

DIE BERECHUNG VON MOLEKÜLGEOMETRIEN GESPANNTER KONJUGIERTER KOHLENWASSERSTOFFE

H. J. LINDNER*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt, D-61 Darmstadt

(Received in Germany 7 September 1973; Received in the UK for publication 30 November 1973)

Zusammenfassung—Eine zur Berechnung von Molekülgeometrien konjugierter Kohlenwasserstoffe entwickelte kombinierte π -SCF-LCAO-MO- und Kraftfeld-Methode wird vorgestellt und ihre Leistungsfähigkeit an einer Reihe von Beispielen aufgezeigt.

Abstract—A combined π -SCF-LCAO-MO and force field method developed for the calculation of molecular geometries of strained hydrocarbons is presented. The scope of the method is shown by a series of examples.

EINLEITUNG

Berechnungen der elektronischen Struktur von π -Elektronensystemen konjugierter Kohlenwasserstoffe durch semiempirische π -SCF-LCAO-MO-Methoden liefern bei Parametrisierung für den Grundzustand sehr gute Werte für Atomisierungsenergien und Bindungslängen spannungsfreier konjugierter Kohlenwasserstoffe. Diese MO-Verfahren setzen ein starres σ -Gerüst voraus, das alle Spannungen im Molekül aufnimmt. Die Bindungslängen von π -Bindungen werden bei diesen Rechnungen entsprechend den π -Bindungsordnungen verändert¹ oder durch Minimierung der Energie des Moleküls² bestimmt. Der Einfluss von Spannungen innerhalb des Moleküls auf Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionen und Knickungen wird vernachlässigt. Vor allem bei gespannten konjugierten Verbindungen ist die Molekülgeometrie jedoch stark von Spannungseffekten abhängig. Will man an der einfachen π -SCF-Rechnung festhalten, so bieten sich zur Erfassung der Molekülspannung empirische Kraftfeldmodelle an, wie sie von Westheimer eingeführt wurden.³ Dieser Weg wurde bereits von einigen Autoren beschrritten. So veröffentlichten Allinger und Mitarbeiter ein Verfahren, das die π -Elektronensysteme konjugierter Verbindungen, für die durch Kraftfeldmodelle berechnete σ -Gerüste verwendet werden, nach der PPP-Methode behandelt.⁴ Boyd entwickelte ein Kraftfeldmodell zur Bestimmung thermodynamischer Funktionen von Cyclophanen, wobei er für die π -Bindungen feste Gleichgewichtsbindungsängen von 1,390 Å annahm.⁵ Ein ähnliches Verfahren publizierten Simonetta und Mitarbeiter zur Berechnung der Molekülstruktur von 1,6,8,13 Propan-1,3-diyliiden[14]annulen⁶ und *p*-Nitrobiphenyl.⁷ Durch anschließende MO-Rechnungen erhalten die Autoren Aussagen über die energetischen Verhältnisse in den Molekülen.

Ausgehend von π -SCF-LCAO-MO-Rechnungen unter Berücksichtigung nichtbindender Wechselwirkungen, allerdings unter der Annahme starrer Bindungslängen und -winkel untersuchte I. Fischer-Hjalmar⁸ die Struktur des Butadiens und Biphenyls. Ähnliche Untersuchungen erfolgten später durch Dewar und Harget⁹ mit dem von ihnen ausgearbeiteten π -SCF-Verfahren, das zu sehr guten Ergebnissen bei der Berechnung von Grundzuständen ungespannter konjugierter Kohlenwasserstoffe führt. Warshel und Karplus berechneten Potentialflächen konjugierter Moleküle nach einem π -SCF-Verfahren unter Berücksichtigung der Orbitalüberlappung in Verbindung mit einem Kraftfeldmodell.¹⁰

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, ausgehend von den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen nichtalternierender Kohlenwasserstoffe durch Kombination von π -SCF-LCAO-MO-Rechnung und empirischem Kraftfeldmodell die Molekülgeometrien gespannter Kohlenwasserstoffe zu berechnen. Durch die Einfügung der Kraftfeldrechnung zur Ermittlung der Molekülgeometrie in die SCF-Prozedur soll die wechselseitige Beziehung zwischen der Molekülgeometrie und der Struktur des π -Elektronensystems erfasst werden.

