

WASSERSTOFF-ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN NICHTBENZOIDER AROMATEN—VII*

QUANTITATIVE REAKTIVITÄTSMESSUNGEN AN EINIGEN BICYCLISCHEN 10- π -ELEKTRONENVERBINDUNGEN

W. ENGEWALD, M. MÜHLSTÄDT und C. WEISS

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 4 May 1971; Received in the UK for publication 13 May 1971)

Zusammenfassung—Die H-D-Austauschgeschwindigkeiten einiger iso- π -elektronischer Analoga des Indolizins sowie ihrer Methyl-derivate werden im System D₂O/Dioxan bei 50° gemessen. Die kinetischen Daten gehorchen streng dem Brönstedtschen Katalysegesetz und werden mit den Ergebnissen von HMO- und SCF-Rechnungen verglichen.

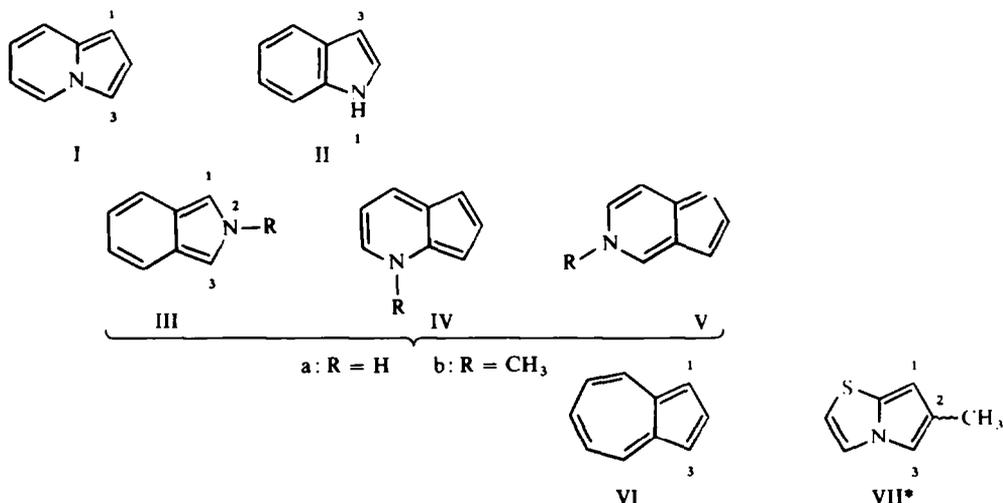
Abstract—The hydrogen deuterium exchange rates have been measured with D₂O/Dioxane at 50° for some π -isoelectronic compounds of indolizine and their methyl derivatives. The kinetic data follow the Brönsted catalysis law and are discussed with reference to the results of HMO and PPP calculations.

PROBLEMSTELLUNG

IN DER vorangegangenen Arbeit¹ hatten wir festgestellt, dass die mit Hilfe des elektrophilen Deuteriumaustausches ermittelte Reaktivitätssequenz der nichtgleichberechtigten Positionen des Indolizins I zwar quantitativ mit der Reihenfolge der SCF- π -Elektronendichten übereinstimmt, dass aber die Atomlokalisierungsenergien zu vollkommen falschen Voraussagen führen. Es ergab sich die Frage, ob das Versagen der Lokalisierungsenergie auf die Vernachlässigung der in der π -Näherung nicht berücksichtigten Änderungen der σ -Energien und nichtbindenden Wechselwirkungen zurückzuführen ist—die beobachtete Korrelation mit den Elektronendichten wäre dann nur zufällig—oder ob der der Lokalisierungsenergie zugrunde liegende σ -Komplex² ein grundsätzlich ungeeignetes Modell für den Übergangszustand der Austauschreaktion darstellt. In diesem Falle wäre ein "früher" Übergangszustand im Brownschen³ Sinne mit der π -Elektronendichte als Reaktivitätsindex denkbar. Um dieses Problem einer Lösung näher zu bringen, sind experimentelle und quantenchemische Reaktivitätsdaten von Verbindungen interessant, in denen die genannten Faktoren weitgehend konstant sind, d. h. deren Geometrien sowohl im Grund- als auch im Übergangszustand sich möglichst wenig von der des Indolizins unterscheiden.

