

Eine CNDO/2-INDO-Studie zum Mechanismus der thermischen Dimerisierung von Dimethylketen

Wolfgang Schleker und Jörg Fleischhauer

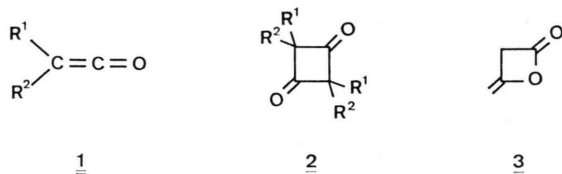
Lehrgebiet für Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **34a**, 488–492 (1979) ; eingegangen am 23. Februar 1979

A CNDO/2-INDO-Study of the Mechanism of the Thermal Dimerization of Dimethylketene

The thermal dimerization of dimethylketene leads to a cyclobutane-1,3-dione. The $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - and $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -reaction routes are examined by CNDO/2- and INDO-calculations. It is shown that the latter is lower in activation energy. The structure of a possible transition state in a nonconcerted mechanism is discussed. Viewpoints like the $[\pi 2_a + \pi 2_a]$ -way, the biradical mechanism, and the formation of 1,2-diones are considered.

Bei der katalysatorlosen thermischen Dimerisierung von Ketenen **1** entstehen als Hauptprodukte primär Cyclobutan-1,3-dionderivate **2** [1]. Nur Ketene **1a** selbst [2] bildet bei derselben Reaktion zu 88–90% 4-Methylen- β -propiolacton **3** (Diketen) neben 4–5% Cyclobutan-1,3-dion **2a** [3].



(**1a**, **2a** : $R^1 = R^2 = H$)
(**1b**, **2b** : $R^1 = R^2 = CH_3$)

1965 bezeichneten Hoffmann und Woodward die Reaktionen der Ketene zu Cyclobutanabkömmlingen als Mehrstufenprozesse [4]. Wenig später nahmen sie an, daß es sich um symmetrieeerlaubte $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloadditionen handelt [5], da Huisgen und Otto fanden, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Tetramethylcyclobutan-1,3-dion **2b** aus Dimethylketen **1b** kaum lösungsmittelabhängig ist [6]. In einer früheren Arbeit zeigten Scharf und Fleischhauer [7] dann auch mit der EHT-Methode [8], daß die Dimerisierung des Dimethylketens zum 1,3-Dion entlang eines $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Reaktionsweges eine hohe Aktivierungsenergie erfordert. Jug und Mitautoren berechneten jedoch mit einer modifizierten INDO-

Methode, daß bei den Dimerisierungen von Ethylen [9] und Keten [10] die $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Reaktionsroute energetisch günstiger ist als der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg, im Widerspruch zu den Aussagen von Woodward und Hoffmann.

Dies hat uns veranlaßt, die Dimerisierung des Dimethylketens zum 1,3-Dion mit der CNDO/2- und INDO-Methode [11] zu untersuchen und die Energieprofile des $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - und des $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weges zu berechnen.

Die Dimerisierung sollte aufgrund theoretischer Überlegungen von Epiotis [12] mit großer Wahrscheinlichkeit konzertiert verlaufen, da sie ein Kopf-Schwanz-Produkt liefert [13]. Huisgen und Otto schlagen dagegen einen leicht polaren Übergangszustand vor [6].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es daher auch, zu untersuchen, ob ein solcher Übergangszustand eine Rolle spielt und Aussagen über seine Struktur zu machen.

Zur Ermittlung der Geometrie des Dimethylketens wurde der C=C-Doppelbindungsabstand (r_{CC}) mit CNDO/2 und INDO minimiert. Die anderen Molekülparameter wurden entsprechend den Standardwerten von Pople [14] gewählt. Die Wasserstoffatome kamen in eine gestaffelte Lage (Punktgruppe C_s). Das Energieminimum wurde für beide Methoden bei $r_{CC} = 132$ pm erhalten (Abbildung 1). Die Geometrie des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions wurde durch Minimierung der C–C-Bindungsabstände im Vierring (d_{CC}) bestimmt. Für die anderen Abstände und die Winkel wurden Standardwerte benutzt [14]. Der C_4 -Ring wurde entsprechend den Röntgen-Strukturuntersuchungen an dieser Verbindung quadratisch angenommen [15]. Das Gesamtmolekül hatte C_{2h} -Symmetrie. So wurde für CNDO/2

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer. — Es wird gebeten, womöglich Sonderdrucke zu bestellen statt die Arbeit zu kopieren.