Die Rechenmethode

Für das hier dargestellte π -SCF-LCAO-MO- und Kraftfeldverfahren wurde die von Dewar und Harget für Grundzustände konjugierter Kohlenwasserstoffe parametrisierte π -SCF-Methode mit einem Verfahren zur Bestimmung der Molekülgeometrie kombiniert, das im wesentlichen der Westheimer-Methode³ folgt und mit einer steepest-descent-Procedure ähnlich der von Wiberg¹¹ arbeitet. Minimiert wird die Deformationsenergie des Moleküls, die sich aus Beiträgen von

Bindungslängenänderungen, Bindungswinkeldeformationen, Torsionen von π -Bindungen, Knickungen an sp^2 -Zentren und nichtbindenden Wechselwirkungen zusammensetzt. Die Parametrisierung wurde so gewählt, dass die Molekülgeometrien optimal berechnet werden. Die einzelnen Spannungen werden wie folgt berücksichtigt:

1. *Bindungslängen.* Das Potential einer Bindungslängenänderung wird angenommen als

$$E_r = 0.5 k_r (r_o - r)^2.$$

Für π -Bindungen wird für die Gleichgewichtsbindungslänge r_o die von Dewar und de Llano¹ angegebene Beziehung

$$r_o = 1.512 - 0.174 p_{\mu\nu} [\text{Å}]$$

zwischen der Bindungslänge und der π -Bindungsordnung p verwendet. Für π -Bindungen, die von vier weiteren π -Bindungen flankiert sind, hat sich eine modifizierte Gleichung

$$r_o = 1.527 - 0.174 p_{\mu\nu} [\text{Å}]$$

als vorteilhaft erwiesen.

Für die weiteren auftretenden Bindungen werden folgende Werte verwendet:

sp^2 -C- sp^3 -C	$r_o = 1.528 \text{ Å}$
sp^2 -C- sp^2 -C	$r_o = 1.544 \text{ Å}$
C-H	$r_o = 1.08 \text{ Å}$

Die Kraftkonstante einer C-C-Bindung wird nach der von Dewar und de Llano angegebenen Beziehung¹

$$k_r = -31.514 r_o^{-2} + 130.071 r_o^{-4} - 70.269 r_o^{-6} [\text{mdyn Å}^{-1}]$$

berechnet. Wie Boyd⁵ nehmen wir für die C-H-Bindung

$$k_r = 5.00 \text{ mdyn Å}^{-1}$$

an.

2. *Bindungswinkel.* Für Deformationen der Bindungswinkel wird folgender Potentialansatz verwendet:

$$E_\alpha = 0.5 k_\alpha (\alpha_o - \alpha)^2.$$

Für sp^2 -Zentren wird eingesetzt:

$$\alpha_o = 120^\circ \quad k_\alpha = 0.572 \text{ mdyn Å rad}^{-2}$$

für sp^3 -Zentren:

$$\alpha_o = 110^\circ \quad k_\alpha = 0.572 \text{ mdyn Å rad}^{-2}$$

Diese Werte liegen etwas über den von Allinger für

sp^3 -C-Atome¹² und sp^2 -C-Atome¹³ angegebenen Werten, sind aber deutlich kleiner als die von Westheimer³ verwendeten.

3. *Torsionen von π -Bindungen.* Torsionen im π -Elektronensystem werden nach der Formel

$$E_\theta = U_\theta p_{\mu\nu} \sin^2 \vartheta; \quad U_\theta = 0.075 \text{ mdyn Å}$$

berücksichtigt. Die Torsionsenergie wird also proportional der π -Bindungsordnung angenommen. Die hier angegebene Beziehung gibt den Energieverlauf bei Torsionen, wie er von Fischer-Hjalmar⁸ sowie Dewar und Harget⁹ beim Butadien und Biphenyl berechnet wurde, gut wieder. Für jede π -Bindung werden alle vier Torsionswinkel berechnet und zur Bestimmung der Gesamttorsionsenergie verwendet. Der mittlere Torsionswinkel

$$\bar{\vartheta} = \vartheta_1 + \vartheta_2 + 360 - (\vartheta_3 + \vartheta_4)$$

wird für die SCF-Rechnung benötigt.