Als Objekte für solche Studien wären die Indolizin-Isomeren II bis V besonders geeignet. Die Pseudoazulene IV und V sind bisher jedoch nur in Lösung nachgewiesen worden bzw. sehr unbeständig.⁴⁻⁶ Da ausserdem das Isoindol IIIa in Lösung mit dem 1-H-Tautomeren im Gleichgewicht steht,⁷ sind für Reaktivitätsmessungen nur das Indol II und das N-Methylisoindol IIIb verfügbar. Zur Ergänzung

* VI. Mitteilung: Literaturzitat 1



wurden daher das Azulen VI, das 2-Methylpyrrolo[2.1-*b*]thiazol VII*⁸ sowie einige Methylderivate der Verbindungen I und II in die Untersuchungen einbezogen.

MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Substitutionsorte der Austauschreaktion

Vorversuche zeigten, dass die für die Deuterierung der 1- und 3-Stellung des Indolizins angewandten milden Reaktionsbedingungen (D₂O/Dioxan bei 50°)⁹ auch in den uns interessierenden Testmolekülen zu messbaren Austauschgeschwindigkeiten führen. Dabei wurden in allen Verbindungen mit freier 1,3-Stellung maximal je zwei, in den übrigen je ein Wasserstoffatom substituiert. Die Zersetzungerscheinungen blieben in allen Fällen auch bei sehr langen Reaktionszeiten geringfügig.

Nach Literaturangaben¹⁰⁻¹² nehmen in II, VI und VII nur die der Verknüpfungsstelle der beiden Ringe benachbarten H-Atome 1 und 3 am elektrophilen Deuteriumaustausch teil. Dass dies auch für das 2-Methylisindol zutrifft, wurde durch die Analyse des PMR-Spektrums einer durch 30-stündige Umsetzung maximal deuterierten Probe bestätigt.

Das PMR-Spektrum des N-Methylisindols besteht aus einem Multipllett zwischen $\delta = 6.7$ und 7.4 ppm (Sechsringsprotonen) und zwei Singulets bei $\delta = 6.75$ ppm (Fünfringprotonen) bzw. bei $\delta = 3.8$ ppm (Methylgruppe) mit dem Intensitätsverhältnis 4:2:3. Im Spektrum des deuterierten N-Methylisindols fehlt nur das Singulett der beiden Fünfringprotonen.

Die Austauschkinetik

Erwartungsgemäss folgt die Austauschreaktion in allen Verbindungen, die nur ein oder zwei äquivalente reaktionsfähige H-Atome besitzen, streng dem Exponentialgesetz (1).

$$k = -\ln(1 - C/C_{\infty})/t \quad (1)$$

* Abweichend von der üblichen Bezifferung wurden im Pyrrolo[2.1-*b*]thiazol die reaktionsfähigen Positionen ebenso wie in den übrigen Verbindungen mit 1 und 3 bezeichnet.

Hier bedeutet k die spezifische Austauschkonstante. C die Brutto-D-Konzentration im Molekül nach der Reaktionszeit t und C_{∞} den D-Gehalt im Gleichgewicht.¹³