0340-4811 / 79 / 0400-0488 \$ 01.00/0



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.

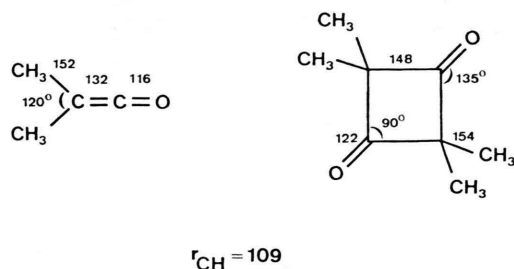


Abb. 1. CNDO/2-Geometrie für Dimethylketen und Tetramethyl-cyclobutan-1.3-dion (Abstände in pm).

bzw. INDO ein d_{CC} von 148 pm bzw. 149 pm erhalten (Abbildung 1). Der experimentelle Wert ist 156 pm [15 – 17].

Im weiteren wurde nun der energetische Verlauf sowohl der $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - als auch der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Reaktionsroute zum 1.3-Dion mit CNDO/2 und INDO berechnet. Die Geometrie der Edukte wurden beginnend mit einem Abstand (R) der Mittelpunkte der C=C-Doppelbindung von $R = 300 \text{ pm} + 148 \text{ pm} = 448 \text{ pm}$ linear entlang der beiden Reaktionswege in die Produkte ($d_{CC} = 148 \text{ pm}$) überführt. Insgesamt wurden in je 11 Punkten der Reaktionskoordinate, einschließlich der Ausgangs- und Endgeometrie, die Energien berechnet.

Bei der Bewegung der beiden Ketene aufeinander zu wurden beim $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Weg bei jedem Schritt

1. der C=C-Bindungsabstand der Ketene (r_{CC}) um je 1.7 pm vergrößert (131 pm bis 148 pm),
2. der Abstand R der Moleküle um je 30 pm verringert,
3. der R – C – R-Winkel um je $1^\circ 3.2'$ verkleinert,
4. der C – R-Bindungsabstand um je 0.2 pm vergrößert,
5. der C=O-Doppelbindungsabstand um je 0.6 pm vergrößert und
6. die C=O-Doppelbindung sowie die beiden C – R-Bindungen um je 5° in die erforderliche Richtung abgelenkt.

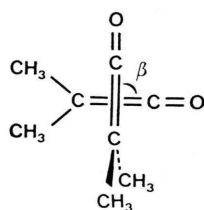


Abb. 2. Anordnung der Dimethylketenmoleküle in der Ausgangslage zum $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Reaktionsmechanismus.

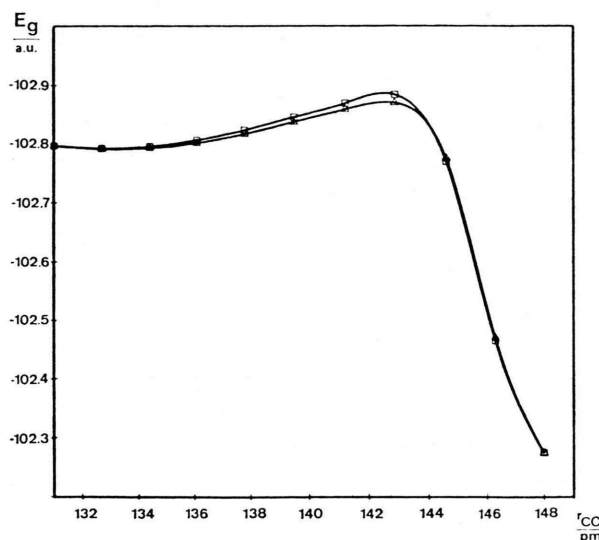


Abb. 3. CNDO/2-Energieprofile der $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - und der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Reaktionsroute der Dimethylketendimerisierung [18].

