropiedifferenzen zwischen den Isomeren (Tabelle 2) liegen in der theoretisch zu erwartenden Grössenordnung (1.4 cal/Mol. Grad für Isomere mit ee bzw. ea Anordnung der Substituenten). Zwischen *cis*- und *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan besteht ein deutlich kleinerer Entropieunterschied. Ursache dafür dürfte neben dem Anteil von 1a,2a-Konformeren im *trans*-Isomeren die Tatsache sein, dass in diesem Isomeren der Diederwinkel zwischen den beiden Methylgruppen etwas

TABELLE 1. FREIE-ENTHALPIE-DIFFERENZEN *cis-trans*-ISOMERER ALKYL-CYCLOHEXANE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR⁴

	k_{523}	ΔG_{523} (kcal/Mol)	k_{573}	ΔG_{573} (kcal/Mol)	k_{623}	ΔG_{623} (kcal/Mol)	k_{663}	ΔG_{663} (kcal/Mol)
12Mc6 c/t	0.287	1.29	0.325	1.28	0.362	1.26	0.395	1.22
13Mc6 c/t	2.97	-1.13	2.69	-1.12	2.36	-1.06	2.10	-0.98
14Mc6 c/t	0.333	1.14	0.367	1.14	0.422	1.07	0.462	1.02
1M2Äc6 c/t	0.426	0.89	0.473	0.85	0.538	0.74	0.596	0.68
1M3Äc6 c/t	2.71	-1.04	2.44	-1.01	2.15	-0.95	2.01	-0.92
1M4Äc6 c/t	0.366	1.04	0.405	1.03	0.465	0.95	0.502	0.91
123Mc6 cc + ct/tc	0.538	0.64	0.613	0.56	0.667	0.50	0.786	0.32
124Mc6 cc + ct/tc	1.85	-0.64	2.00	-0.79	1.87	-0.77	1.88	-0.83
124Mc6 cc + ct/tt	0.381	1.00	0.426	0.97	0.491	0.88	0.555	0.78
124Mc6 tc/tt	0.206	1.64	0.217	1.74	0.263	1.65	0.296	1.60
135Mc6 cc/ct	2.13	-0.78	1.78	-0.66	1.50	-0.50	1.38	-0.42

Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe nach J. R. Platt, *J. Phys. Chem.* **56**, 328 (1952).

TABELLE 2. EXPERIMENTELL BESTIMMTE ΔH - UND ΔS -WERTE FÜR *cis-trans*-ISOMERE ALKYL-CYCLOHEXANE

	ΔH_{593} (kcal/Mol)	ΔS_{593} (cal/Mol. Grad)
12Mc6 c/t	+1.6 ± 0.1	+0.5 ± 0.2
13Mc6 c/t	-1.9 ± 0.1	-1.4 ± 0.2
14Mc6 c/t	+1.8 ± 0.1	+1.2 ± 0.2
1M2Äc6 c/t	+1.8 ± 0.1	+1.6 ± 0.2
1M3Äc6 c/t	-1.7 ± 0.1	-1.2 ± 0.2
1M4Äc6 c/t	+1.8 ± 0.1	+1.2 ± 0.2
123Mc6 cc + ct/tc	+1.8 ± 0.2	+2.1 ± 0.3
124Mc6 cc + ct/tc	0.0 ± 0.2	+1.3 ± 0.3
124Mc6 cc + ct/tt	+1.8 ± 0.2	+1.5 ± 0.3
124Mc6 tc/tt	+1.9 ± 0.2	+0.3 ± 0.3
135Mc6 cc/ct	-2.0 ± 0.2	-2.4 ± 0.3

aufgeweitet ist, wodurch die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen verringert, und ihre Beweglichkeit erhöht wird. Bei den 1-Methyl-2-äthylcyclohexanen ist ein umgekehrter Effekt zu beobachten. In diesem Falle ist die Entropiedifferenz

grösser als $\Delta S = R \ln 2$. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in der *cis*-Verbindung drei energetisch etwa gleichwertige Staffelformationen einer einzelnen in der *trans*-Verbindung gegenüberstehen (Abb. 1).

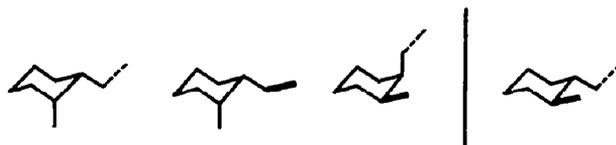


ABB. 1 Energiegünstigste Staffelformen der 1-Methyl-2-äthylcyclohexane.

