

# <sup>1</sup>H- UND <sup>13</sup>C-KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AM PLEIADIEN

D. WENDISCH,\* W. HARTMANN und H.-G. HEINE

Ingenieur-Bereich Angewandte Physik,  
D-509 Leverkusen, und Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,  
D-415 Krefeld-Uerdingen, der Bayer AG

(Received in Germany 19 June 1973; Received in U.K. for publication 11 September 1973)

**Zusammenfassung**—Es wird über die Ergebnisse von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Studien am Pleiadien (1) berichtet. Die Daten werden in Hinblick auf die Struktur von 1 diskutiert. Aus den Protonenresonanz-Studien geht hervor, dass 1 eine weitgehend planare Anordnung besitzt und die 1,8-Ueberbrückung des Naphthalins die Bindungsverhältnisse in den beiden Sechsringen nur geringfügig beeinflusst. Als nicht-alternierendes 14  $\pi$ -Elektronensystem zeigt 1 ein für solche Verbindungen typisches <sup>13</sup>C-Spektrum; die chemischen Verschiebungen werden vergleichend mit denen verwandter Kohlenwasserstoffe diskutiert.

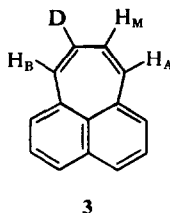
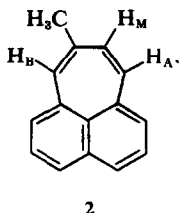
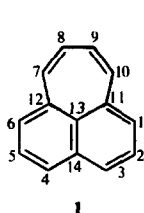
**Abstract**—The results of proton and carbon magnetic resonance studies on pleiadiene (1) are reported. Data are discussed with respect to the structure of 1. Proton resonance studies indicate for 1 a rather planar configuration. Bonding phenomena in the two six-membered rings are only small affected by the 1,8 bridging of the naphthalene. As nonalternant 14  $\pi$ -electron system 1 shows a carbon-13 spectrum typical for such compounds. The carbon-13 chemical shifts are discussed in comparison to related hydrocarbons.

Pleiadien (Cyclohepta[de]naphthalin) und verwandte nichtalternierende Kohlenwasserstoffe finden schon seit längerem theoretisches Interesse.<sup>1</sup> Der Grundkörper, Pleiadien (1), wurde 1956/57 unabhängig von Boekelheide<sup>2</sup> und Gardner<sup>3</sup> dargestellt. Bei den von beiden Arbeitsgruppen eingeschlagenen Synthesewegen wurde der Kohlenwasserstoff jedoch nur in extrem niedrigen Ausbeuten erhalten. Inzwischen sind einfachere und ergebnisreichere Synthesen für 1 bekannt geworden,<sup>4</sup> die nun eingehendere Untersuchungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften ermöglichen. Im folgenden berichten wir über <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Studien.

Naphthalins entstandenen Molkütleils von 1 machen kann und wie sich die 1,8-Ueberbrückung auf das Naphthalin-Grundgerüst auswirkt.

Zur Beantwortung dieser beiden Fragen analysierten wir die entsprechenden Teilspektren von 1 unter Benutzung des Computerrechenprogrammes LAOCN 3.<sup>5</sup>

In Analogie zu den Zuordnungsproblemen beim Acepleiadien und Acepleiadylen<sup>6,7</sup> galt es auch im Fall von 1, zunächst eine eindeutige Zurodnung des AA'- bzw. BB'-Teils der vier cycloolefinischen Wasserstoffe des C<sub>4</sub>-Fragments zu treffen. Mit dem Methylpleiadien der gesicherten Struktur 2<sup>†</sup> sowie einem Monodeuteropleiadien, für das die Konstitu-



## Zur Protonenresonanz des Pleiadiens

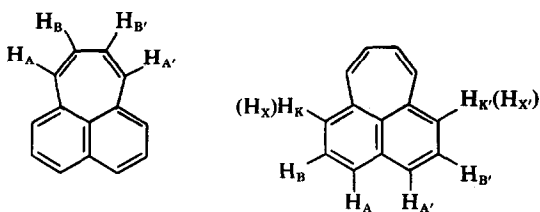
Bei der <sup>1</sup>H-Resonanz von 1 interessierte uns, ob man mit den Daten des AA'BB'-Systems der vier cycloolefinischen Protonen Aussagen über die Geometrie des durch die 1,8-Ueberbrückung des

tion 3 angegeben wird<sup>4c</sup>, standen uns wichtige Vergleichssubstanzen bzw. -spektren zur Verfügung.

