

- ⁶ H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- ⁷ Varian NMR Spectra Catalog, Varian Associates [1962, 1963].
- ⁸ G. G. HALL, A. HARDISSON u. L. M. JACKMAN, Disc. Faraday Soc. **34**, 15 [1962].
- ⁹ H.-H. PERKAMPUS u. U. KRÜGER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 447 [1967].
- ¹⁰ H.-H. PERKAMPUS u. U. KRÜGER, Chem. Ber. **100**, 1165 [1967].
- ¹¹ D. CURTIN, H. GRUEN u. B. SHOULDERS, Chem. Ind. **1958**, 1205.
- ¹² H.-H. PERKAMPUS, Z. Naturforsch. **22 a**, 1430 [1967].
- ¹³ A. ROSOWSKY u. E. J. MODEST, J. Org. Chem. **31**, 2607 [1966].
- ¹⁴ B. V. CHERY, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5386 [1968].
- ¹⁵ E. V. DONCKT, R. H. MARTIN u. F. GEERTS-ÉVRARD, Tetrahedron **20**, 1495 [1964].
- ¹⁶ H.-H. PERKAMPUS, P. MÜLLER u. J. V. KNOP, Z. Naturforsch. **26 b**, 83 [1971].

Reaktivitätsabschätzungen an substituierten Phenolen mit Hilfe semiempirischer MO-Methoden

H. STERK * und W. HOPELS

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **27 a**, 319—324 [1972]; eingegangen am 15. Dezember 1971)

Estimations of Reactivity on Substituted Phenols by Semiempirical MO-methods

The electron density distributions for a series of phenol derivatives in the ground state are calculated by HMO, EHT, CNDO, and MINDO/2 methods. The values thus obtained provide an explanation for the point of attack in electrophilic substitution reactions, a feature of particular interest being the displacement of a substituent by the attacking agent. The results of the applied MO-methods are compared and discussed.

Eine Reihe von Autoren, unter ihnen vor allem WHELAND¹, DEWAR², später FUKUI³, STREITWIESER et al.⁴ und BROWN⁵, konnten bereits zeigen, daß die einfache HMO-Methode Aussagen über den elektrophilen und nukleophilen Angriff zu treffen imstande ist, wenn die Ladungsdichten eines Moleküls im Grundzustand als Maß für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer Reaktion verwendet werden. Diese Aussagen stimmen bei einfachen Verbindungen mit den in entsprechenden Experimenten erhaltenen Ergebnissen überein, was besonders im Hinblick auf die dirigierende Wirkung von Substituenten von Interesse ist. Eine Tatsache, die um so bemerkenswerter erscheint, als es sich ja bei den errechneten Werten um ein Abbild der statischen – und nicht der dynamischen – Verhältnisse handelt. So ermöglichte es die HMO-Rechnung schon WHELAND¹, unter Einbeziehung des Nichtorthogonalitätsintegrals für einige einfache Monosubstitutionsprodukte des Benzols qualitative Aussagen hinsichtlich chemischer Verhaltensweisen zu treffen. Ebenso konnten DEWAR et al.² am Beispiel höherkondensierter aromatischer Systeme mit Hilfe der Nitrierung nachweisen, daß die HMO-Theorie auch hier eine gute Beschreibung möglich macht. FUKUI³,

STREITWIESER et al.⁴ und BROWN⁵ erweiterten später durch die Einführung der Frontier-Orbital-Methode die Aussagemöglichkeiten der HMO-Theorie.

In der vorliegenden Arbeit soll gleichfalls eine Erklärung für den Angriffspunkt der elektrophilen Substitution mittels der eingangs angeführten Verfahren gegeben werden, jedoch unter besonderer Berücksichtigung der Eliminierung der Methylolgruppe. Den experimentellen Ausgangspunkt zu dieser Fragestellung lieferten hierzu die Untersuchungen von ZIEGLER und seiner Schule, die sich im Zuge der Strukturaufklärung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten intensiv mit Nitrierungs- und Diazotierungsreaktionen an Phenolen bzw. deren Derivaten befaßt haben^{6–13}. Eines der wesentlichsten Ergebnisse, auf welches Ziegler in diesem Zusammenhang hinweisen konnte, war die Tatsache, daß z. B. im Falle der Reaktion von Methylsaligenin mit einer Diazoniumkomponente die Kupplung nicht an der freien 6-Stelle erfolgt, sondern unter Eliminierung des Methylolrestes am C-Atom 2 (Abb. 1).