Aus den Isomerisierungsenthalpien ergibt sich die Freie Konformationsenthalpie der Methylgruppe am Cyclohexanring zu

$$-\Delta G_{Me}^{\circ} = 1.8 \pm 0.1 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Wert bezieht sich auf die reine flüssige Phase und wird unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit (also mit $\Delta S_{Me}^{\circ} = 0$) erhalten. Der entsprechende Wert für die Äthylgruppe lässt sich aus Isomerisierungsversuchen nur abschätzen, da in den *e.a.*-Methyläthylcyclohexanen eine grössere Anzahl unterschiedlicher Staffelformen vorliegt, deren Verteilung nicht genügend genau bekannt ist, und ausserdem die $-\Delta G_{\Delta t}^{\circ}$ -Werte aus Entropiegründen ($\Delta S_{\Delta t}^{\circ} \neq 0$)⁷ nicht als temperaturunabhängig angesehen werden dürfen. Die beobachteten nur geringen Unterschiede zwischen den bei Dimethylcyclohexanen und den entsprechenden Methyläthylcyclohexanen erhaltenen Ergebnissen (Tabelle 1) rechtfertigen es jedoch, den $-\Delta H_{\Delta t}^{\circ}$ -Wert mit ~ 1.8 kcal/Mol anzunehmen.

Die Enthalpiedifferenz zwischen *anti-gauche*-Konformeren offenkettiger Kohlenwasserstoffe konnte bisher für verschiedene geradkettige Alkane auf Grund von theoretischen Berechnungen aus thermodynamischen Daten und Wechselwirkungsparametern, aus spektroskopischen Messungen (Temperaturabhängigkeit der Ramanspektren), aus der Elektronenbeugung und aus der optischen Molekülanisotropie annähernd bestimmt werden.⁸⁻²² Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte streuen jedoch erheblich und werden zwischen 0.5 und 1.2 kcal/Mol angegeben.

Im folgenden wird die Enthalpiedifferenz von *anti-gauche*-Konformeren für verzweigte Alkane im Bereich C_7 bis C_{11} aus der Gleichgewichtskonstanten k erhalten. k kann aus den Dichten und Brechungsindices isomerer Verbindungen unter Benutzung der Z_g -Gleichung¹ experimentell bestimmt werden. Für die Bestimmung von k sind dabei 3 Varianten möglich:

1. Es werden nacheinander die n_D^{20}/Z_g - (bzw. g_4^{20}/Z_g -) Funktionen für verschiedene definierte k -Werte (k_1, k_2, \dots, k_i) mit Hilfe der Daten von jeweils drei oder mehr gleichartig verzweigten Isomeren (A, B, C) bestimmt (Abb. 2). Aus den Steigungen lässt sich die wahre Gleichgewichtskonstante k_w finden, bei der Linearität erreicht wird. Es muss vorausgesetzt werden, dass alle *gauche*-Anordnungen gleiche Effekte hinsichtlich Dichte und Brechungsindex bewirken.

2. Es werden jeweils vier Isomere ausgewertet, von denen zwei (A, B) k -abhängige, die anderen beiden (D, E) k -unabhängige Z_g -Werte besitzen. Man bestimmt den k -Wert (k_w), bei dem Parallelität erreicht wird. Bei dieser Variante muss vorausgesetzt werden, dass auch *gauche*-Anordnungen in Isomeren mit unterschiedlicher

Verzweigungsart gleiche Δn - bzw. Δd -Effekte bewirken. Diese Annahme kann auf Grund der von zahlreichen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Daten^{2,3} als erfüllt angesehen werden. Sie lässt sich jedoch auch durch Variante 3 eliminieren.

3. Drei Isomere gleicher Verzweigungsart werden so gewählt, dass die Z_g -Werte von zweien (D, E) k -unabhängig, vom dritten (F) k -abhängig sind.

Es ist in jedem Fall erforderlich, solche Isomerengruppen auszuwählen, bei denen die Änderung von k möglichst grosse Steigungsunterschiede (vgl. Abb. 2) zur Folge hat und die Fehlergrenze für jeden einzelnen Fall zu berechnen.

