

damit die erste Bor-Sauerstoff-Verbindung zu sein, für die Aggregation unter BOBO-Vierringbildung beobachtet wird<sup>[5]</sup>. Die beiden unterschiedlichen B-O-Abstände differieren sehr stark: Der Abstand im Vierring ist mit 158 pm länger als alle bisher in Verbindungen des vierbindigen Bors beobachteten (143–156 pm)<sup>[6,7]</sup>, während der exocyclische mit 138 pm recht genau dem Durchschnittswert in Verbindungen des dreibindigen Bors (137 pm)<sup>[7]</sup> oder in monomeren Diboroxanen (136 pm)<sup>[11]</sup> entspricht. Abbildung 1 lässt neben der Zentrosymmetrie auch die beiden praktisch senkrecht aufeinander stehenden Hauptebenen des Moleküls erkennen, das damit durch seine ästhetisch ansprechende Form das Nichtauftreten eines linearen Monomers ausgleicht.

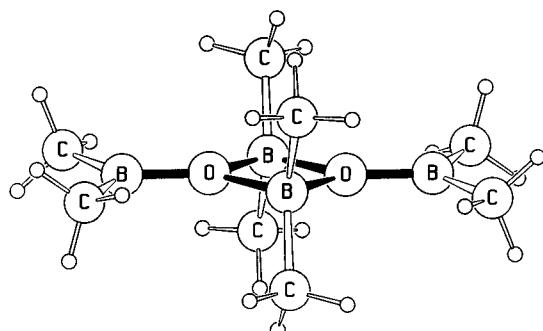
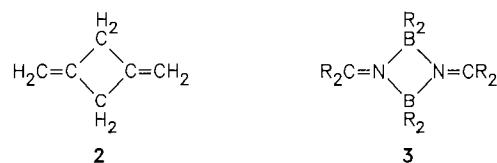


Abb. 1. Struktur von dimerem **1a** im Kristall (kleine Kreise = H-Atome). Bindungslängen [pm]: B-O 158.0(1) (im Ring), 137.7(1) (exocyclisch), B-C 156.3–159.5(1); Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ]: im Ring: O-B-O 86.1(1), B-O-B 93.9(1); außerhalb B-O-B 133.2(1), O-B-C 119.8(1).

Ungeachtet seiner dimeren Natur repräsentiert festes **1a** ein eindrucksvolles Beispiel für Isosterie, denn auch Allen bildet ein Dimer **2**, dessen mit dem STO-3G-Verfahren berechnete Molekülgeometrie<sup>[8]</sup> in allen Details der von dimerem **1a** entspricht (C-C-Abstände 131 und 154 pm, Winkel im Ring 87 und 93°). Das Gleiche gilt für dimerre Alkyldeniminoborane **3**, bei denen die Struktur von  $[\text{Me}_2\text{BNCHPh}]_2$ <sup>[9]</sup> sich wieder praktisch mit der von dimerem **1a** deckt (B-N 159 pm, N-C 127 pm, Winkel im Ring 87 und 93°).



Die Tatsache, daß **1a** in flüssigem und gasförmigem Zustand monomer ist, belegt die geringe Bildungsenthalpie des Dimers. Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum von **1a** in Lösung mit einer Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -Resonanzsignale bei  $T < -68^{\circ}\text{C}$ , die zunächst mit der gewinkelten Form des Moleküls assoziiert wurde<sup>[10]</sup>, muß nun wohl mit einer Dimerisierung bei tiefer Temperatur auch in Lösung interpretiert werden. Wie Abbildung 1 zeigt, bleibt bei dieser Dimerisierung die durch Elektronenbeugung ermittelte Konformation des Monomers<sup>[1a]</sup> fast unverändert<sup>[11]</sup>; es wird nur die eine B-O-Bindung stark gedehnt.

Daß unter den  $\text{R}_2\text{B}-\text{O}$ -Verbindungen gerade das Diboroxan zur Dimerisierung neigt, dürfte durch einen synergistischen Effekt zu erklären sein: Die B-O-B-Verknüpfung führt einerseits dazu, daß die elektronische Absättigung

beider Boratome über  $\text{p}_{\pi}-\text{p}_{\pi}$ -Wechselwirkung mit dem einen Sauerstoffatom nur unzureichend ist, und andererseits wird durch den induktiven Effekt beider Boratome mehr negative Ladung am Sauerstoffatom angehäuft. Das Diboroxan ist damit zugleich stärker Lewis-basisch und stärker Lewis-sauer als ein einfaches Alkoxyboran. Wenn, wie in der Titelverbindung, zudem die Substituenten genügend klein sind, ist eine intermolekulare Absättigung der Lewis-Basizität und -Acidität unter Energiegewinn möglich.

