

¹H- UND ¹³C-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 ¹H- und ¹³C-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 π -Elektronensystem zeigt 1 ein für solche Verbindungen typisches ¹³C-Spektrum; die chemischen Verschiebungen werden vergleichend mit denen verwandter Kohlenwasserstoffe diskutiert.

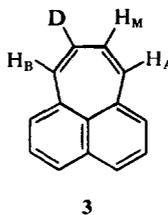
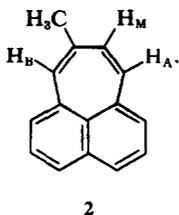
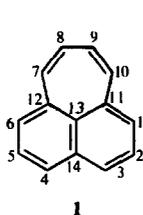
Abstract—The results of proton and carbon magnetic resonance studies on pleiadiene (1) are reported. Data are discussed with respect to the structure of 1. Proton resonance studies indicate for 1 a rather planar configuration. Bonding phenomena in the two six-membered rings are only small affected by the 1,8 bridging of the naphthalene. As nonalternant 14 π -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.¹ Der Grundkörper, Pleiadien (1), wurde 1956/57 unabhängig von Boekelheide² und Gardner³ 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,⁴ die nun eingehendere Untersuchungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften ermöglichen. Im folgenden berichten wir über ¹H- und ¹³C-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 3.⁵

In Analogie zu den Zuordnungsproblemen beim Acepleiadien und Acepleiadylen^{6,7} galt es auch im Fall von 1, zunächst eine eindeutige Zurodnung des AA'- bzw. BB'-Teils der vier cycloolefinischen Wasserstoffe des C₄-Fragments zu treffen. Mit dem Methylpleiadien der gesicherten Struktur 2[†] sowie einem Monodeuteropleiadien, für das die Konstitu-



Zur Protonenresonanz des Pleiadiens

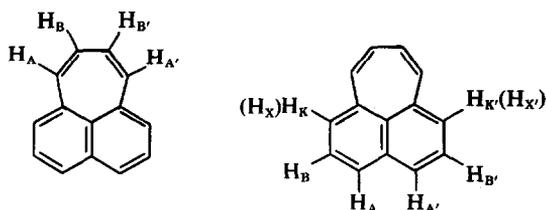
Bei der ¹H-Resonanz von 1 interessierte uns, ob man mit den Daten des AA'BB'-Systems der vier cycloolefinischen Protonen Aussagen über die Geometrie des durch die 1,8-Ueberbrückung des

tion 3 angegeben wird^{4c}, 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: $\delta_{HA} = 5.94_1$ ppm; $\delta_{HB} = 5.83_3$ ppm; $\delta_{HM} = 5.20_2$ ppm.

Die chemischen Verschiebungen der cycloolefi-

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



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.^{4c}

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 ϕ für die Konformationsanalyse geeignet.⁹ Für ³J (vicinale Kopplung) ist dabei lediglich der Absolutwert, für ⁴J (allylische Kopplung) jedoch auch das Vorzeichen von Bedeutung.¹⁰

Der Wert von 0.91 Hz für J_{AB} (⁴J) in 1 (s. Tabelle 1) spricht für eine weitgehend planare Anordnung des C₄-Fragments von 1, wenn man sowohl die theoretisch ermittelte Winkelabhängigkeit von ⁴J¹¹ als auch experimentell gewonnene Daten[†] betrachtet. Für den Torsionswinkel ϕ des in Abb. 1 dargestellten Molekülteils von 1 lassen sich als maximaler oberer Wert etwa 10° abschätzen.[†]

Tabelle 1. ¹H-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 3⁵ vgl.⁸

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

‡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. ¹H-NMR-Daten des ABX-Systems der aromatischen Protonen von 1 nach iterativem Parameterangleich*

δ_A	(ppm)	7.1337 ± 0.0003
δ_B	(ppm)	6.9066 ± 0.0003
δ_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

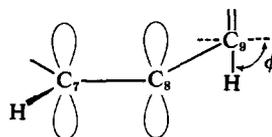


Abb 1.

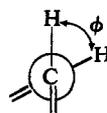


Abb 2.

Auch der Wert von 6.73 Hz für $J_{BB'}$ (³J) legt eine weitgehende Planarität nahe, wenn man die sp²-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 3⁵ iterativ verbessert. Tabelle 2 enthält die so ermittelten Daten.‡ Manatt *et al.*¹⁴ sowie Günther *et al.*¹⁵ haben in letzter Zeit bestimmte Gesetzmässigkeiten zwischen dem "steric strain" und den Kopplungskonstanten bzw. zwischen diesen und der C—C-Bindungslänge sowie der MO- π -Bindungsordnung aufgezeigt.¹⁶ Nach Jonathan *et al.*¹⁸ kann Gleichung (1) für die Korrelation der HMO- π -Bindungsordnung $P_{\mu,\nu}$ mit den ³J-Werten (ortho-Kopplung) in benzoiden Aromaten verwendet werden. Nach neueren Untersuchungen¹⁵ 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

Theorie¹⁹ und nach den Ergebnissen einer MO-Rechnung,²⁰ die auf dem Pople-Santry-Ansatz²¹ basiert, ermittelten Günther *et al.*¹⁵ die mit Gleichung (3) formulierte lineare Beziehung zwischen ³J und der Bindungslänge R_{μ,ν}.