Da im Spektrum von 2 die Signale bei  $\delta = 5.94_1$  und  $5.20_2$  ppm jeweils eine Kopplung von ca 12 Hz zeigen und das Signal bei  $\delta = 5.83_3$  ppm eine solche nicht aufweist, ist in 2 die Protonenzuordnung zweifelsfrei:  $\delta_{H_A} = 5.94_1$  ppm;  $\delta_{H_B} = 5.83_3$  ppm;  $\delta_{H_M} = 5.20_2$  ppm.

Die chemischen Verschiebungen der cycloolefi-

<sup>†</sup>Die Struktur des 8-Methyl-cyclohepta[de]naphthalins (2) ergibt sich eindeutig aus seiner Bildung aus dem 7-Methyl-6b.8a-dihydrocyclobuta[a]acenaphthylen.<sup>4b</sup>



nischen Protonen in 2 sind mit denen in 3 direkt vergleichbar:  $\delta_{H_A} = 5.86$  ppm;  $\delta_{H_B} = 5.85$  ppm;  $\delta_{H_M} = 5.23$  ppm.<sup>4c</sup>

Aufgrund der Daten von 2 und 3 muss man dann auch die bei tieferem Feld erscheinenden Signale von 1 (AA'-Teil) den äquivalenten Protonen an C-7 und C-10 zuordnen. Da diese Protonen mit den aromatischen Wasserstoffen noch Fernkopplungen eingehen, die sich nur durch Linienverbreiterungen zu erkennen geben, wurden die scharfen, genau gemessenen Linien des BB'-Teils am Zentrum gespiegelt und zur iterativen Berechnung des AA'/BB'-Systems herangezogen. Tabelle 1 zeigt die so erhaltenen Parameterwerte.

Vicinale und allylische Kopplungskonstanten sind wegen ihrer Abhängigkeit vom Torsionswinkel  $\phi$  für die Konformationsanalyse geeignet.<sup>9</sup> Für  ${}^3J$  (vicinale Kopplung) ist dabei lediglich der Absolutwert, für  ${}^4J$  (allylische Kopplung) jedoch auch das Vorzeichen von Bedeutung.<sup>10</sup>

Der Wert von 0.91 Hz für  $J_{AB}$  ( ${}^4J$ ) in 1 (s. Tabelle 1) spricht für eine weitgehend planare Anordnung des C<sub>4</sub>-Fragments von 1, wenn man sowohl die theoretisch ermittelte Winkelabhängigkeit von  ${}^4J$ <sup>11</sup> als auch experimentell gewonnene Daten<sup>†</sup> betrachtet. Für den Torsionswinkel  $\phi$  des in Abb. 1 dargestellten Molekülteils von 1 lassen sich als maximaler oberer Wert etwa 10° abschätzen.<sup>†</sup>

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten des AA'/BB'-Systems der vier cycloolefinischen Protonen von 1 nach iterativem Parameterangleich\*

$\delta_A = \delta_{A'}$	(ppm)	5.9303 ± 0.0007
$\delta_B = \delta_{B'}$	(ppm)	5.2881 ± 0.0007
$J_{AA'}$	(Hz)	0.06 ± 0.11
$J_{AB} = J_{A'B'}$	(Hz)	12.23 ± 0.12
$J_{AB'} = J_{A'B}$	(Hz)	0.91 ± 0.12
$J_{BB'}$	(Hz)	6.73 ± 0.13

\*Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Güte des iterativen Parameterangleiches; zur Signifikanz der parameterfehlerangaben von LAOCN 3<sup>5</sup> vgl.<sup>8</sup>

†Zum Vergleich kann man etwa die ermittelten Daten der folgenden Systeme heranziehen: 1,6-Trimethylenonorcaradien,<sup>12</sup> Cyclohexadien-(1,3),<sup>12</sup> Cycloheptatrien-(1,3,5),<sup>13</sup> 7-Phenyl- und 7-tert.-Butyl-cycloheptatrien.<sup>10</sup>

‡Zur Kontrolle wurde auch das komplette AA'/BB'/KK'-System berechnet. Innerhalb der Fehlergrenze wurden jedoch keine Änderungen für die in Tabelle 2 angegebenen Werte gefunden.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten des ABX-Systems der aromatischen Protonen von 1 nach iterativem Parameterangleich\*

$\delta_A$	(ppm)	7.1337 ± 0.0003
$\delta_B$	(ppm)	6.9066 ± 0.0003
$\delta_X$	(ppm)	6.5526 ± 0.0003
$J_{AB}$	(Hz)	8.31 ± 0.04
$J_{AX}$	(Hz)	1.14 ± 0.05
$J_{BX}$	(Hz)	7.21 ± 0.04

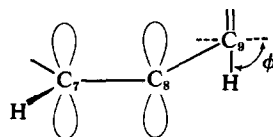


Abb 1.