Das gilt auch für das Indol und sein 2-Methylderivat, da das zunächst sehr schnell in die N—H-Bindung eingeführte Deuterium während der chromatographischen Reinigung der aus der Reaktionsmischung regenerierten Proben durch Rück-austausch mit dem am Al_2O_3 adsorbierten Wasser quantitativ wieder entfernt wurde. Für den zeitlichen Verlauf der Deuterierung der nichtgleichberechtigten Positionen im 2-Methylindolizin und 2-Methylpyrrolo[2.1-*b*]thiazol wurden komplexe kinetische Kurven erhalten (Abb 1), die auf die übliche Weise durch Extrapolation des linearen Teils auf die Zeit Null und Subtraktion der resultierenden Geraden von der Gesamtkurve in die Komponenten zerlegt wurden. Die Zuordnung der aus diesen Geraden nach (1) berechneten k -Werte erfolgte beim 2-Methylindolizin ähnlich wie beim Grundkörper I^1 durch Intensitätsvergleich des H_1 - und H_3 -Signals im PMR-Spektrum einer deuterierten Probe. Im 2-Methylpyrrolo[2.1-*b*]thiazol haben wir in Analogie zum Angriffsort der Protonierung¹² sowie der bei anderen elektrophilen Substitutionsreaktionen gefundenen Orientierung¹⁴ den schnelleren Austausch dem H-Atom 3 zugeordnet.

Die Resultate der Austausch-Geschwindigkeitsmessungen sind in Tabelle 1

TABELLE 1. DIE SPEZIFISCHEN AUSTAUSCHKONSTANTEN IN D_2O /DIOXAN BEI 50°

| Nr. | Verbindung | Position | k [sec^{-1}] |
|-----|--|----------|----------------------------------|
| 1 | Indolizin | 1 | $7.0 \cdot 10^{-5}$ ⁹ |
| 2 | Indolizin | 3 | $3.6 \cdot 10^{-4}$ ⁹ |
| 3 | 1-Methylindolizin | 3 | $1.4 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 2-Methylindolizin | 1 | $5.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 5 | 2-Methylindolizin | 3 | $3.2 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 3-Methylindolizin | 1 | $2.7 \cdot 10^{-4}$ ⁹ |
| 7 | 1.2-Dimethylindolizin | 3 | $2.0 \cdot 10^{-2}$ ⁹ |
| 8 | 2.3-Dimethylindolizin | 1 | $2.8 \cdot 10^{-3}$ ⁹ |
| 9 | Indol | 3 | $2.0 \cdot 10^{-7}$ |
| 10 | 1-Methylindol | 3 | $2.5 \cdot 10^{-7}$ |
| 11 | 2-Methylindol | 3 | $2.9 \cdot 10^{-6}$ |
| 12 | 1.2-Dimethylindol | 3 | $5.0 \cdot 10^{-6}$ |
| 13 | 2-Methylisindol | 1,3 | $2.4 \cdot 10^{-3}$ |
| 14 | Azulen | 1,3 | $3.6 \cdot 10^{-7}$ |
| 15 | 2-Methylpyrrolo[2,1- <i>b</i>]thiazol | 1 | $4.3 \cdot 10$ |
| 16 | 2-Methylpyrrolo[2,1- <i>b</i>]thiazol | 3 | $6.1 \cdot 10^{-3}$ |

zusammengestellt. Obwohl die spezifischen Austauschkonstanten im allgemeinen konzentrationsabhängig sind, können sie in unserem Fall direkt miteinander verglichen und als Reaktivitätsmass betrachtet werden, da alle Deuterierungsversuche bei konstanten Reaktionsbedingungen vorgenommen wurden.

Vergleich mit den Gleichgewichts-Basizitäten

Als schwache Basen bilden die von uns untersuchten Verbindungen mit starken Säuren Salze, wobei die Protonierung nicht am Stickstoff, sondern an den Kohlenstoffatomen 1 oder 3 erfolgt.^{10, 12, 15, 16} Die dabei entstehenden Kationen sind mit