Bei der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Route wurde außerdem bei jedem Schritt

7. der Winkel β um je 9° verkleinert (Abb. 2) und
8. die antarafaciale Komponente in der C – C-Achse um je 18° verdreht.

Abbildung 3 zeigt die mit CNDO/2 errechneten Energieprofile der beiden Modell-Reaktionswege. Die INDO-Methode liefert ähnliche Kurven mit höherer Gesamtenergie (Tabelle 1). Der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg stellte sich als der günstigere heraus (Aktivierungsenergie CNDO/2: $0.0784 \text{ a.u.} = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. INDO: $0.0732 \text{ a.u.} = 192 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der Energie-

Tab. 1. Gesamtenergiewerte in atomaren Einheiten (a.u.) für die Dimerisierung von Dimethylketen nach dem $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - bzw. dem $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Mechanismus (1 a.u. = $2625.3 \text{ kJ mol}^{-1}$).

R pm	$[\pi 2_s + \pi 2_s]$		$[\pi 2_s + \pi 2_a]$	
	CNDO/2	INDO	CNDO/2	INDO
448	-102.403	-98.684	-102.403	-98.684
418	-102.408	-98.689	-102.408	-98.690
388	-102.404	-98.686	-102.407	-98.689
358	-102.393	-98.676	-102.399	-98.682
328	-102.377	-98.660	-102.383	-98.667
298	-102.355	-98.639	-102.363	-98.647
268	-102.330	-98.615	-102.341	-98.627
238	-102.316	-98.601	-102.330	-98.617
208	-102.430	-98.724	-102.424	-98.718
178	-102.734	-99.020	-102.729	-99.015
148	-102.925	-99.199	-102.925	-99.199

unterschied zwischen beiden Wegen betrug im Maximum ($R = 238$ pm) 0.0140 a. u. = 37 kJ mol⁻¹ (CNDO/2) bzw. 0.0157 a. u. = 41 kJ mol⁻¹ (INDO).

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln. In Tab. 2 sind die für verschiedene Abstände R berechneten Differenzen (CNDO/2) der Gesamtenergie ΔE_g

$$\Delta E_g = E_g(\pi 2_s + \pi 2_s) - E_g(\pi 2_s + \pi 2_a) \quad (1)$$

und der elektronischen Energie ΔE_e zusammengestellt

$$\Delta E_e = E_e(\pi 2_s + \pi 2_s) - E_e(\pi 2_s + \pi 2_a). \quad (2)$$

Die Differenz der Kern-Kern-Abstoßungsenergie ΔE_k

$$\Delta E_k = E_k(\pi 2_s + \pi 2_s) - E_k(\pi 2_s + \pi 2_a) \quad (3)$$

ist aufgrund der kleinen ΔE_g -Werte ungefähr gleich dem Negativen von ΔE_e . Die Kern-Kern-Abstoßungsenergien für beide Wege unterscheiden sich sehr deutlich. Sie ist auf dem $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Weg in jedem Punkt viel niedriger als auf dem entsprechenden $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg. Trotzdem wird der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg bevorzugt, weil hier der Verlauf der elektronischen Energie während der Reaktion entsprechend günstiger ist.

Es wurde versucht, die Ergebnisse zu verbessern, indem in den vier energetisch höchsten Punkten der Energieprofile ($R = 268$ pm, 238 pm, 208 pm und 178 pm) die C—C-Bindungsabstände (r_{CC}) der Dimethylketene (r_1 und r_2 , Abb. 5) unter Beibehaltung der anderen Abstände und der Bindungswinkel bezüglich der Energie optimiert wurden. Eine ungleichmäßige Veränderung der Abstände ($r_1 \neq r_2$) erhöhte stets die Gesamtenergie, so daß in den Energieminima $r_1 = r_2$ galt.