4. *Knickungen an sp^2 -Zentren.* Abweichungen von sp^2 -Zentren von der ebenen Form werden durch das Potential

$$E_\varphi = 0.5 k_\varphi \varphi^2; \quad k_\varphi = 0.45 \text{ mdyn Å rad}^{-2}$$

berücksichtigt. Die verwendete Kraftkonstante ist wesentlich kleiner als die von Boyd⁵ angegebene ($k_\varphi = 0.8 \text{ mdyn Å rad}^{-2}$). φ ist definiert als der Winkel zwischen der Ebene, die aus dem zentralen sp^2 -Zentrum und zwei Nachbaratomen gebildet wird und der Bindung des Zentralatoms an das dritte Nachbaratom.

5. *Nichtbindende Wechselwirkungen.* Nichtbindende Wechselwirkungen werden nach den Potentialen von Bartell¹⁴ zwischen Atomen, die über mehr als zwei Zentren miteinander verbunden sind, berechnet:

$$E_{nb} = E_{HH} + E_{CC} + E_{HC}$$

$$E_{HH} = 45.8 \exp(-r/0.245) - 2.98 r^{-6} [\text{mdyn Å}]$$

$$E_{CH} = 0.868 r^{-6} (358 \exp(-r/0.490) - 1) [\text{mdyn Å}]$$

$$E_{CC} = 2.080 r^{-12} - 2.26 r^{-6} [\text{mdyn Å}].$$

Aus den einzelnen Potentialen werden die Kräfte an jedem Atom berechnet. Die Koordinatenbestimmung erfolgt nach der steepest-descent-Methode entsprechend dem berechneten Kraftfeld. Die Molekülstruktur wird solange variiert, bis die Spannungsenergie

$$E_s = \sum_r E_r + \sum_\alpha E_\alpha + \sum_\theta E_\theta + \sum_\varphi E_\varphi + \sum_{nb} E_{nb}$$

minimal wird.

Die beschriebene Methode der Berechnung von Molekülgeometrien wird zwischen die SCF-Zyklen

der π -SCF-Rechnung eingeschoben und verwendet die zuletzt berechneten π -Bindungsordnungen. In den nächsten SCF-Zyklus gehen die Abstände und Torsionen innerhalb des Moleküls über die Resonanzintegrale

$$B_{\mu\nu} = K_{CC} S_{\mu\nu} (r_{\mu\nu}) \cos \bar{\delta}$$

und die Zweizentrenrepulsionsintegrale

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\sqrt{r_{\mu\nu}^2 + (e^2/\gamma_{\mu\nu})^2}}$$

ein. Dabei ist $S_{\mu\nu} (r_{\mu\nu})$ das Überlappungsintegral der 2pz-AOs der Kohlenstoffatome μ und ν .

Es reicht allgemein aus, die Molekülgeometrie zwischen den ersten vier bis fünf SCF-Zyklen und nach Abschluss der SCF-Rechnung zu optimieren.

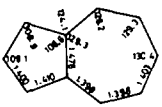
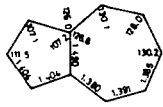


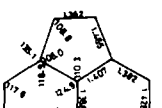

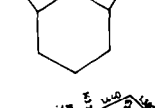
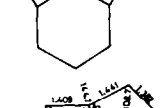

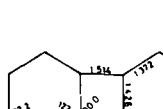


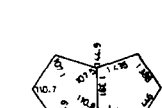

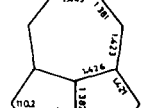





Zur Durchführung der Rechnung liegt ein Fortran-IV-Programm für Moleküle mit bis zu 40 Atomen vor.