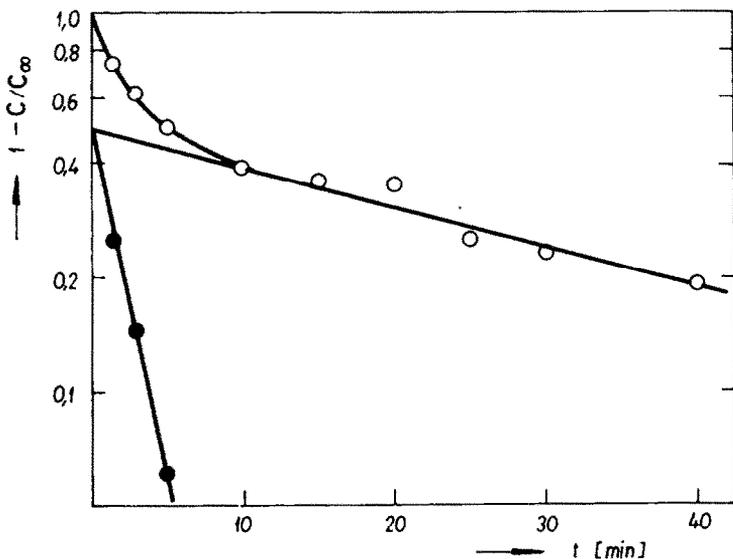
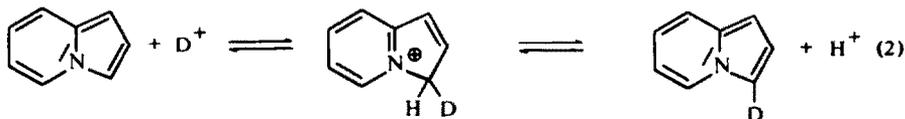


ABB 1. Die Kinetik der H-D-Austauschreaktion im 2-Methylpyrrolo[2.1-b]thiazol

den σ -Komplexen identisch, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt elektrophiler H—D-Austauschreaktionen als metastabile Zwischenprodukte entstehen² [für Indolizin: Reaktionsgleichung (2)].



Im Zusammenhang mit dem eingangs geschilderten Problem der Modellwahl für den Übergangszustand der Austauschreaktion ergab sich die Frage, ob für die Bildung des σ -Komplexes das Evans-Polanyi-Prinzip¹⁶ (3) gilt, d. h. ob die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Protonierung der Freien Reaktionsenthalpie ΔG_0 proportional ist. In diesem Fall müsste die Austauschreaktion dem Brönstedschen Katalysegesetz (4) gehorchen.¹⁸

$$\Delta G^\ddagger = a + b \Delta G_0 \quad (3)$$

$$\lg k = \alpha + \beta \lg K_B \quad (4)$$

Tatsächlich zeigt Abb. 2, in der die spezifischen Austauschkonstanten gegen die von Armarego¹⁵ (Indolizine), Long und Schulze¹⁹ (Azulen) sowie von Bunnett und Olsen²⁰ (Indole, vgl. auch²¹) in wässriger Lösung bei 20 bzw. 25° gemessenen Gleichgewichts- pK_S -Werte aufgetragen sind, dass zwischen beiden Grössen eine ideale logarithmisch-lineare Beziehung besteht (Korrelationskoeffizient $r = 0.999$). Der aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden berechnete Brönsted-Parameter $\beta = 0.53$