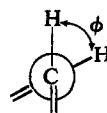


Abb 2.

Auch der Wert von 6.73 Hz für  $J_{BB'}$  ( ${}^3J$ ) legt eine weitgehende Planarität nahe, wenn man die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der beiden C-Atome (Abb. 2) in Rechnung stellt. Der ermittelte Wert von  $J_{AA'}$  (homoallylische Kopplung) liefert aus Gründen nicht hinreichender Signifikanz keine weitere Information.

Die aromatischen Protonen von 1 geben im NMR-Spektrum zu Aufspaltungsbildern Anlass, die einem AA'/BB'/KK'-Typ entsprechen. Sieht man in erster Näherung von Fernkopplungen zwischen den aromatischen Protonen im Naphthalin-Gerüst ab, so verbleibt ein ABK-Typ, der näherungsweise als ABX-Typ zunächst nach der Methode der effektiven Larmor-Verschiebung analysiert werden kann. Die erhaltenen Parameter wurden mit dem Computerrechenprogramm LAOCN 3<sup>5</sup> iterativ verbessert. Tabelle 2 enthält die so ermittelten Daten.‡ Manatt *et al.*<sup>14</sup> sowie Günther *et al.*<sup>15</sup> haben in letzter Zeit bestimmte Gesetzmässigkeiten zwischen dem "steric strain" und den Kopplungskonstanten bzw. zwischen diesen und der C—C-Bindungslänge sowie der MO- $\pi$ -Bindungsordnung aufgezeigt.<sup>16</sup> Nach Jonathan *et al.*<sup>18</sup> kann Gleichung (1) für die Korrelation der HMO- $\pi$ -Bindungsordnung  $P_{\mu,\nu}$  mit den  ${}^3J$ -Werten (*ortho*-Kopplung) in benzoiden Aromaten verwendet werden. Nach neueren Untersuchungen<sup>15</sup> soll jedoch Gleichung (2) bessere Resultate für die  ${}^3J/P_{\mu,\nu}$ -Korrelation liefern.

$${}^3J = 12.7P_{\mu,\nu} - 1.1 \quad (1)$$

$${}^3J = 12.47P_{\mu,\nu} - 0.71 \quad (2)$$

In qualitativer Übereinstimmung mit der

Theorie<sup>19</sup> und nach den Ergebnissen einer MO-Rechnung,<sup>20</sup> die auf dem Pople-Santry-Ansatz<sup>21</sup> basiert, ermittelten Günther *et al.*<sup>15</sup> die mit Gleichung (3) formulierte lineare Beziehung zwischen <sup>3</sup>J und der Bindungslänge R<sub>μ,ν</sub>.

$${}^3J = -35 \cdot 10 R_{\mu,\nu} + 56 \cdot 65 \quad (3)$$

Im Sinne der Gleichungen (2) und (3) haben wir die für **1** ermittelten Kopplungskonstanten J<sub>BX</sub> und J<sub>AX</sub> zur Charakterisierung der 1,2- und 2,3-Bindung herangezogen (s. Tabelle 3). Die entsprechenden Daten des Naphthalins (**4**),<sup>15</sup> des Acenaphthylens (**5**) und des Acenaphthens (**6**) lassen sich zur vergleichenden Diskussion verwenden. Die Kopplungen für **5** und **6** wurden aus den von den nichtaromatischen Protonen entkoppelten Aromatensystemen durch Spektrenberechnung mit dem Programm LAOCN 3<sup>5</sup> ermittelt.

Die errechneten π-Bindungsordnungen und Bindungsabstände zeigen, dass sich die 2,3-Bindung von **1** praktisch nicht von der 3,4-Bindung in **4** und der 2,3-Bindung in **6** unterscheidet. Die 1,2-Bindung von **1** weist gegenüber den entsprechenden Bindungen in **4-6** eine etwas höhere π-Bindungsordnung und einen geringfügig verkürzten Bindungsabstand auf.