ERGEBNISSE

Berechnete Molekülgeometrien und gemessene Bindungslängen und -winkel ebener konjugierter Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die experimentellen Daten stammen aus Röntgenstrukturanalysen, die zum Teil an substituierten Systemen durchgeführt worden sind. Im Fall des Azulens (1) wurde die Struktur der Azulen-1,3-dipropionsäure¹⁵ zum Vergleich herangezogen, bei 4, 5 und 7 die Strukturen von 2 - Phenyl - 5, 7 - dimethylcyclopent[cd]azulen,¹⁶ 3, 5, 8, 10 - Tetramethylaceheptylen¹⁷ und 4 - Methylpentalen[6, 6a, 1, 2-def]heptalen.¹⁸ Die Daten wurden teilweise durch Mittelung der Symmetrie der Grundkörper angenähert (1, 4 und 5). Nur beim Biphenylen¹⁹ und beim 4, 8 - Dihydrodibenzo[cd, gh]pentalen (6)²⁰ ist ein direkter Vergleich mit Daten aus Röntgenstrukturanalysen möglich.

Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Bindungslängen zeigt mittlere Abweichungen von

Tabelle 1. Berechnete und gemessene Bindungslängen (r) und Bindungswinkel (α) ebener konjugierter Kohlenwasserstoffe in Å bzw. Grad. Die berechneten Spannungsenergien E_s sind in eV angegeben.

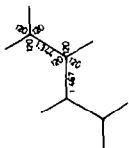
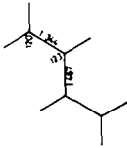

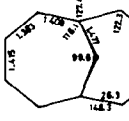



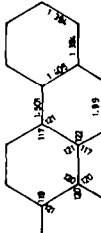
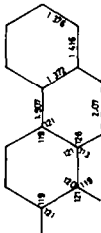

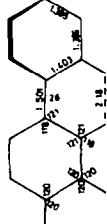
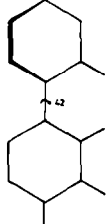


r, α berechnet	E_s	r, α gemessen	$\cdot sp^3$ -Zentrum	r, α berechnet	E_s	r, α gemessen
	0.90		1		2.39	
	0.86		2			
	3.69		3		2.34	
	2.02		4		2.43	
	1.36		5		1.91	
						6
						7
						8
						9

0.015 Å, wobei die maximalen Fehler unter 0.035 Å liegen. Bei den Bindungswinkeln werden mittlere Abweichungen von 1.5°, bei maximalen Unterschieden von 3.5° beobachtet. Die grössten Abweichungen zwischen Rechnung und Messung werden an Ringverknüpfungsstellen gefunden. Diese Abweichungen, die beim Pentaleno[2,2a,1,6-def]heptalen (7) besonders auffallen, sind entweder durch einen systematischen Fehler des Rechenverfahrens verursacht oder auf die Vernachlässigung der Gruppenschwingungseffekte bei den durch Röntgenstrukturanalysen bestimmten Daten zurückzuführen.

Von Acenaphthylen (2), Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (8)²¹ und Azuleno[8,8a,1,2-def]heptalen (9)²² sind bisher keine Röntgenstrukturanalysen veröffentlicht. Die berechneten Bindungslängen

dieser Verbindungen weichen zum Teil stark von Werten ab, die allein von π -Bindungsordnungen aus π -SCF-Rechnungen abgeleitet sind. Die Doppelbindung im Fünfring des Acenaphthylens wird z.B. durch die Spannung stark aufgeweitet (π -SCF-Rechnung 1.353 Å, hier 1.362 Å). Die zentrale Bindung in 8 ist von 1.424 Å (π -SCF-Rechnung) auf 1.382 Å gestaucht. In 9 fällt die starke Bindungsalternanz in den beiden äusseren siebengliedrigen Ringen bei wesentlich geringerer Bindungsalternanz im mittleren Siebenring auf. Die Moleküle 6 bis 9 können bedingt durch Spannungseffekte ohne grossen Energieverlust etwas aus der ebenen Form abweichen. Es können leichte Verdrillungen (7) oder Knickungen (6, 8 und 9) auftreten, die aber in allen Fällen so geringfügig sind, dass keine Beeinflussung der π -Elektronensysteme zu erwarten ist.

Tabelle 2. Berechnete und gemessene Bindungslängen (r), Bindungswinkel (α) und Torsionswinkel (ϑ) nichtebener Kohlenwasserstoffe in Å bzw. Grad. Die berechneten Spannungsenergien E_s sind in eV angegeben.