Über ähnliche Beobachtungen wie Ziegler berichtet später auch ANDERSEN¹⁴ in einer Arbeit, in welcher er die Nitrierung von Phenolen, die am aroma-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. STERK, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Graz/Österreich.

* Herrn Prof. Dr. ERICH ZIEGLER, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

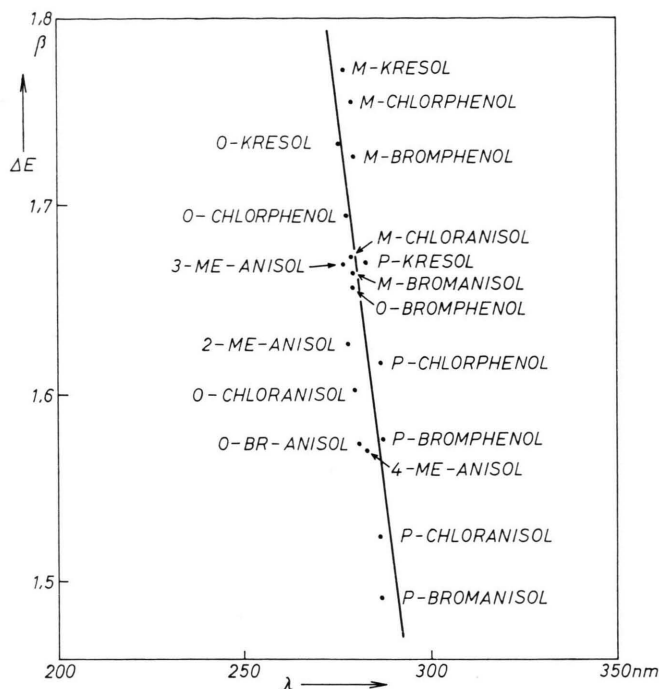


Abb. 1. UV-Regressionsgerade ($y = 6,157 - 0,016 x$).

tischen Kern kohlenstoffhaltige Gruppen tragen, behandelt.

Zur Beschreibung der elektrophilen Substitution im allgemeinen und dem gezeigten Reaktionsverhalten der Phenolderivate im besonderen haben wir zunächst eine Reihe unterschiedlich substituierter Phenole nach dem einfachen HMO-Formalismus berechnet und die erhaltenen Ladungsdichten mit den experimentell bekannten Orientierungseffekten in Korrelation zu bringen versucht. In Tab. 2 sind die Resultate für die entsprechenden Grundzustände zusammengefaßt. Die für die Durchführung der Rechnung notwendigen Coulomb- und Resonanzparameter sind aus Tab. 1 ersichtlich. Die Auswahl

i		α_i	i	j		β_{ij}
O	Ph—NO ₂	1,50	C	C	Ph—Me	0,70
O	Ph—OH	1,60	C	C	Co—Me	0,70
O	Ph—O—Me	1,30	C	N	Ph—NO ₂	0,80
O	C=O	1,20	C	O	Ph—OH	0,80
O	OH ₂ OH	1,60	C	O	Ph—OMe	0,90
C	Ph—Me	2,00	C	O	C=O	0,80
N	Ph—NO ₂	1,80	C	O	CH ₂ —OH	0,80
Cl	Ph—Cl	2,00	N	O	NO ₂	1,70
Br	Ph—Br	1,65	C	Cl	Ph—Cl	0,90
			C	Br	Ph—Br	0,70

Tab. 1. Coulomb- und Resonanzparameter.

dieser Größen erfolgte unter dem Gesichtspunkt einer möglichst optimalen UV-Regression (Abb. 1: $y = 6,157 - 0,016 x$).

Beim Vergleich der mit der HMO-Methode erhaltenen Resultate mit den experimentell bekannten Ergebnissen der elektrophilen Substitution findet man am Beispiel der Nitrierung, daß die Nitrogruppe das Substrat nahezu immer dort angreift, wo sich die Stellen höchster Ladungsdichten befinden. Eine Diskrepanz tritt beim 4-Chlor-Phenol zutage, das, wie wir durch Nacharbeiten eines Ansatzes von MOTTIER¹⁵ gefunden haben, fast ausschließlich in 2-Stellung nitriert wird. Dies steht in direktem Widerspruch zur Hückelschen Prognose, welche das C-Atom 3 und nicht das C-Atom 2 als den Ort der höheren Elektronendichte ausweist. Dasselbe gilt für die analoge Bromverbindung, wie überhaupt bei Halogenphenolen das HMO-Modell überfordert zu sein scheint. Für das Verhalten der erwähnten Phenolalkohole, deren einfachste Vertreter der p-OH-Benzylalkohol und das Methylsaligenin sind, gibt die HMO-Methode auf diese Weise leider keine brauchbaren Aussagen.