Der Wert von 1·14 Hz für die *meta*-Kopplung (<sup>4</sup>J) in **1** spricht ebenfalls dafür, dass die 1,8-Ueberbrückung im Pleiadien nur einen recht geringen "steric strain" auf das Naphthalin-Grundgerüst ausüben kann, da für Naphthaline <sup>4</sup>J-Werte zwischen 1·17 und 1·24 Hz gefunden wurden.<sup>15</sup> Bei grossen "steric strain"-Effekten müsste eine wesentlich kleinere *meta*-Kopplung auftreten.<sup>14,15</sup>

### Zur <sup>13</sup>C-Resonanz des Pleiadiens

Zur weiteren Charakterisierung von **1** schienen uns auch die <sup>13</sup>C-NMR-Daten aufschlussreich zu sein. Hierbei interessierte uns vor allem der Vergleich mit den bekannten Daten des Acepleiadylen (**7**),<sup>7</sup> des Acepleiadiens (**8**)<sup>7</sup> und des Naphthalins (**4**).<sup>24,25</sup> Im protonen-rauschenkoppelten <sup>13</sup>C-25·2 MHz-Spektrum von **1** beobachtet man erwartungsgemäss für die insgesamt vierzehn C-Atome acht Signale, von denen zwei je einem C-Atom und sechs je zwei identischen C-Atomen entsprechen. Zum Zweck der Zuordnungshilfe wurde zusätzlich das nichtenkoppelte <sup>13</sup>C-Spektrum von **1** aufgenommen.

Da die bei δ = 139·17 bzw. 138·89 ppm auftretenden Signale jeweils nur einem C-Atom entsprechen und im nichtenkoppelten Spektrum keine grosse <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplung aufweisen, sind diese Absorptionen nur den quartären Kohlenstoffen **13** bzw. **14** zuzuordnen. Ohne Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten bleibt die Unterscheidung zwischen C-**13** und C-**14** schwierig. Geht man jedoch davon aus, dass das im PND-Spektrum bei δ = 139·17 ppm auftretende Signal in seiner Intensität um ca 20% kleiner ist als dasjenige bei δ = 138·89 ppm, so kann man das erstgenannte dem C-Atom **13** zuordnen, da dieses weiter als C-**14** von einem wasserstofftragenden Kohlenstoffatom entfernt ist. Diese Unterscheidung beruht auf der Beobachtung, dass beim <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Relaxationsmechanismus gewöhnlich die Dipol-Dipol-Relaxation überwiegt.<sup>26</sup> Da das Signal bei höchstem Feld (δ = 127·09 ppm) ausser einer grossen <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplung keine weiteren Kopplungen erkennen lässt, kann man diesem nur die C-Atome C-**7**/C-**10** oder C-**8**/C-**9** zuschreiben. In Analogie zum Acepleiadylen (**7**) und Acepleiadien (**8**)<sup>7</sup> sollte man dieses Signal jedoch C-**7** und C-**10** zuordnen. Die Kohlenstoffe C-**8** und C-**9** müssten dann entsprechend einem Signal bei sehr tiefem Feld zugeordnet werden. Hierfür stehen jedoch nur Signale bei δ = 139·92 bzw. 139·87 ppm zur Verfügung. Da

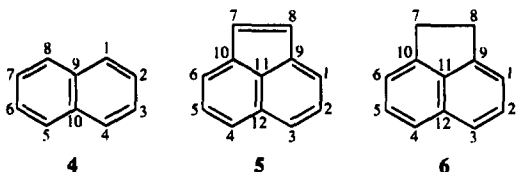


Tabelle 3. <sup>3</sup>J-Werte und Bindungsparameter in **1**, **4**, **5** und **6**

Verbindung	Bindung	<sup>3</sup> J[Hz]	P <sub>μ,ν</sub> (HMO) <sup>a</sup>	P <sub>μ,ν</sub> (HMO) <sup>b</sup>	R <sub>μ,ν</sub> [Å] <sup>c</sup>
<b>1</b>	1,2	7·21	0·625	0·635	1·408
	2,3	8·31	0·709	0·723	1·377
<b>4</b>	1,2 = 3,4	8·28 <sup>15</sup>	0·725	0·720	1·378 <sup>d</sup>
	2,3	6·85 <sup>15</sup>	0·603	0·606	1·418 <sup>d</sup>
<b>5</b>	1,2	6·83 <sup>e</sup>	0·625	0·604	1·419
	2,3	8·07 <sup>e</sup>	0·710	0·704	1·384
<b>6</b>	1,2	6·99 <sup>e</sup>	—	0·617	1·414
	2,3	8·28 <sup>e</sup>	—	0·720	1·378

<sup>a</sup>Nach üblicher HMO-Rechnung ermittelte Werte; hier nur zum Vergleich aufgeführt.