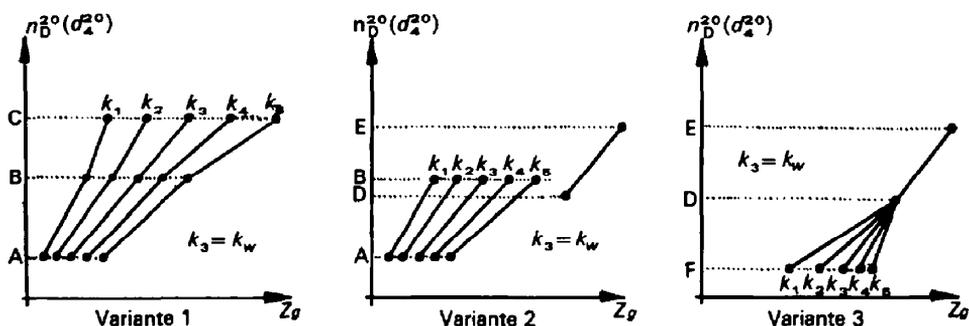


ABB. 2 Bestimmung von k_w aus Brechungsindizes und Dichten nach Variante 1 bis 3 (schematisch).

Für die Bestimmungen wurden 39 sehr exakt vermessene aliphatische Kohlenwasserstoffe benutzt, deren physikalische Daten von verschiedenen unabhängigen Autoren bestätigt worden sind.

In Tabelle 3 ist die Abhängigkeit der Z_g -Werte von k für 5 Heptane zusammengestellt.

Die Bestimmung von k_w sei am Beispiel der isomeren Heptane 2M-6, 3Ä-5, 22M-5 und 33M-5 veranschaulicht (Variante 2):

$$\Delta n \text{ beträgt für 2M-6 und 3Ä-5: } 0.00855 \pm 0.00005$$

$$\Delta n \text{ beträgt für 22M-5 und 33M-5: } 0.00880 \pm 0.00005$$

Trägt man für beide Isomerenpaare $\Delta n/\Delta Z_g$ gegen k auf, so erhält man mit dem Schnittpunkt den Wert für k_w . Analog wird bei der Bestimmung der Fehlergrenze verfahren (Abb. 3).

Für Octane wurde als experimentelle Unsicherheit der verwendeten Δn -Werte ± 0.0001 , bei den Δd -Werten ± 0.0002 angenommen. Von den Nonanen aufwärts wird der Fehler infolge geringeren Reinheitsgrades der verwendeten Substanzen und des Vorliegens von weniger unabhängigen Daten grösser. Die Vielfalt der Isomeren bietet allerdings mehr Möglichkeiten der Bestimmung von k , so dass die erhaltenen Mittelwerte zuverlässiger werden.

Nach dieser Methode wurde die Gleichgewichtskonstante k_w für anti-gauche-Konformere verzweigter Alkane in 78 Einzelbestimmungen nach Variante 1 bis 3 (Variante 3 ist erst von den Octanen an anwendbar) ermittelt. Davon waren 22 Bestimmungen voneinander völlig unabhängig, da ihnen in jedem Falle die Daten unterschiedlicher Isomerengruppen zugrunde liegen (Tabelle 4).

TABELLE 3. Z_g -WERTE FÜR VERSCHIEDENE GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN k BEI HEPTANEN

Verbindung	$k = 2$	$k = 3$	$k = 3.3$	$k = 4$	$k = 5$	$k = 6$
2M-6	1.846	1.675	1.636	1.563	1.483	1.424
3M-6	2.642	2.500	2.470	2.411	2.349	2.302
3Ä-5	3.692	3.600	3.577	3.529	3.474	3.428
22M-5	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
33M-5	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000

Eine kritische Auswertung der Fehlergrenze zeigt, dass die Gleichgewichtskonstante mit

$$k_{anti-gauche} = 3.3 \pm 0.5$$

angegeben werden kann. Eine Änderung von k mit der C-Zahl ist nicht zu beobachten. Daraus ergibt sich für die Enthalpie-Differenz von *anti-gauche*-Konformeren verzweigter Alkane mit $\Delta S = 0$

$$\Delta H = 700 \pm 100 \text{ cal/Mol.}$$

Vergleicht man diesen aus Brechungsindices und Dichten erhaltenen Wert für den Energieunterschied von *anti-gauche*-Konformeren im Bereich C_7 bis C_{11} mit den aus Verbrennungswärmen erhaltenen Energieunterschieden stellungsisomerer verzweigter Alkane, so lässt sich gute Übereinstimmung feststellen. Die Verbrennungswärmen von analog verzweigten Alkanen bei 25° und konstantem Druck²⁴⁻²⁷