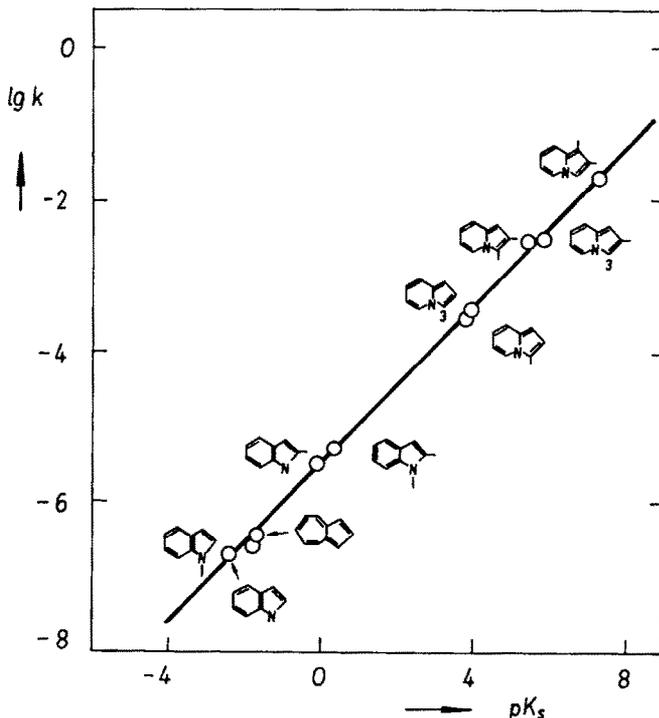


ABB 2. Die Beziehung zwischen Gleichgewichts- und kinetischer Basizität

liegt in der Nähe des von Mackor und Mitarbeitern bei der säurekatalysierten Deuterierung benzoider Aromaten gefundenen Wertes ($\beta = 0.47$).^{22, 23} Mit Hilfe der Regressionsgeraden (Bild 2) lassen sich aus den Deuterierungsgeschwindigkeiten die bisher nicht bekannten Basizitätskonstanten des N-Methylindols ($pK_s = 5.6$), des 1-Methylindolizins ($pK_s = 5.2$)* und des 2-Methylpyrrolo[2·1-b]thiazols ($pK_s = 6.4$) berechnen.

Die quantenchemischen Reaktivitätsindizes

Die Gültigkeit der Brönsted-Beziehung (4) und damit der Gleichung (3) zeigt an, dass es berechtigt ist, als Modell für den Übergangszustand unserer Austauschreaktion den σ -Komplex und folglich als Reaktivitätsindex die Atomlokalisierungsenergie, d. h. die π -Energiedifferenz zwischen Substrat und σ -Komplex zu verwenden.²⁴ Neben den Lokalisierungsenergien testeten wir in dieser Arbeit auch die π -Elektronendichten; beide Indizes wurden sowohl nach dem einfachen Hückel-Verfahren² als auch nach dem SCF-Ansatz von Pariser *et al.*^{26, 27} berechnet.

Die Einzelheiten der Berechnungen sowie die Eingabeparameter für Kohlenstoff und Stickstoff sind der Arbeit¹ zu entnehmen. Für den σ -bivalenten Schwefel verwendeten wir in den HMO-Rechnungen das p-Modell ($h_{C(S)} = 0.1$, $h_S = 1.0$ und

* Für diese Verbindung wurde bereits von Miller und Brown²⁵ in 60%igem Alkohol ein pK_s -Wert von 3.6 gemessen, der jedoch wegen der Verschiedenartigkeit der Medien mit unseren Ergebnissen nicht vergleichbar ist.

$k_{C-S} = 0.7$,²⁸ für die Methylgruppe das Konjugationsmodell ($h_{C(H_3)} = 0$, $h_{H_3} = -0.5$, $h_{C(CH_3)} = -0.1$, $k_{C-CH_3} = 0.8$ und $k_{C\equiv H_3} = 3.0$).² In den SCF-Rechnungen prüften wir für die Methylgruppe sowohl das Induktions-²⁹ als auch das Heteroatom-³⁰ und Konjugationsmodell.³¹ Die besten Ergebnisse wurden mit Hilfe des Induktionsmodells ($I_{C(CH_3)} = -9.98$ eV, $\gamma_{C(CH_3)C(CH_3)} = 9.95$ eV) erzielt, während die beiden anderen Modelle in der üblichen Parametrisierung den reaktionsbeschleunigenden Einfluss der Methylgruppe entweder zu stark oder viel zu schwach wiedergaben.* Das Pyrrolothiazol berechneten wir mit $I_S = -22.88$ eV,³² $\gamma_{SS} = 11.90$ eV³² und $\beta_{CS} = -1.64$ eV.³³ Es wurden stets ideale Geometrien mit $R_{CC} = R_{CN} = R_{CS} = 1.4$ Å angenommen.