Die $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Route blieb günstiger als der $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Reaktionsweg. Der energetische Abstand zwischen beiden Wegen verringerte sich auf 0.0062 a. u. = 16 kJ mol⁻¹ (CNDO/2) bzw. 0.0076 a. u. = 20 kJ mol⁻¹ (INDO). Damit ergab sich als

R	ΔE_g	ΔE_e
pm	a. u.	a. u.
448	0	4.12
418	0.001	5.08
388	0.003	5.54
358	0.005	5.45
328	0.007	4.85
298	0.008	3.87
268	0.011	2.74
238	0.014	1.66
208	-0.006	0.76
178	-0.005	0.19
148	0	0

Tab. 2. CNDO/-Werte für die Differenz der Gesamtenergie ΔE_g (Gl. (1)) und der elektronischen Energie ΔE_e (Gl. (2)) auf dem $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - und $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg des Dimethylketens zum Dimeren.

Aktivierungsenergie auf dem $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg 0.0480 a. u. = 126 kJ mol⁻¹ (CNDO/2) bzw. 0.0448 a. u. = 118 kJ mol⁻¹ (INDO).

Wichtig erscheint das Ergebnis, daß der minimale C—C-Abstand (r_{CC}) vor dem Energiemaximum bei $R = 238$ pm in der Nähe des C=C-Abstandes des isolierten Ketens liegt (ca. 134 pm), während er kurz nach dem Energiemaximum bei $R = 208$ pm produktähnlich ist (ca. 143 pm). Diese Beobachtung machten auch Coffey und Jug bei der Ethyldimerisierung [9]. Der eigentliche Übergang vom Edukt zum Produkt vollzieht sich also innerhalb eines relativ kleinen Bereiches der Reaktionskoordinate.

Nach diesen Betrachtungen interessierte uns noch die symmetrieverbotene $[\pi 2_a + \pi 2_a]$ -Reaktionsroute. Wieder wurden 11 Punkte des Reaktionsweges betrachtet. Das Energiemaximum auf diesem Weg lag bei einem Abstand R von 358 pm mit einer sehr hohen Aktivierungsenergie verglichen mit der verbesserten $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Route [0.202 a. u. = 530 kJ mol⁻¹ (CNDO/2) bzw. 0.198 a. u. = 520 kJ mol⁻¹ (INDO)]. Hier kommt sehr deutlich der sterische Einfluß zum Tragen. Dieser Weg sollte daher im Reaktionsgeschehen keine Rolle spielen.

Auch die hypothetische Bildung eines Kopf-Kopf-Produktes, d. h. die Bildung des 1.2-Dions auf einem $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - und einem $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg wurde untersucht. Die energetische Reihenfolge der beiden Wege war hier interessanterweise für die $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Route günstiger als für den symmetrieerlaubten $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg. Die Aktivierungsenergie ist jedoch auf diesem $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Weg sehr hoch [0.114 a. u. = 299 kJ mol⁻¹ (CNDO/2) bzw. 0.110 a. u. = 289 kJ mol⁻¹ (INDO)] im Vergleich zum entsprechenden Wert bei der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Reaktionsroute zum 1.3-Dion. Dieser Weg sollte daher als Reaktionsweg ausgeschlossen sein, in Übereinstimmung mit den experimentellen Gegebenheiten. Die Differenz der Kern-Kern-Abstoßungsenergie ΔE_k [Gl. (3)] ist wie bei der 1.3-Dionbildung stets negativ (> -4.5 a. u.). Obwohl die elektronische Energie auch hier für den $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Weg in jedem Punkt günstiger ist als für den $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Weg, wird ΔE_g [Gleichung (1)] negativ. Wie auch schon von Coffey und Jug beobachtet, können große Unterschiede in der Kern-Kern-Abstoßungsenergie zu Ergebnissen führen, die nicht mit den Woodward-Hoffmann-Regeln in Übereinstimmung stehen [9], da bei der Ableitung dieser Regeln nur der elektronische Anteil berücksichtigt wurde.