Als nächstes sind daher einige Phenolderivate mit Hilfe der EHT-Methode gerechnet worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die EHT keine Verbesserung bezüglich der Elektronendichteverteilung am aromatischen Kern bringt, obschon hier neben den π -Elektronen auch die σ -Elektronen in Rechnung gestellt werden (Tab. 3). Am Beispiel der drei Kresolisomeren sieht man sogar, daß die nach EHT errechneten Ladungsdichten z. Tl. Abweichungen von den Aussagen der einfachen HMO-Theorie aufweisen und sich gerade in diesen abweichenden Ergebnissen von den experimentellen Tatsachen (Nitrierung) entfernen. Während beim p-Kresol die Entscheidung, ob der elektrophile Angriff ortho- oder metaständig erfolgen soll, noch richtig getroffen wird, ist beim o-Kresol die Prognose nicht mehr so zutreffend wie nach der HMO-Methode erfüllt. Der Maximalwert an der zur OH-Gruppe freien ortho-Stelle wird zwar richtig angegeben, doch ist ein Angriff eines elektrophilen Agens in 3-Stellung, wie dies auf Grund der EHT-Ladungsdichteanordnung geschehen müßte, nicht bekannt. Die Nitrierung von o-Kresol liefert vielmehr je nach Versuchsbedingungen entweder vergleichbare Anteile von 4- und 6-substituierten isomeren Produkten¹⁶ oder das 4,6-Disubstitutionsprodukt¹⁷. Beim Kresol findet man eine ähnliche Verzerrung der Ergebnisse^{16, 17}. Schließlich er-

Verbindung	Ladungsdichten				
	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
2-Cl-Phenol	0,984	1,050	1,032	1,034	1,047
E. A. ^a	4- und 6-Monosubstitutionsprodukte				
3-Cl-Phenol	0,098	0,942	1,083	0,995	1,082
4-Cl-Phenol	1,043	1,047	0,976	1,047	1,043
E. A. ^a	100%				
2-Br-Phenol	0,982	1,058	1,031	1,040	1,047
3-Br-Phenol	1,105	0,942	1,090	0,995	1,087
4-Br-Phenol	1,043	1,054	0,974	1,054	1,043
E. A. ^b	es entsteht 2,4-di-NO ₂ -6-Br-Phenol				
2-Me-Anisol	1,024	1,030	1,049	1,019	1,066
3-Me-Anisol	1,098	0,962	1,080	0,995	1,086
E. A. ^c	17%		60%		23%
4-Me-Anisol	1,063	1,027	1,012	1,027	1,063
E. A. ^d	100%				
2-Cl-Anisol	1,000	1,051	1,047	1,033	1,067
E. A. ^e			42%		56%
3-Cl-Anisol	1,118	0,942	1,098	0,994	1,099
4-Cl-Anisol	1,062	1,046	0,990	1,046	1,062
E. A. ^f	60%, der Rest 2,6-di-NO ₂ -4-Cl-Phenol				
2-Br-Anisol	0,997	1,059	1,047	1,038	1,068
E. A. ^f			45%		52%
3-Br-Anisol	1,125	0,941	1,104	0,994	1,105
4-Br-Anisol	1,061	1,053	0,988	1,053	1,061
Benzylalkohol	0,998	1,034	0,966	1,034	0,998
p-OH-Benzylalkohol	1,044	1,031	0,998	1,031	1,044
E. A. ^g			100%		
1-p-OH-Phenyläthanol-2	1,044	1,031	0,998	1,031	1,044
p-OH-Acetophenon	1,044	1,034	1,000	1,034	1,044
3,5-di-Me-Phenol	1,100	0,961	1,096	0,961	1,100
2-Methylol-4-Me-Phenol (Me-Saligenin)	1,006	1,064	0,995	1,054	1,045

^a S. TAKAGI u. M. TANAKA, Chem. Zentr.-Bl. **1**, 182 [1926].