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

Im Sinne der Gleichungen (2) und (3) haben wir die für **1** ermittelten Kopplungskonstanten J_{BX} und J_{AX} zur Charakterisierung der 1,2- und 2,3-Bindung herangezogen (s. Tabelle 3). Die entsprechenden Daten des Naphthalins (4),¹⁵ 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 3⁵ 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 (⁴J) 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 ⁴J-Werte zwischen 1·17 und 1·24 Hz gefunden wurden.¹⁵ Bei grossen "steric strain"-Effekten müsste eine wesentlich kleinere *meta*-Kopplung auftreten.^{14,15}

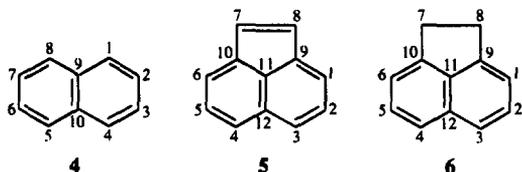


Tabelle 3. ³J-Werte und Bindungsparameter in **1**, **4**, **5** und **6**

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

^aNach üblicher HMO-Rechnung ermittelte Werte; hier nur zum Vergleich aufgeführt.

^bBerechnet nach Gleichung (2).

^cBerechnet nach Gleichung (3).

^dRöntgenographisch²² wurden 1·364 bzw. 1·415 Å ermittelt.

^eDiese Arbeit; vgl. hierzu Lit.²³

Zur ¹³C-Resonanz des Pleiadiens

Zur weiteren Charakterisierung von **1** schienen uns auch die ¹³C-NMR-Daten aufschlussreich zu sein. Hierbei interessierte uns vor allem der Vergleich mit den bekannten Daten des Acepleiadylen (7),⁷ des Acepleiadiens (8)⁷ und des Naphthalins (4).^{24,25} Im protonen-rauschenkoppelten ¹³C-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 ¹³C-Spektrum von **1** aufgenommen.

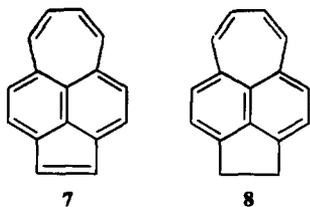
Da die bei δ = 139·17 bzw. 138·89 ppm auftretenden Signale jeweils nur einem C-Atom entsprechen und im nichtenkoppelten Spektrum keine grosse ¹³C-¹H-Kopplung aufweisen, sind diese Absorptionen nur den quartären Kohlenstoffen **13** bzw. **14** zuzuordnen. Ohne Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten 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 ¹³C-¹H-Relaxationsmechanismus gewöhnlich die Dipol-Dipol-Relaxation überwiegt.²⁶ Da das Signal bei höchstem Feld (δ = 127·09 ppm) ausser einer grossen ¹³C-¹H-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)⁷ 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

das Signal bei $\delta = 139.92$ ppm im Gegensatz zu dem bei $\delta = 139.87$ ppm im nichtentkoppelten Spektrum eine grosse ^{13}C - ^1H -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}C - ^1H -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}C -Spektrum drei ^{13}C - ^1H -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}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}C -chemischen Verschiebungen von **1**.

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

C-Atome	^{13}C -chemische Verschiebung δ (ppm) ^a
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

^aBezogen auf TMS; Daten umgerechnet unter Benutzung von $\delta_{\text{CS}_2} = 193.7$ ppm (extern.).



Bezüglich der einzelnen ^{13}C -chemischen Verschiebungen ähnelt **1** weitgehend dem Acepleiadien (**8**),⁷ wenngleich auch die grösste relative Shift-differenz ($\Delta\delta = 12.83$ 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}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 $(4n+2)$ - π -Elektronen-Ringstroms.⁷ Shiftbereich sowie die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-13 und C-14 bei **1** sind von einer Grössenordnung, die man für ein nichtalternerendes 14π -Elektronensystem erwarten darf.

Durchführung der Messungen

Die ^1H -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}C -NMR-Messungen an **1** wurden so ausgeführt: 1.2 g Pleiadien^{4b} 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}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}C -Spektrum ohne Protonen-Rauschentkopplung im CW-Verfahren gemessen.

Die Spektrenberechnungen mit dem Computerprogramm LAOCN 3⁵ erfolgten an einem IBM-Rechner 370/145.

REFERENCES

- ¹B. 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)
- ²V. Boekelheide und G. K. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 653 (1956)
- ³P. D. Gardner und R. J. Thompson, *J. Org. Chem.* **22**, 36 (1957)
- ⁴J. 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); ⁴R. M. Pagni und C. R. Watson, *Ibid.* **59** (1973)
- ⁵Neue Version von LAOCOON II; vgl. hierzu: S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964)
- ⁶T. 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)
- ⁷A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2395 (1970)

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