<sup>b</sup>Berechnet nach Gleichung (2).

<sup>c</sup>Berechnet nach Gleichung (3).

<sup>d</sup>Röntgenographisch<sup>22</sup> wurden 1·364 bzw. 1·415 Å ermittelt.

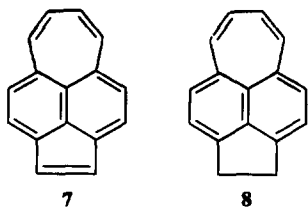
<sup>e</sup>Diese Arbeit; vgl. hierzu Lit.<sup>23</sup>

das Signal bei  $\delta = 139.92$  ppm im Gegensatz zu dem bei  $\delta = 139.87$  ppm im nichtentkoppelten Spektrum eine grosse  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung von 160 Hz neben kleineren Kopplungen aufweist, muss man dieses den C-Atomen C-8 und C-9 zuschreiben. Alle übrigen Signale zeigen im nichtentkoppelten Spektrum eine grosse  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung bis auf das bei  $\delta = 139.87$  ppm erscheinende Signal, so dass dieses nur den C-Atomen C-11 und C-12 zugeordnet werden kann. Das bei  $\delta = 127.72$  ppm zentrierte Signal zeigt im nichtentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektrum drei  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen: 161.0, 12.5 und 5.0 Hz; wir ordnen dieses Signal den C-Atomen C-1 und C-6 zu. Die Signale bei  $\delta = 128.83$  bzw. 128.76 ppm entsprechen den verbleibenden Kohlenstoffen von **1**. Im  $^{13}\text{C}$ -PND-Spektrum ist das Signal bei  $\delta = 128.76$  ppm von wesentlich grösserer Intensität als dasjenige bei  $\delta = 128.83$  ppm, so dass man ersteres den C-Atomen C-2 und C-5 zuordnen könnte. Eine zweifelsfreie Entscheidung könnte jedoch nur über  $T_1$ -Messungen erfolgen. Tabelle 4 enthält die gesamten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von **1**.

Tabelle 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **1** (Solvens: Aceton- $D_6$ )

C-Atome	$^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung $\delta$ (ppm) <sup>a</sup>
C-1/C-6	127.72
C-3/C-4	128.83
C-2/C-5	128.76
C-7/C-10	127.09
C-8/C-9	139.92
C-11/C-12	139.87
C-13	139.17
C-14	138.89

<sup>a</sup>Bezogen auf TMS; Daten umgerechnet unter Benutzung von  $\delta_{\text{CS}_2} = 193.7$  ppm (extern.).



Bezüglich der einzelnen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen ähnelt **1** weitgehend dem Acepleiadien (**8**),<sup>7</sup> wenngleich auch die grösste relative Shiftdifferenz ( $\Delta\delta = 12.83$  ppm) eher in der Grössenordnung derjenigen des Acepleiadylens (**7**) liegt. Wie bei **8** gibt sich auch bei **1** die Reaktivität nicht in den Absolutwerten der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der reaktiven Stellen C-7/C-10 und C-8/C-9 zu erkennen. Der Unterschied zwischen **1** und **7** kommt hingegen deutlich in den chemischen Verschiebungen der intraannularen C-Atome (C-13 und C-14) zum Ausdruck; gegenüber **1** absorbieren die entsprechenden C-Atome von **7** bei höherem Feld (Schiftdifferenz ca 12 ppm) infolge des

peripheren  $(4n+2)$ - $\pi$ -Elektronen-Ringstroms.<sup>7</sup> Shiftbereich sowie die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von C-13 und C-14 bei **1** sind von einer Grössenordnung, die man für ein nichtalternerendes  $14\pi$ -Elektronensystem erwarten darf.