^b H. HODGSON u. E. SMITH, J. Chem. Soc. **134**, 2268 [1931].

^c Hoechst AG u. P. FRISCH, Ger. **1**, 159, 469 [1963].

^d S. YURA, A. NAGASAKA u. I. TANAKA, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) **55**, 436 [1952].

^e K. INGOLD u. E. W. SMITH, J. Chem. Soc. **1927**, 1690.

^f C. A. BUNTON, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, D. I. H. JACOBS, M. H. JONES, G. J. MINKOFF u. R. I. REED, J. Chem. Soc. **1950**, 2628.

^g Siehe Literaturzitat ¹².

Tab. 2. Ladungsdichten (q_i) von Phenol-(Anisol-)derivaten nach HMO und Ausbeuteverhältnisse beim elektrophilen Angriff (E. A.) in Prozent der praktischen Ausbeute.

brachte, wie Tab. 3 zeigt, die EHT bei den uns besonders interessierenden Molekülen p-OH-Benzylalkohol und Methylsaligenin ebenfalls keine Verbesserung.

Es ist daher der Versuch unternommen worden, mit Hilfe der CNDO-Methode eine Berechnung der statischen Reaktivitätsindizes durchzuführen. Wegen der begrenzten Kernspeicheranzahl des Computers sind auch hier, wie bei der EHT-Methode, nicht alle diejenigen Moleküle, die wir mit der HMO-Theorie betrachtet hatten, gerechnet worden, sondern wir haben das Problem auf einen kleineren Kreis von Verbindungen beschränkt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Beim Vergleich dieser Resultate mit jenen der einfachen HMO-Methode wird deut-

lich, daß die Aussagen beider Methoden, was die Ladungsdichteanordnungen in den einzelnen Molekülen betrifft, einander im wesentlichen gleichen.

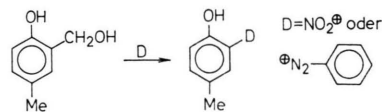
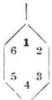

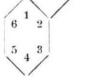
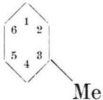











Abb. 2. Kupplung am Methylsaligenin.

Geringfügigen Unterschieden, wie sie etwa am Beispiel von m-Kresol zu sehen sind, ist keine allzu große Bedeutung zuzumessen. Hier gibt die HMO-Rechnung die Ladungsdichten in der Reihenfolge $2 > 6 > 4 > 5$ an, während aus der CNDO-Rechnung $6 > 2 > 4 > 5$ resultiert. Der Vergleich mit den von

Tab. 3. Ladungsdichten (q_1) von Phenolderivaten nach HMO (1), EHT (2), CNDO (3), MINDO/2 (4) und Ausbeuteverhältnisse beim elektrophilen Angriff (5) in Prozent der praktischen Ausbeute.

Verbindung	Me- thode	Ladungsdichten							
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8
Phenol OH 	1 2 3 4 5 ^a		1,046 4,169 4,056 4,092	0,998 4,095 3,973 3,937	1,035 4,142 4,024 4,025	0,998 4,095 3,975 3,944	1,046 4,167 4,046 4,067		
			30% ortho- und 70% para-Produkt						
Anisol OMe 	1 2 3 4 5 ^b		1,065 4,191 4,055 4,109	0,997 4,095 3,976 3,936	1,050 4,141 4,023 4,025	0,997 4,096 3,976 3,944	1,065 4,165 4,045 4,069		
			40% ortho- und 60% para-Produkt						
O-Kresol OH Me 	1 2 3 4 5 ^c		1,007 3,960 4,010 4,116	1,030 4,150 3,990 3,948	1,033 4,137 4,021 4,019	1,020 4,129 3,986 3,950	1,046 4,166 4,042 4,068		
					50%		50%		
m-Kresol OH Me 	1 2 3 4 5 ^a 5 ^c		1,079 4,243 4,063 4,088	0,963 3,857 3,937 3,957	1,065 5,114 4,039 4,040	0,996 4,057 3,970 3,926	1,068 4,220 4,066 4,110		
					37%		63%		2- und 6-NO ₂ -Produkt : 4-NO ₂ -Produkt = 2 : 3
p-Kresol OH Me 	1 2 ^d 3 ^d 4 ^d 5 ^e		1,045 4,165 4,051 4,083	1,028 4,148 3,989 3,950	0,997 3,935 3,985 4,039	1,028 4,147 3,990 3,958	1,045 4,162 4,042 4,059		
				100% ortho-Produkt					
p-OH-Benzylalkohol OH CH ₂ OH 	1 2 3 4 5 ^f		1,044 4,164 4,052 4,081	1,031 4,141 3,983 3,940	0,998 3,970 4,013 4,105	1,031 4,124 3,982 3,952	1,044 4,161 4,042 4,058		
					100%				
1-p-OH-Phenyl-Äthanol-2 OH CH ₂ -CH ₂ -OH 	1 2 3 ⁱ 4		1,044 4,164 4,082	1,031 4,181 3,948	0,998 3,947 4,037	1,031 4,144 3,989	1,044 4,166 4,052		