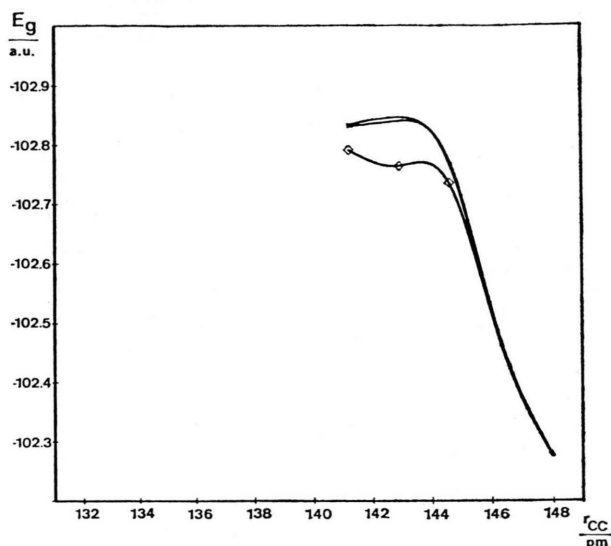


Abb. 4. Vergleich der $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - und der $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Route mit einem Reaktionsweg nach Huisgen und Otto über einen polaren Übergangszustand (CNDO/2-Werte) [18].

Nach diesen Untersuchungen lag es nahe, sich auch mit einem Nichtsynchronmechanismus zu beschäftigen. Huisgen und Otto nehmen bei der Dimethylketendimerisierung einen planaren Übergangszustand mit ungleicher Bindungsanordnung und unterschiedlichen Ladungen an den Ketenen an [6]. Wir ermittelten daher in den vorhandenen Punkten der verbesserten $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Route die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Drehwinkel α (Abbildung 5). Tabelle 3 zeigt, bei welchen Winkeln die Minima der Energie für die einzelnen Punkte gefunden wurden (Abbildung 4).

Tab. 3. Optimierter Drehwinkel α , Gesamtenergie E_g , C^1 -, C^2 - und C^3 - C^4 -Bindungsabstände sowie Ladung Δ_+ (Abb. 5) bei einem nichtsynchrone Reaktionsmechanismus bei der Dimethylketendimerisierung.

R	$r_1 = r_2$	α	E_g	C^1-C^2	C^3-C^4	Δ_+
pm	pm		a. u.	pm	pm	e
CNDO/2						
268	132.2	27°	-102.409	208	328	0.08
238	132.9	27°	-102.437	178	298	0.22
208	143.6	18°	-102.465	164	252	0.37
178	146.3	0°	-102.734	178	178	0
INDO						
268	132.2	28°	-98.692	206	330	0.09
238	132.9	27°	-98.717	178	298	0.22
208	142.6	17°	-98.751	166	250	0.26
178	146.3	0°	-99.020	178	178	0

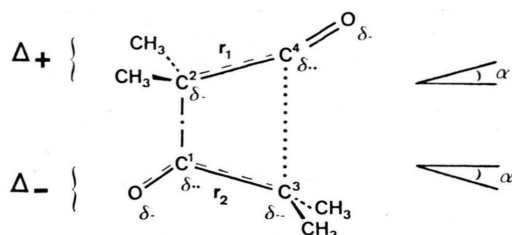


Abb. 5. Mit CNDO/2 untersuchter Übergangszustand bei der Dimerisierung von Dimethylketen.

Stellt man die Abstände C^1-C^2 und C^3-C^4 bei den verschiedenen Werten von R gegenüber (Tab. 3), so stellt man fest, daß sich der C^1-C^2 -Abstand erst auf ca. 170 pm verringert, dann ungefähr konstant bleibt und erst jetzt die zweite Bindung geschlossen wird. In derselben Tabelle ist noch die Überschußladung Δ_+ an einem der Ketene aufgelistet. Man erkennt, daß sich Ladungen separieren, wie es bei dem von Huisgen und Otto vorgeschlagenen Übergangszustand der Fall ist.

Analoge Rechnungen für einen entsprechenden Übergangszustand bei der Dimerisierung des einfachen Ketens ergeben bei gleichem R , daß der Abstand C^3-C^4 hier größer ist, obwohl man aufgrund der sterischen Hinderung durch die Methylgruppen des Dimethylketens das Umgekehrte erwartet hätte.

Um zu einer Aussage über die Multiplizität des leicht polaren Übergangszustandes zu gelangen, haben wir mit der INDO-Methode in der „Unrestricted-Hartree-Fock“-Version auch die energetische Lage des Triplets untersucht ($R = 238$ pm, $r_{CC} = 132.9$ pm, $\alpha = 27^\circ$). Die Triplettenergie (-98.700 a. u.) lag jedoch deutlich über dem bisherigen Energieprofil. Das sollte einen biradikalischen Dimerisierungsmechanismus ausschließen.