Eingegangen am 31. August 1988 [Z 2950]

- [1] a) G. Gundersen, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Struct.* 33 (1976) 97; b) L. Cynkier, N. Furmanova, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 307; c) C. J. Cardin, H. E. Parge, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. Synop.* 1983, 93; *J. Chem. Res. Miniprint* 1983, 0801.
- [2] a) J. D. Odom, A. J. Zozulin, S. A. Johnston, J. Durig, S. Riethmiller, E. J. Stampf, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 351; b) J. R. Durig, M. J. Flanagan, E. J. Stampf, J. D. Odom, *J. Mol. Struct.* 42 (1977) 13.
- [3] Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=740.8(2)$ ,  $b=819.9(2)$ ,  $c=1105.6(3)$  pm,  $\beta=96.70(2)^{\circ}$ ;  $\rho_{\text{ber}}=0.79$  g cm $^{-3}$  bei der Meßtemperatur  $-160 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; ( $\omega/2\theta$ )-Scan im Bereich  $3^{\circ} < 2\theta < 56^{\circ}$ ; 1624 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1501 mit  $F > 3\sigma(F)$ ; empirische Absorptions- und Extinktionskorrektur. Rechnungen mit SHELXTL-PLUS von G. M. Sheldrick, Göttingen 1987.  $R=0.039$  ( $R'=0.043$  unter Berücksichtigung der „unbeobachteten“ Reflexe),  $R_w=0.060$  (0.061); Güte der Anpassung 2.474; die Differenz-Fourier-Synthese ist bis auf Reste von  $0.4$  e Å $^{-3}$  ausgeglichen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53277, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 203.
- [5] Die Verbindungen  $(\text{RO})_2\text{BX}$ ,  $\text{ROBR}_2$  und  $\text{ROBCl}_2$  sind monomer; die Verbindungen  $\text{ROBF}_2$  und  $\text{ROBH}_2$  werden als trimer bzw. polymer beschrieben: H. Steinberg: *Organoboron Chemistry*, Wiley, New York 1964.
- [6] a) S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 958; *ibid.* 56 (1978) 1676; b) R. Boese, R. Köster, M. Yalpani, *Chem. Ber.* 118 (1985) 670.
- [7] J. B. Farmer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25 (1982) 187.
- [8] P. Hemmersbach, M. Klessinger, P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6344.
- [9] J. R. Jennings, R. Snaith, M. M. Mahmoud, S. C. Wallwork, S. J. Bryan, J. Halfpenny, E. A. Petch, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C 1.
- [10] G. F. Lanthier, W. A. G. Graham, *Chem. Commun.* 1968, 715.
- [11] Der B-O-B-Winkel nimmt von 144 auf 133° und der C-B-C-Winkel von 122 auf 112° ab; der Winkel zwischen den BC<sub>2</sub>-Ebenen nimmt von 72 auf 90° zu.

## Ethinol: Photochemische Erzeugung in einer Argonmatrix, IR-Spektrum und Photoisomerisierung zu Keten\*\*

Von Remo Hochstrasser und Jakob Wirz\*

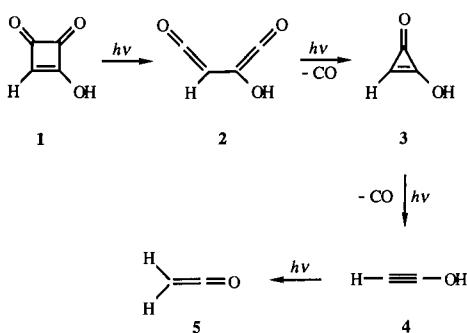
Ethinol („Hydroxyacetylen“) ist als mögliche Komponente in Flammen, in der Atmosphäre von Planeten sowie in interstellaren Wolken in Betracht gezogen worden<sup>[1a]</sup>. Aufgrund quantenchemischer Rechnungen wurde mehrfach vorausgesagt, daß das isolierte Molekül kinetisch gegen die stark exotherme Tautomerisierung zu Keten stabil sei<sup>[1]</sup>. Vor kurzem konnten Schwarz et al. durch Tandem-Massenspektrometrie erstmals einen experimentellen Nachweis für die Existenzfähigkeit von Ethinol<sup>[2]</sup> und ähn-