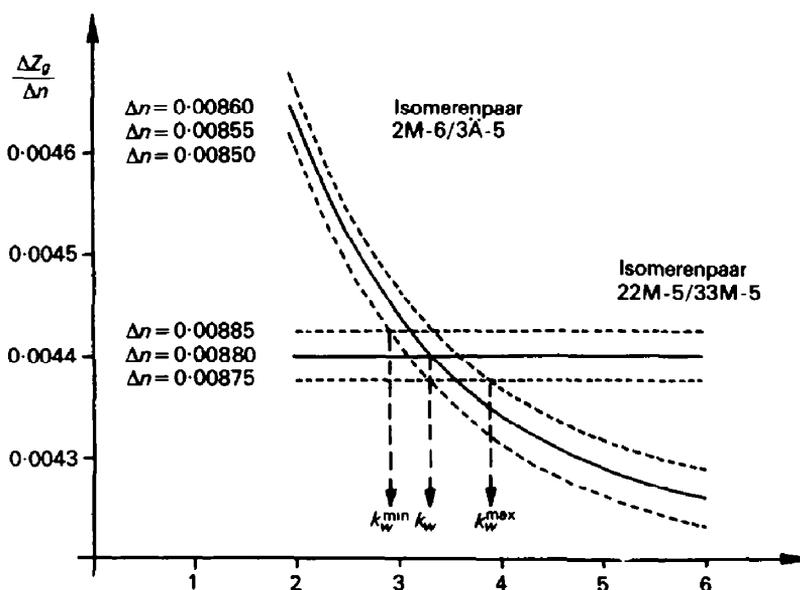


ABB. 3 Bestimmung von $k_{anti-gauche}$ aus den Brechungsindices von vier isomeren Heptanen.

TABELLE 4. $k_{anti-gauche}$ AUS 22 UNABHÄNGIGEN BESTIMMUNGEN

	aus n_D^{20}			aus d_4^{20}			
Heptane	3·3			3·5			3·4
Octane	3·2	3·0		3·6	3·3		3·3
Nonane	3·1	3·5	3·3	3·3	3·6	3·3	3·4
Decane	2·8	3·3	3·8	3·0	3·3	3·1	3·2
Undecane	3·1	3·6		3·4	3·0		3·3

lassen sich in Beziehung zu den Z_g -Werten setzen. Aus dieser Abhängigkeit erhält man für verzweigte Hexane bis Decane den Wert

$$\Delta H = 600 \pm 200 \text{ cal/Mol}$$

als Energieunterschied von *anti-gauche*-Konformeren.

Aus den erhaltenen Energiedaten folgt, dass es nicht berechtigt ist, die Wechselwirkungsenergie einer axialen Methylgruppe im Cyclohexan mit der zweier *gauche*-Anordnungen in Alkanen gleichzusetzen. Eine axiale Alkylgruppe im Cyclohexanring besitzt ausser den beiden *gauche*-Beziehungen noch zusätzliche Wechselwirkungen mit den in 3·5-Stellung *räumlich fixierten* axialen Wasserstoffatomen.²⁸ Diese zusätzliche Energie beträgt ~ 0.4 kcal/Mol. Auch bei der theoretischen Berechnung von Dichten und Brechungsindices von Cyclohexanen² muss dieser Effekt durch ein Inkrement berücksichtigt werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Isomerisierungen. Die *cis-trans*-isomeren Cyclohexane (jeweils ca. 1 ml) befanden sich zusammen mit Pd-Tierkohle in kleinen Bombenrohren, die in einem auf $\pm 2^\circ$ temperierten Aluminiumblock solange erhitzt wurden, bis sich das Gleichgewicht sowohl ausgehend von der *cis*-Verbindung wie von der *trans*-Verbindung eingestellt hatte. Dazu waren Zeiten zwischen 10 Std. (390°) und 14 Tagen (250°) erforderlich. Um eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu vermeiden, wurden die in Messinghülsen befindlichen Bomben nach Beendigung der Reaktion in Eiswasser getaucht. Die Analyse der Isomerenmische erfolgte durch mehrfache quantitative gas-chromatographische Bestimmungen. Die folgenden Ergebnisse sind die aus jeweils 6 Bestimmungen (3 Isomerisierungen mit doppelter gas-chromatographischer Auswertung) erhaltenen Mittelwert (prozentualer Anteil jeweils bei 250°, 300°, 350° und 390°):

cis-12M-c6: 22·3; 24·5; 26·6; 28·3. *cis*-13M-c6: 74·8; 72·9; 70·2; 67·7. *cis*-14M-c6: 25·0; 26·8; 29·7; 31·6. *cis*-1M2Ä-c6: 29·9; 32·1; 35·0; 37·4. *cis*-1M3Ä-c6: 73·0; 70·9; 68·2; 66·7. *cis*-1M4Ä-c6: 26·8; 28·8; 31·7; 33·4. 1r2t3cM-c6: 65; 62; 60; 56. 1r2t4cM-c6: 13; 13; 15; 16. 1r2t4tM-c6: 63; 61; 57; 54. 1r3c5cM-c6: 68; 64; 60; 58.