Da bei großen Atomabständen Eindeterminantenrechnungen, wie sie mit der CNDO/2- und INDO-Methode durchgeführt wurden, bekanntlich zu unbefriedigenden Ergebnissen führen können, haben wir in einigen Punkten noch CI-Rechnungen durchgeführt, um den Einfluß der Konfigurationswechselwirkung (CI) zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen, die nur die besonders wichtigen Doppelanregungen vom Typ (ii \rightarrow jj) berücksichtigten, sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

In der ersten CI-Entwicklung mit 10 Konfigurationen wurden die drei obersten besetzten und die drei untersten unbesetzten Orbitale genommen. Die 21 Konfigurationen ergaben sich aus der Berücksich-

	$[\pi 2_s + \pi 2_a]$	$[\pi 2_s + \pi 2_s]$	polarer Übergangszustand		
R/pm	238	238	208	238	268
α					
K ^a	0°	0°	18°	27°	27°
1	-102.3603	-102.3542	-102.4653	-102.4366	-102.4093
10	-102.3626	-102.3580	-102.4746	-102.4469	-102.4170
21	-102.3652	-102.3605	-102.4757	-102.4473	-102.4197
37	-102.3655	-102.3608	-102.4760	-102.4476	-102.4199

Tab. 4. CI-Gesamtenergien (in a.u.) für fünf Punkte bei der Dimethylketendimerisierung (CNDO/2). ^a K ist die Anzahl der berücksichtigten Konfigurationen.

tigung der vier obersten besetzten und der fünf untersten unbesetzten Orbitale. Für die letzte CI-Entwicklung mit 37 Konfigurationen wurden die sechs obersten besetzten und die sechs untersten unbesetzten Orbitale genommen.

Durch die Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung sank die Gesamtenergie etwas ab. Es ergaben sich jedoch qualitativ keine Änderungen.

Die rechnerischen Befunde sprechen bei der Dimethylketendimerisierung für einen Reaktionsmechanismus, der nicht rein konzertiert sein sollte.

Die Reaktion verläuft danach über einen leicht polaren, nicht biradikalischen Übergangszustand, in dem die zu schließenden Bindungen unterschiedlich lang sind. Die Annahme von Huisgen und Otto werden somit bestätigt.

Herrn Dr. H. Thiele sei für die Durchführung einiger CI-Rechnungen, dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte Sachmittel und dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit gedankt.

- [1] D. Seebach, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971, S. 175–180.
- [2] D. G. Farnum, J. R. Johnson, R. E. Hess, T. B. Marshall u. B. Webster, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5191 (1965).
- [3] L. Tenud, M. Weilenmann u. E. Dallwigk, Helv. Chim. Acta **60**, 975 (1977).
- [4] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2046 (1965).
- [5] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 168.
- [6] R. Huisgen u. P. Otto, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5342 (1968).
- [7] H.-D. Scharf u. J. Fleischhauer, Tetrahedron Letters **56**, 5867 (1968).
- [8] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).
- [9] P. Coffey u. K. Jug, Theor. Chim. Acta (Berl.) **34**, 213 (1974).
- [10] K. Jug u. J. Chickos, Theor. Chim. Acta (Berl.) **40**, 207 (1975).
- [11] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
- [12] N. D. Epiotis, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5624 (1973).
- [13] Eine Bestimmung des Aktivierungsvolumens der Dimethylketendimerisierung ergab jedoch keine klare Bestätigung für einen synchronen Mechanismus, obwohl die Werte vergleichbar waren mit denen bei Diels-Alder-Reaktionen. N. S. Isaacs u. E. Rannala, J. C. S Perkin II 1555 (1975).
- [14] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, a. a. O., S. 111.
- [15] P. H. Friedlander u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. **1956**, 3083.
- [16] W. N. Lipscomb u. V. Schomaker, J. Chem. Phys. **14**, 475 (1946).
- [17] J. Bregman u. S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955 (1955).
- [18] Die Kurven wurden durch Spline-Interpolation mit je 9 Zwischenpunkten pro Intervall berechnet.