#### Durchführung der Messungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen an **1**, **5** und **6** wurden an einem Spektrometer HA-100 der Fa. Varian Assoc., Palo Alto/USA durchgeführt. Die in den Tabellen 1-3 angegebenen Werte beziehen sich auf die deuteriochloroformischen Lösungen (20 Gew.-%). Die Kalibrierung erfolgte durch exakte Messung der Frequenz des Frequency Sweeps an mehreren Stellen der Spektren unter Benutzung des Zählers V 4315. Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an **1** wurden so ausgeführt: 1.2 g Pleiadien<sup>4b</sup> wurden in 4 ml Aceton- $D_6$  gelöst und bei 25.2 MHz an einem XL-100-Spektrometer der Fa. Varian im CW-Verfahren gemessen. Die Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums erfolgte zunächst unter Protonen-Rauschentkopplung (PND). Aceton- $D_6$  diente als Deuterium-Lock, während  $^{13}\text{CS}_2$  (auf 60-70% angereichert) als externer Standard benutzt wurde. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden insgesamt 16 Einzeldurchgänge unter Verwendung des "Spectro System 100" der Fa. Varian akkumuliert. Die in Tabelle 4 verzeichneten chemischen Verschiebungen wurden dem so aufgenommenen PND-Spektrum entnommen. Ausserdem wurde von **1** auch ein  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ohne Protonen-Rauschentkopplung im CW-Verfahren gemessen.

Die Spektrenberechnungen mit dem Computerprogramm LAOCN 3<sup>5</sup> erfolgten an einem IBM-Rechner 370/145.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>B. Pullman, A. Pullman, G. Berthier und J. Pontis, *J. Chim. Phys.* **49**, 20 (1952); J. Koutecký, P. Hochman und J. Michl, *J. Chem. Phys.* **40**, 2439 (1964); B. J. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5156 (1966); K. Fukui und H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **39**, 2116 (1966); N. Tyutyulkov und F. Fratev, *Monatsh. Chem.* **97**, 969 (1966); R. Zahradník und C. Párkányi, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **30**, 3016 (1965); R. Zahradník, J. Michl und J. Koutecký, *Ibid.* **29**, 1932 (1964)
- <sup>2</sup>V. Boekelheide und G. K. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 653 (1956)
- <sup>3</sup>P. D. Gardner und R. J. Thompson, *J. Org. Chem.* **22**, 36 (1957)
- <sup>4</sup>J. Meinwald, G. E. Samuelson und M. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7604 (1970); J. E. Shields, D. Gavrilovic, J. Kopecký, W. Hartmann und H.-G. Heine, *J. Org. Chem.* im Druck; J. Murata und K. Nakasuji, *Tetrahedron Letters* **47** (1973); <sup>4</sup>R. M. Pagni und C. R. Watson, *Ibid.* **59** (1973)
- <sup>5</sup>Neue Version von LAOCOON II; vgl. hierzu: S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964)
- <sup>6</sup>T. Schaefer und W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **41** 966 (1963); vgl. auch W. A. Schneider, H. J. Bernstein und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3497 (1958)
- <sup>7</sup>A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2395 (1970)

- <sup>8</sup>S. Castellano, C. Sun und R. Kostelnik, *Tetrahedron Letters* 5205 (1967); M. A. Cooper und S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6325 (1969)
- <sup>9</sup>vgl. die Zusammenstellung bei J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Bd. I, S. 160 ff, Pergamon Press, Oxford (1965)
- <sup>10</sup>H. Günther, *Z. Naturforsch. B* **24**, 680 (1969)
- <sup>11</sup>M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **33**, 1842 (1960)
- <sup>12</sup>H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann.* **706**, 1 (1967)
- <sup>13</sup>H. Günther und R. Wenzl, *Z. Naturforsch. B* **22**, 389 (1967)
- <sup>14</sup>M. A. Cooper und S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1605 (1970)
- <sup>15</sup>J. B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron* **26**, 1755 (1970)
- <sup>16</sup>Es sei hier daran erinnert, dass zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung eine lineare Beziehung existiert.<sup>17</sup>
- <sup>17</sup>vgl. L. Salem, *Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, S. 134 ff, A. Benjamin, New York 1966
- <sup>18</sup>N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962)
- <sup>19</sup>M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963)
- <sup>20</sup>J. N. Murrell und V. M. S. Gil, *Theor. Chim. Acta* **4**, 114 (1966)
- <sup>21</sup>J. A. Pople und D. P. Santry, *Mol. Phys.* **8**, 1 (1964)
- <sup>22</sup>D. W. J. Gruickshanks und R. A. Sparks, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **258**, 270 (1960)
- <sup>23</sup>M. J. S. Dewar und R. C. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2704 (1963)
- <sup>24</sup>T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5397 (1966)
- <sup>25</sup>H. L. Retcofsky, J. M. Hoffman und R. A. Friedel, *J. Chem. Phys.* **46**, 4545 (1967)
- <sup>26</sup>K. F. Kuhlmann und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7355 (1968)