[\*] Prof. Dr. J. Wirz, Dipl.-Math. R. Hochstrasser  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Teil des Projekts Nr. 2.034-0.86) sowie von Ciba-Geigy SA, Sandoz SA, F. Hoffmann-LaRoche & Cie SA und von der Ciba-Stiftung gefördert.

lichen Molekülen<sup>[3]</sup> erbringen. Weitere Hinweise auf Inole sind auf unsichere Zuordnungen einiger IR-Banden beschränkt, die an den auf tiefe Temperatur abgeschreckten Effluaten von Hochtemperatur-Vakuumpyrolysen gemessen wurden<sup>[4]</sup>. Unlängst wurde über erfolglose Versuche zur Matrixisolierung von Ethinol berichtet<sup>[5]</sup>. Salze von Ethindiol sind als Produkte der Kohlenoxid-Chemie wohlbekannt<sup>[6a]</sup> und wurden kürzlich auch durch Matrix-IR-Spektroskopie charakterisiert<sup>[6b]</sup>. Inolate gewinnen als reaktive Spezies für Synthesen an Interesse<sup>[7]</sup>.

Bei unseren Arbeiten zur Keto-Enol-Tautomerie<sup>[8]</sup> suchten wir nach photochemischen Methoden zur Erzeugung von Ethinol unter Bedingungen, die sich für seine spektroskopische Identifizierung, aber auch für die Untersuchung seiner Reaktionskinetik in Lösung eignen würden. Wir fanden nun, daß die UV-Bestrahlung von 3-Hydroxy-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäure) **1** in einer Argonmatrix in drei photochemischen Schritten einheitlich Ethinol **4** liefert.



Semiquadratsäure **1** wurde nach der Vorschrift von *Serratososa* et al. hergestellt<sup>[9]</sup>. Deuterierte Proben wurden durch Austausch in D<sub>2</sub>O erhalten. Selektive Anreicherung gelang durch Ausnutzung der stark unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten; der Austausch an Kohlenstoff benötigte mehrere Tage. Eine Probe von **1** wurde aus einem kleinen, auf ca. 100°C erwärmten Quarzgefäß sublimiert, während ein stetiger Strom von Argon bei 23 K auf ein CsI-Probenfenster kondensiert wurde. Die resultierende Matrix wurde auf 12 K gekühlt und mit Pulsen von einem KrF-Excimer-Laser bestrahlt (248 nm, 20 ns, ca. 10 mJ cm<sup>-2</sup>)<sup>[10]</sup>. Die Bestrahlung wurde wiederholt unterbrochen, um das Fortschreiten der Reaktion IR-spektroskopisch zu verfolgen. Gewöhnlich wurden so von jeder Probe 15 bis 25 Spektren im Bereich von 3630 bis 630 cm<sup>-1</sup> registriert. Bei einer gerätebedingten Auflösung von 0.2 cm<sup>-1</sup> waren die Banden gut voneinander abgesetzt und genügend schmal, daß eine Basislinienkorrektur ohne wesentliche Unsicherheit durch graphische Interpolation vorgenommen werden konnte, um absolute Absorbanzen der Banden zu bestimmen.

Durch die Bestrahlung entstanden anfänglich recht komplexe Gemische, die wie folgt analysiert wurden. Banden, die zur gleichen Verbindung gehörten, konnten dadurch identifiziert werden, daß das Verhältnis ihrer Absorbanzen durch die gesamte Meßreihe konstant blieb. Dies konnte am besten graphisch durch einen paarweisen Vergleich der Bandenintensitäten ermittelt werden: Wenn die gewählten Banden von zwei verschiedenen Verbindungen herrührten, so ergaben sich gekrümmte Linien. Geringere, aber immer noch ausgeprägte Abweichungen von einer linearen Beziehung wurden deutlich, wenn das gewählte