Dichten und Refraktionsindices. Es wurden die experimentellen Daten^{4,23} folgender Verbindungen ausgewertet: 2M-6, 3M-6, 3Ä-5, 22M-5, 33M-5, 2M-7, 3M-7, 4M-7, 3Ä-6, 22M-6, 33M-6, 3M-3Ä-5, 2M-8, 3M-8, 4M-8, 3Ä-7, 4Ä-7, 22M-7, 33M-7, 3M-3Ä-6, 33Ä-5, 44M-7, 2M-9, 3M-9, 4M-9, 3Ä-8, 4P-7, 33M-8, 44M-8, 33Ä-6, 4M-4Ä-7, 2M-10, 3M-10, 4M-10, 4P-8, 4M-4Ä-8, 33Ä-7, 4M-4P-7, 44Ä-7.

Danksagung—Besonderer Dank gilt Frau D. Vasicek, die die gas-chromatographischen Analysen ausführte. Die im Rahmen der Vertragsforschung bereitgestellten Mittel stammen aus dem VEB Kombinat "Otto Grotewohl" Böhlen.

LITERATUR

- ¹ G. Mann, *Tetrahedron* **23**, 3375 (1967).
- ² G. Mann, M. Mühlstädt und J. Braband, *Ibid.* **24**, 3607 (1968).
- ³ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis* S. 439. Interscience,

- New York (1965); J. A. Hirsch in N. L. Allinger und E. L. Eliel, *Topics in Stereochemistry* S. 199. Interscience, New York (1967).
- ⁴ G. Mann, *Habilitationsarbeit*, Leipzig (1967).
 - ⁵ N. L. Allinger, W. Szkrybalo und F. A. Van-Cadledge, *J. Org. Chem.* **33**, 784 (1968).
 - ⁶ N. L. Allinger und J. L. Coke, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4080 (1959).
 - ⁷ N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. Van-Cadledge und J. A. Hirsch, *Ibid.* **89**, 4345 (1967).
 - ⁸ K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **8**, 711 (1940).
 - ⁹ G. J. Szasz, N. Sheppard und H. D. Rank, *Ibid.* **16**, 704 (1948).
 - ¹⁰ N. Sheppard und G. J. Szasz, *Ibid.* **17**, 86 (1949).
 - ¹¹ S. Mizushima und H. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3411 (1949).
 - ¹² W. B. Person und G. C. Pimentel, *Ibid.* **75**, 532 (1953).
 - ¹³ K. Ito, *Ibid.* **75**, 2430 (1953).
 - ¹⁴ I. I. Novak und E. S. Solovev, *Opt. i Spektroskopiya* **2**, 62 (1957).
 - ¹⁵ R. A. Bonham und L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3491 (1959).
 - ¹⁶ K. Kuchitsu, *Bull. Soc. Chem. Japan* **32**, 748 (1959).
 - ¹⁷ N. B. Borisova und M. V. Volkenshtein, *Zh. Strukt. Khim.* **2**, 346 (1961).
 - ¹⁸ K. Nagai und T. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* **37**, 496 (1962).
 - ¹⁹ L. S. Bartell und D. A. Kohl, *Ibid.* **39**, 3097 (1963).
 - ²⁰ C. Clément und P. Bothorel, *CR Acad. Sci., Paris* **258**, 4054 (1964).
 - ²¹ A. Abe, R. L. Jernigan und P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 631 (1966).
 - ²² R. A. Scott und H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **44**, 3054 (1966).
 - ²³ G. Mann, M. Mühlstädt, J. Braband und E. Döring, *Tetrahedron* **23**, 3393 (1967).
 - ²⁴ F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun und G. C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*. Carnegie Press, Pittsburgh (1953).
 - ²⁵ G. F. Davies und E. C. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2730 (1941).
 - ²⁶ G. E. Moore, M. L. Renquist und G. S. Parks, *Ibid.* **62**, 1505 (1940).
 - ²⁷ E. J. Prosen und F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **34**, 263 (1945); *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie* 4. Auflage, 3. Erg.-Werk Band 1, Teil 1.
 - ²⁸ A. J. Kalb, A. L. H. Chung und T. L. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2938 (1966).