Verbindung	Me- thode	Ladungsdichten							
		q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8
p-OH-Acetophenon OH  CO-CH ₃	1 2 3 ⁱ 4		1,044 4,167 4,109	1,034 4,047 3,883	1,000 4,039 4,153	1,034 4,063 3,931	1,044 4,163 4,075		
Me-Saligenin OH  Me	1 2 3 ⁱ 4 5 ^f		1,006 3,989 4,122 100%	1,064 4,180 3,681	0,995 3,929 4,066	1,054 4,183 3,967	1,045 4,163 4,017		
Benzylalkohol  CH ₂ OH	1 2 3 4	1,026 4,139 4,004 3,985	0,998 4,098 3,990 3,968	1,034 4,135 4,001 3,987	0,966 3,935 3,982 4,059	1,034 4,152 4,004 3,982	0,998 4,101 3,991 3,966		
3,5-di-Me-Phenol OH  Me	1 2 ^d 3 ⁱ 4 ^d		1,100 4,255 4,098	0,961 3,885 3,948	1,096 4,245 4,053	0,961 3,885 3,941	1,100 4,256 4,125		
1-Naphthol OH 	1 2 3 ⁱ 4 5 ^g	0,942 3,367 3,634	1,066 4,194 4,110	0,995 4,100 3,932 Erstangriff in 4-Position	1,049 4,174 4,046	1,009 4,133 4,010	0,998 4,111 3,960	1,011 4,123 4,000	0,993 4,117 3,960
2-Naphtol OH 	1 2 3 ⁱ 4 5 ^h	1,066 4,210 4,132	0,952 3,365 3,617	1,029 4,158 4,062 1,6 Dinitritroprodukt	0,995 4,113 3,958	0,998 4,124 3,976	1,012 4,126 3,994	1,000 4,113 3,964	1,012 4,138 4,010

^a E. BARONI u. W. KLEINAU, Mh. Chem. **68**, 251 [1936].

^b C. BUNTON, J. Chem. Soc. **1947**, 1416.

^c S. VEIBEL, Ber. **63**, 2074 [1930].

^d Asymmetrische Ladungsverteilung wegen Berücksichtigung des räumlichen Aufbaues des Moleküls.

^e L. MONTI u. E. CIANETTI, Gazz. **67**, 628 [1937].

^f E. ZIEGLER u. G. ZIGEUNER, Mh. Chem. **79**, 358 [1948].

^g F. BELL, J. Chem. Soc. **1933**, 286.

^h Siehe Literaturzitat ²⁰.

ⁱ Auf Grund begrenzter Speicherkapazität nicht rechenbar.

VEIBEL¹⁶, BARONI und KLEINAU¹⁷, MONTI und CIANETTI¹⁸ und schließlich SHORYGIN et al.¹⁹ durchgeführten Nitrierungen zeigt, daß die Positionen 2, 4 und 6 im m-Kresol reaktiv annähernd gleichwertig sind. Aber auch CNDO bringt hinsichtlich der

uns gestellten Probleme keine Verbesserung. Die im p-OH-Benzylalkohol zur phenolischen OH-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatome besitzen, wie bei den anderen Methoden, auch hier die größten Ladungsdichten, so daß man sagen kann, daß der gegenüber

der HMO-Methode beträchtlich höhere Aufwand nicht immer gerechtfertigt erscheint.