		· sp ³ -Zentrum					
r, α, ϑ berechnet	E_s	r, α, ϑ gemessen		r, α, ϑ berechnet	E_s	r, α, ϑ gemessen	
	0.01		10		2.09		14
	0.08		11		1.06		15
	0.19		12		2.17		16
	0.13		13		1.62		17
					2.27		18

Die angegebenen Spannungsenergien resultieren nahezu vollständig aus Bindungswinkeldeformationen.

Ergebnisse von Berechnungen und Messungen von Molekülgeometrien nichtebener konjugierter Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Vergleichsdaten stammen aus Ergebnissen von Elektronenbeugungsuntersuchungen am Butadien²³ und Biphenyl,²⁴ sowie Röntgenstrukturanalysen von Biphenyl,²⁵ 1,6-Methano[10]-2-carbonsäure²⁶ und 2,2a,3,4-Tetrahydro-1H-cyclopent[cd]inden-1-carbonsäure.²⁷ Auch hier kann allgemein eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Molekülgeometrien festgestellt werden. Am Butadien und Biphenyl werden die Einflüsse der Spannungen auf die Konformation deutlich. In Übereinstimmung mit Elektronenbeugungsergebnissen wird das *trans*-Butadien (10) als eben und nahezu spannungsfrei berechnet. *Cis*-Butadien (11) sollte nach unseren Berechnungen ebenfalls eben sein. Das Potential für eine Torsion um die zentrale Einfachbindung ist allerdings so flach, dass Torsionswinkel zwischen 0 und 10° möglich erscheinen. Durch die Abstossung der beiden inneren Wasserstoffatome sind die inneren Bindungswinkel aufgeweitet. Wie bei allen π -SCF-Rechnungen, die die Resonanzintegrale zwischen nicht gebundenen Zentren vernachlässigen, wird durch die Rechnung von Dewar und Harget das *cis*-Butadien als stabileres Isomeres berechnet (Atomisierungsenergien: *cis* 42.05 eV, *trans* 41.95 eV). Die Spannungsenergie verschiebt diese Energieverhältnisse zugunsten des *trans*-Butadiens (*cis* 41.90 eV, *trans* 41.94 eV). Der berechnete Energieunterschied beträgt etwa 1 kcal/Mol und erreicht damit nicht die experimentell bestimmte Energiedifferenz von 2.3 kcal/Mol.²⁸ Nach den Rechnungen ist die ebene Konformation des Biphenyls (12) nicht stabil. Wegen der nichtbindenden Wechselwirkungen der *o*-Wasserstoffatome sollte nach der Rechnung eine verdrillte Konformation mit einem Torsionswinkel $\vartheta = 26^\circ$ die günstigste sein. Die Rotationsbarriere für Drehungen über $\vartheta = 0^\circ$ wird zu etwa 2 kcal/Mol berechnet. Die Potentialkurven in Abhängigkeit von ϑ sind im Bereich $20^\circ < \vartheta < 40^\circ$ sehr flach. In ihrer Tendenz stimmen die Aussagen von Rechnung und Messung überein. Die Einebnung des Systems im Kristall, wie sie durch Röntgenstrukturanalyse beobachtet wurde, ist wohl auf den Energiegewinn durch die Packung im Kristall zurückzuführen. Beim 1,6-Methano[10]annulen (14) ist eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Molekülgeometrie auch im Hinblick auf die Verformung des π -Elektronensystems festzustellen.

Rechnungen an den zuerst von Rapoport und Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen 2,2a,3,4-Tetrahydro-1H-cyclopent[cd]inden (15),²⁹ 2,2a,3,3a,4,5-Hexahydro-1H-cyclopent[jkl]-as-indacen (16),³⁰ 1,9b-Dihydro-2H-cyclopenta[jk]-

fluoren (17)³¹ und Fluoraden (18),³² die sich durch eine leichte Hydrierbarkeit des Benzolkerns gegenüber anderen Verbindungen mit gespannten Benzolkernen auszeichnen,³³ zeigen, dass hier hohe Spannungen auftreten, die vor allem zu starken Stauchungen und Dehnungen der Bindungen führen. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Molekülstruktur von 15 demonstriert nochmals die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung.