Die Resultate der MO-Rechnungen sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Korrelationskoeffizienten zeigen an, dass die π -Elektronendichten sowohl in der HMO- als auch der PPP-Näherung die Reaktivitätssequenz der Testmoleküle vollkommen falsch wiedergeben. Auch innerhalb eng begrenzter Untergruppen nahverwandter Verbindungen—etwa der heterocyclischen Grundkörper oder der Methylindolizine—versagt dieser Reaktivitätsindex vollständig. Dagegen folgen die Austauschgeschwindigkeiten recht genau den Atomlokalisierungsenergien L_E , wobei sich die Leistungsfähigkeit des PPP-Verfahrens nicht wesentlich von der der HMO-Methode unterscheidet.† Auch die Einbeziehung der nach der Formel von Jano (5)³⁵ berechneten Solvatationsenergien führt zu keiner Verbesserung der Korrelation

$$-E_{\text{Solv.}} = 0.5(1 - 1/D) \left(\sum_r Q_r^2 \gamma_{rr} + 2 \sum_{r < s} Q_r Q_s \gamma_{rs} \right) \quad (5)$$

Hier ist D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Q_r und Q_s bezeichnen die Nettoladungen der Atome r und s . γ_{rr} und γ_{rs} die Elektronenwechselwirkungsintegrale des PPP-Verfahrens.

Abb 3 illustriert die logarithmisch-lineare Beziehung zwischen den relativen Reaktivitäten der Verbindungen gleicher Ringgröße (also der Indolizine, Indole und des N-Methylisindols) und deren SCF-Lokalisierungsenergien. Weit ausserhalb der Regressionsgeraden liegen dagegen vor allem die Messwerte für das Azulen und das 2-Methylpyrrolo[2.1-*b*]thiazol, d. h. für die Verbindungen, bei denen infolge der verschiedenen Spannung der ankondensierten Fünf- bzw. Siebenringe die während der Reaktion auftretenden σ -Energieänderungen nicht mehr als konstant angesehen werden dürfen.

Wir folgern hieraus sowie aus der Gültigkeit der Brönsted-Beziehung (s. o.), dass die in¹ beobachtete Nichtübereinstimmung zwischen der experimentellen Reaktivitätssequenz der nichtgleichberechtigten Positionen des Indolizins und den Lokalisierungsenergien weniger mit einer unzulässigen Modellwahl für den Übergangszustand der Austauschreaktion als vielmehr mit der Vernachlässigung der σ -Energieänderungen zu erklären ist.

Offensichtlich können die relativen Reaktivitäten der verschiedenen Positionen

* Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der drei Methylgruppenmodelle im PPP-Formalismus führten Studien zum spektroskopischen und Reaktionsverhalten der isomeren Methylazulene zum gleichen Befund.³⁴

† Das letztere Ergebnis ist nicht erstaunlich, da die Integralwerte des PPP-Verfahrens verschiedenen Arbeiten entnommen wurden und daher zum Teil nicht aufeinander abgestimmt sind.