Schließlich ist eine Berechnung mit dem von DEWAR et al.²⁰ entwickelten neueren semiempirischen Verfahren MINDO/2 erfolgt. Hier haben wir uns bei der Erstellung der Raumkoordinaten der uns interessierenden Moleküle z. Tl. auf die von BODOR, DEWAR und Mitarbeitern²¹ angegebenen Standardbindungslängen gestützt, wobei wir auch die dazugehörigen Offsets für die C-H- und O-H-Bindungen verwendet haben. In Tab. 3 sind die nach MINDO/2 errechneten Ladungsdichten dargelegt. Zum Unterschied zu den Resultate der vorangegangenen Rechnungen ist eine erhöhte Kontrastierung der reaktiven Stellen des aromatischen Kerns beachtenswert. Die jeweilige qualitative Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen, die auf dem Einklang von Theorie und Praxis basieren, bleibt hierbei völlig gewahrt. Auf der anderen Seite ist die gänzlich neuartige Beschreibung von p-OH-Benzylalkohol und Me-Saligenin von besonderem Interesse. Denn hier ist — erstmalig in den Rechnungen — das methyloisubstituierte Kohlenstoffatom

der Ort höchster Ladungsdichte. Wie die Untersuchungen von ZIEGLER⁶⁻¹³ bereits gezeigt haben, erfolgt dort auch wirklich der elektrophile Angriff bei der Kupplung. Auf Grund dessen dürfte also MINDO/2 für unsere Zielsetzung — Beschreibung des Ausdrängens eines entsprechenden Substituenten durch das angreifende elektrophile Agens unter Wahrung des aromatischen Charakters — die wohl am ehesten brauchbare Methode sein.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die nach der MINDO/2-Methode erhaltenen Ladungsdichten eine einwandfreie Zuordnung des elektrophilen Angriffs am aromatischen System ermöglichen, ohne daß dabei den dynamischen Aspekten der Reaktion Rechnung getragen wird. In einer weiteren Arbeit soll daher der Versuch gemacht werden, die durch das angreifende Agens veränderten Verhältnisse am Substrat aufzuzeigen und so den Reaktionsablauf selbst zu beschreiben.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der UNIVAC 494 des Grazer Rechenzentrums durchgeführt. — Unser besonderer Dank gilt Professor M. J. S. DEWAR für die freundliche Überlassung eines MINDO/2-Programms.

¹ G. W. WHELAND, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 900 [1942].

² M. J. S. DEWAR u. E. W. T. WARTFORD, J. Chem. Soc. **1956**, 3570.

³ K. FUKUI, T. YONEZAWA, C. NAGATA u. Y. KONAKA, Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 712 [1961].

⁴ A. STREITWIESER, J. BRAUMANN u. J. BUSH, Tetrahedron **19** (Suppl. 2), 379 [1963].

⁵ R. D. BROWN, Tetrahedron **19** (Suppl. 2), 337 [1963].

⁶ G. ZIGEUNER u. E. ZIEGLER, Mh. Chem. **79**, 89 [1948].

⁷ E. ZIEGLER u. G. ZIGEUNER, Mh. Chem. **79**, 358 [1948].

⁸ E. ZIEGLER u. G. ZIGEUNER, Mh. Chem. **79**, 363 [1948].

⁹ G. ZIGEUNER u. E. ZIEGLER, Mh. Chem. **79**, 371 [1948].

¹⁰ E. ZIEGLER u. G. ZIGEUNER, Mh. Chem. **80**, 295 [1949].

¹¹ G. ZIGEUNER u. E. ZIEGLER, Mh. Chem. **80**, 359 [1949].

¹² E. ZIEGLER u. K. GARTLER, Mh. Chem. **80**, 634 [1949].

¹³ G. ZIGEUNER, E. ZIEGLER u. F. ASPAN, Mh. Chem. **81**, 480 [1950].

¹⁴ L. ANDERSEN, Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. **19**, No. 1, 5199 [1956].

¹⁵ M. MOTTIER, Arch. Sci. Phys. Nat. **16**, 301 [1934].

¹⁶ S. VEIBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2074 [1930].

¹⁷ E. BARONI u. W. KLEINAU, Mh. Chem. **68**, 251 [1936].

¹⁸ L. MONTI u. E. CIANETTI, Gazz. **67**, 628 [1937].

¹⁹ P. P. SHORYGIN, A. V. TOPCHIEV u. V. A. ANAN'INA, J. Gen. Chem. USSR **8**, 896 [1938].

²⁰ M. J. S. DEWAR u. E. HASELBACH, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 [1970].

²¹ N. BODOR, M. J. S. DEWAR, A. HARGET u. E. HASELBACH, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3854 [1970].