Bandenpaar zwar zur gleichen Verbindung, aber zu verschiedenartig solvatisierten Molekülen gehörte; es ist bekannt, daß IR-Banden matrixisolierter Moleküle oftmals durch deren unterschiedliche Einbettung („sites“) ins Medium aufgespalten sind. Nur wenn die beiden gewählten Banden zur gleichen Verbindung im gleichen „site“ gehörten, lagen die Punkte recht genau auf einer Geraden durch den Ursprung. Zur Unterscheidung zwischen unabhängigen Komponenten und verschiedenen Einbettungen einer Komponente dienten auch andere Kriterien wie das Muster der Bandenaufspaltungen sowie Veränderungen der Einbettung, aber nicht der Zusammensetzung, bei geringfügigem Aufwärmen der Matrix. In dieser Weise wurden fünf unabhängige Reaktionskomponenten ermittelt. Abbildung 1 zeigt für jede von ihnen die Intensitätsveränderungen einer charakteristischen Bande mit zunehmender Bestrahlungsdosis. Die Kurven geben Konzentrationsprofile wieder, allerdings in willkürlichen Einheiten, da die Extinktionskoeffizienten nicht bekannt sind. An den verschiedenen langen Induktionsperioden und den entsprechend verschobenen Maxima der Zwischenprodukte wird deutlich, daß die Komponenten sequentiell gebildet werden.

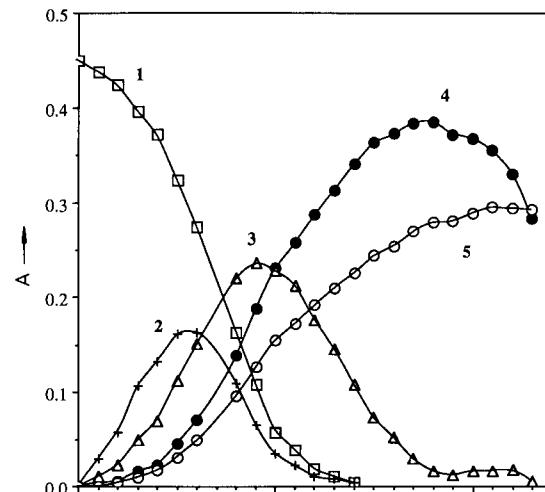


Abb. 1. Konzentrationsprofile der Komponenten 1 bis 5, dargestellt anhand der Absorbanz (A) je einer charakteristischen Bande; 1: 1351.8; 2: 2112.2, 3: 1857.2, 4: 2147.1 cm<sup>-1</sup>, 5: 2150.1. Die Abszisse ordnet die Spektren chronologisch, kann aber als ungefähr logarithmisches Maß für die Bestrahlungsdosis gelten, da die Bestrahlungsdauern gegen Ende der Reaktion zunehmend größer gewählt wurden. Der abgebildete Abszissenbereich umfaßt etwa 10<sup>4</sup> Laserpulse (10<sup>2</sup> J cm<sup>-2</sup>).

Das erste Photoprodukt von **1**, 2-Hydroxy-1,3-butadien-1,4-dion (Hydroxbiketeny) **2**, zeigt zwei sehr starke, relativ breite Carbonylbanden bei 2112 und 2135 cm<sup>-1</sup>. Die stärksten Banden des nächsten Produkts, 2-Hydroxycyclopropenon **3**, sind die C=O-Streckschwingung bei 1857 cm<sup>-1</sup> und die C=C-Streckschwingung bei 1650 cm<sup>-1</sup>. Ethinol **4** und seine deuteriumsubstituierten Isotopomere zeigen je fünf Banden oberhalb 630 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 1). Die Arbeiten zur experimentellen Bestimmung der Biegeschwingungen  $\nu_6$  bis  $\nu_9$  im Spektralbereich unterhalb 630 cm<sup>-1</sup> sind noch nicht abgeschlossen; die Werte 599, 523, 383 und 346 cm<sup>-1</sup> seien als vorläufiges Ergebnis für HCCOH angeführt. Die IR-Spektren von matrixisoliertem Keten **5** und von dessen Mono- und Dideuterioderivaten sind wohlbekannt<sup>[11]</sup>.