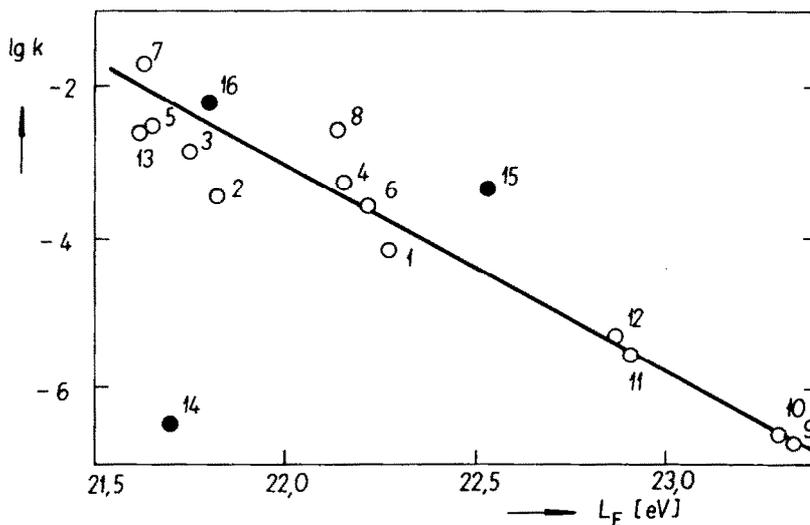


ABB 3. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der SCF-Lokalisierungsenergie

des Indolizins bzw von Molekülen verschiedener Geometrie nur unter Berücksichtigung der Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen einheitlich interpretiert werden. Untersuchungen zu diesem Problem sind im Gange.

TABELLE 2. DIE HMO-UND SCF-REAKTIVÄTÄTSINDIZES

| Nr. | q^{HMO} | q^{SCF} | $L_E^{HMO} [\beta]$ | $L_E^{SCF} [eV]$ | $L_E^{SCF} + E_{Solv} [eV]$ |
|-------------|-----------|-----------|---------------------|------------------|-----------------------------|
| 1 | 1·195 | 1·090 | 1·875 | 22·270* | 19·528* |
| 2 | 1·128 | 1·105 | 1·792 | 21·822* | 19·455* |
| 3 | 1·128 | 1·101 | 1·773 | 21·751 | 19·348 |
| 4 | 1·211 | 1·111 | 1·852 | 22·155 | 19·427 |
| 5 | 1·151 | 1·138 | 1·749 | 21·651 | 19·274 |
| 6 | 1·195 | 1·085 | 1·859 | 22·205 | 19·448 |
| 7 | 1·151 | 1·133 | 1·734 | 21·630 | 19·271 |
| 8 | 1·211 | 1·106 | 1·836 | 22·144 | 19·417 |
| 9 | 1·163 | 1·072 | 2·057 | 23·340 | 19·716 |
| 10 | 1,168 | 1,073 | 2,036 | 23,299 | 19,739 |
| 11 | 1·194 | 1·114 | 1·973 | 22·906 | 19·319 |
| 12 | 1·198 | 1·115 | 1·956 | 22·872 | 19·715 |
| 13 | 1·092 | 1·082 | 1·730 | 21·631 | 19·142 |
| 14 | 1·173 | 1·105 | 1·924 | 21·703 | 19·455 |
| 15 | 1·218 | 1·129 | 1·900 | 22·544 | 19·438 |
| 16 | 1·161 | 1·144 | 1·738 | 21·799 | 19·158 |
| r | 0·225 | 0·551 | -0·920 | -0·742 | -0·762 |
| r^\dagger | | | -0·964 | -0·963 | -0·801 |

* Die Lokalisierungsenergien der nichtäquivalenten Positionen des Indolizins wurden in Tabelle 3 der Arbeit¹ wegen eines Versehens um 0·60 eV zu hoch angegeben.

† Berechnet ohne Berücksichtigung der Wertepaare für Azulen und 2-Methylpyrrolo[2,1-b]thiazol

EXPERIMENTELLES

Die Methylheterocyclen wurden nach Literaturvorschriften^{8, 36-39} dargestellt. für Azulen und Indol wurden handelsübliche Präparate verwandt. Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie, Umkristallisation und Vakuumsublimation bzw. -destillation sorgfältig gereinigt. Die Handhabung der licht- und luftempfindlichen Substanzen sowie die Technik der H-D-Austauschversuche und der Deuteriumanalysen sind in⁹ beschrieben.

Die PMR-Spektren wurden in 1-molarer CCl₄-Lösung bei 100 MHz mit TMS als innerem Standard auf einem Varian-HA-100-Spektrometer aufgenommen.