SCHLUSSBEMERKUNG

Die Ergebnisse der vorgestellten π -SCF-LCAO-MO-Kraftfeld-Methode zeigen, dass das verwendete empirische Modell zur Berechnung von Molekülgeometrien gespannter konjugierter Kohlenwasserstoffe brauchbar ist. Die für die Rechnung festgestellten mittleren Abweichungen der Bindungslängen von 0.015 Å und der Bindungswinkel von 1.5° von experimentell bestimmten Werten erlauben gute Abschätzungen der Molekülgeometrien derartiger Verbindungen.

Die Rechnungen für diese Arbeit wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt und bei der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung—Bereich Darmstadt—durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹M. J. S. Dewar und C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969)
- ²D. H. Lo und W. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* **46**, 2027 (1968)
- ³F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry* (Hrsg. M. S. Newman) Kap 2, Wiley, New York (1956)
- ⁴N. L. Allinger, M. A. Miller, L. W. Chow, R. A. Ford und J. C. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3430 (1965)
- ⁵R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968)
- ⁶A. Gavezzotti, A. Mugnoli, M. Raimondi und M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 425 (1962)
- ⁷G. Casalone, A. Gavezzotti und M. Simonetta, *Ibid Perkin II*, 342 (1973)
- ⁸I. Fischer-Hjalmars, *Tetrahedron* **19**, 1805 (1963)
- ⁹M. J. S. Dewar und A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **315**, 443 (1970)
- ¹⁰A. Warshel und M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5612 (1972)
- ¹¹K. B. Wiberg, *Ibid.* **87**, 1070 (1965)
- ¹²N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, *Ibid.* **93**, 1637 (1971)
- ¹³N. L. Allinger und J. T. Spargue, *Ibid.* **94**, 5734 (1972)
- ¹⁴L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960)
- ¹⁵H. L. Ammon und M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4794 (1966)
- ¹⁶H. J. Lindner, *J. Chem. Soc. B* 802 (1970)
- ¹⁷E. Carstensen-Oeser und G. Habermehl, *Angew. Chem.* **80**, 564 (1968); R. Quasba, F. Brandl, W. Hoppe und R. Huber, *Acta Cryst.* **B25** 1198 (1969)
- ¹⁸H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **102**, 2456 (1969)
- ¹⁹J. K. Fawcett und J. Trotter, *Acta Cryst.* **20**, 87 (1962)

- ²⁰B. M. Trost, P. L. Kinson, C. A. Maier und I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7275 (1971)
- ²¹H. Reel und E. Vogel, *Angew. Chem.* **84**, 1064 (1972)
- ²²K. Hafner, G. Hafner-Schneider und F. Bauer, *Ibid.* **80**, 801 (1968)
- ²³W. Haugen und M. Traetteberg, *Selected Topics in Structure Chemistry*, Universitetsforlaget, Oslo 1967; M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **22**, 628 (1968)
- ²⁴O. Bastiansen, *Ibid.* **3**, 408 (1949); A. Almelingen und O. Bastiansen, *Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr.* No. 4 (1958)
- ²⁵J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 1135 (1961)
- ²⁶M. Dobler und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1429 (1965)
- ²⁷H. J. Lindner und P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **106**, 2268 (1973)
- ²⁸J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley und F. G. Brickwedde, *J. Chem. Phys.* **14**, 67 (1946)
- ²⁹H. Rapoport und J. Z. Pasky, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3788 (1956)
- ³⁰H. Rapoport und G. Smolinsky, *Ibid.* **82**, 1171 (1960)
- ³¹B. L. McDowell, G. Smolinsky und H. Rapoport, *Ibid.* **84**, 3531 (1962)
- ³²H. Rapoport und G. Smolinsky, *Ibid.* **82**, 934 (1962)
- ³³E. M. Arnett, J. C. Sanda, J. M. Bollinger und M. Barber, *Ibid.* **89**, 5398 (1967)