Danksagung—Frau Dr. I. Paerisch, Sektion Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der PMR-Spektren, Frau A. Sonntag für sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- ¹ W. Engewald, M. Mühlstädt und C. Weiss, *Tetrahedron* **27**, 857 (1971)
- ² A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York (1961)
- ³ R. D. Brown, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg. P. O. Löwdin und B. Pullman), Academic Press, New York (1964)
- ⁴ R. Kreher und J. Seubert, *Z. Naturforsch.* **20b**, 75 (1965)
- ⁵ C. B. Reese, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3979 (1962)
- ⁶ A. G. Anderson, W. F. Harrison, R. C. Anderson und A. C. Osborne, *Ibid.* **81**, 1255 (1959)
- ⁷ M. Fletscher, *Tetrahedron* **22**, 2481 (1966)
- ⁸ B. B. Molloy, D. H. Reid und F. S. Skelton, *J. Chem. Soc.* 65 (1965)
- ⁹ W. Engewald, M. Mühlstädt und C. Weiss, *Isotopenpraxis* **4**, 326 (1968)
- ¹⁰ R. L. Hinman und E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2534 (1962)
- ¹¹ W. Treibs, A. Schmidt, A. Rudolph und H. J. Schneider, *Z. physik. Chem. Leipzig* **214**, 358 (1960)
- ¹² B. B. Molloy, D. H. Reid und S. Mc. Kenzie, *J. Chem. Soc.* 4368 (1965)
- ¹³ R. Otto, *Lehrbuch der Kernphysik* (Hrsg. G. Hertz), Bd. 3, S. 215, Teubner, Leipzig (1962)
- ¹⁴ S. Mc. Kenzie, B. B. Molloy und D. H. Reid, *J. Chem. Soc. C* 1908 (1966)
- ¹⁵ W. L. F. Armarego, *Ibid.* 4226 (1964)
- ¹⁶ W. L. F. Armarego, *Ibid.* B 191 (1966)
- ¹⁷ M. G. Evans und M. Polanyi, *Trans Faraday Soc.* **32**, 1340 (1936)
- ¹⁸ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen* S. 203, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964)
- ¹⁹ F. A. Long und J. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 327 (1964)
- ²⁰ J. F. Bunnett und F. P. Olsen, *Canad. J. Chem.* **44**, 1899 (1961)
- ²¹ G. Berti, A. Da Settimo und D. Segnini, *Gaz. Chim. Ital.* **91**, 571 (1961)
- ²² E. L. Mackor, A. Hofstra und J. M. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 66 (1958)
- ²³ G. Dallinga, A. A. V. Stuart, P. J. Smit und E. L. Mackor, *Z. Elektrochem.* **61**, 1019 (1957)
- ²⁴ M. J. S. Dewar und C. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4414 (1965)
- ²⁵ W. L. Mosby, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms* S. 265, Interscience, New York (1961)
- ²⁶ R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466,767 (1953)
- ²⁷ J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
- ²⁸ R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.* **7**, 209 (1967)
- ²⁹ R. L. Flurry, *Theoret. Chim. Acta* **9**, 96 (1967)
- ³⁰ B. Tinland, *Tetrahedron Letters* No. 15, 1789 (1968)
- ³¹ P. Lindner und O. Martensson, *Theoret. Chim. Acta* **7**, 352 (1967)
- ³² M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1453 (1970)
- ³³ J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik, *Theoret. Chim. Acta* **12**, 247 (1968)
- ³⁴ M. Scholz, E. Walzel und C. Weiss, in Vorbereitung
- ³⁵ J. Jano, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 103 (1965)
- ³⁶ D. O. Holland und C. Naylor, *J. Chem. Soc.* 1657 (1955)
- ³⁷ P. A. Barrett und K. A. Chambers, *Ibid.* 338 (1958)
- ³⁸ G. Wittig und H. Streib, *Liebigs Ann.* **584**, 1 (1953)
- ³⁹ K. T. Potts und J. E. Saxton, *J. Chem. Soc.* 2641 (1954)