Die photochemische Valenzisomerisierung von Cyclobutendionen<sup>[12]</sup>, deren Decarbonylierung zu Cyclopropanen<sup>[12, 13]</sup>, ebenso wie die weitere Decarbonylierung zu Acetylenen<sup>[14]</sup>, sind gut untersuchte Reaktionen. Wir haben uns um einen authentischen Präzedenzfall für eine Reaktionssequenz vom Typ **1** → **2** → **3** → **4** bemüht, indem wir matrixisoliertes 3,4-Dimethylcyclobutendion<sup>[15]</sup> bestrahlten. Die Analyse der sequentiellen Spektren ergab analoge Resultate wie im Fall von **1**; hier waren jedoch zwei der drei zu erwartenden Produkte, Dimethylcyclopropenon<sup>[16]</sup> und 2-Butin, bekannte Verbindungen, die wir durch unabhängige Synthese und Matrixisolierung eindeutig identifizieren konnten.

Tabelle 1. Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) und relative Intensität (%) der Grundschwingungsbanden von **4** und seinen Mono- und Dideuterierederivaten im Meßbereich von 3630 bis 630  $\text{cm}^{-1}$ .

HCCOH <b>4</b>	HCCOD	DCCOH	DCCOD	Beschreibung
3501.3 (60)	2587.5 (55)	3501.7 (75)	2586.8 (100)	$\nu_1(\text{a}')$ , OH/D-Streckung
3339.6 (25)	3339.6 (25)	2620.8 (100)	2620.4 (90)	$\nu_2(\text{a}')$ , CH/D-Streckung
2198.3 (100)	2196.2 (100)	2037.4 (55)	2035.1 (50)	$\nu_3(\text{a}')$ , CC-Streckung
1232.1 (25)	946.8 (10)	1230.9 (25)	944.5 (20)	$\nu_4(\text{a}')$ , COH/D-Biegung
1072.1 (25)	1069.2 (15)	1050.5 (50)	1046.9 (15)	$\nu_5(\text{a}')$ , CO-Streckung

Die beobachteten IR-Banden von **4** lassen keinen Zweifel daran, daß diese Verbindung die OH/D- und die CH/D-Gruppe von **1** noch enthält; zudem ist die Bande bei 2198  $\text{cm}^{-1}$  für ein unsymmetrisch substituiertes Alkin recht charakteristisch. Die Strettschwingungsbanden von **4** liegen, abgesehen von der OH-Schwingung, bei ähnlichen Wellenzahlen wie im Spektrum von Fluoracetylen<sup>[17]</sup>. Heuristisch kann man sich die OH-Strettschwingung lokalisiert denken und **4** als quasilineares Isotopomer von Fluoracetylen betrachten ( $\text{OH} \equiv ^{17}\text{F}$ ). Dieses sehr einfache Modell funktioniert erstaunlich gut: Die Wellenzahlen der C—H/D-, C≡C- und C—O-Strettschwingungen (Tabelle 1) gehorchen sowohl der Redlich-Teller-Produktregel<sup>[18a]</sup> als auch der Decius-Wilson-Summenregel<sup>[18b]</sup> recht gut und werden innerhalb  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  durch das folgende Kraftfeld wiedergegeben ( $k/\text{Nm}^{-1}$ ): 580 (C—H/D), 1400 (C≡C), 920 (C—O) und  $-40$  für die beiden Kreuzterme H/D—C≡C und C≡C—O. Die Übereinstimmung mit den Voraussagen neuerer ab-initio-Berechnungen für Lage und Intensität der Banden von Ethinol<sup>[1a, 5]</sup> ist so gut, wie man dies erwarten darf<sup>[19]</sup>.

Abbildung 2 zeigt das Spektrum der Matrix, nachdem die Komponenten **1** bis **3** durch Photolyse praktisch vollständig entfernt worden sind. Abgesehen von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O stammen alle signifikanten Absorptionen entweder von Ethinol **4** oder vom Endprodukt Keten **5**. Der letzte Reaktionsschritt verläuft sehr langsam; vermutlich weist Ethinol bei 248 nm sehr wenig Absorption auf<sup>[10]</sup>. Wir legen aber Wert auf die Feststellung, daß die beobachtete Umwandlung zu Keten eine Photoreaktion von isolierten Ethinolmolekülen ist. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung **4** → **5** hing nicht vom – stark unterschiedlichen – Wassergehalt der Matrices ab. Zudem blieb in markierten Proben der Isotopengehalt bis hin zum Endprodukt **5** erhalten. Dies schließt aus, daß die Isomerisierung **4** → **5** durch eine Reaktion mit den unvermeidbaren Wasserspuren in der Matrix verursacht wird.

Die hier mitgeteilten Befunde ermöglichen eine schlüssige Identifizierung von Ethinol und legen nahe, daß Hy-

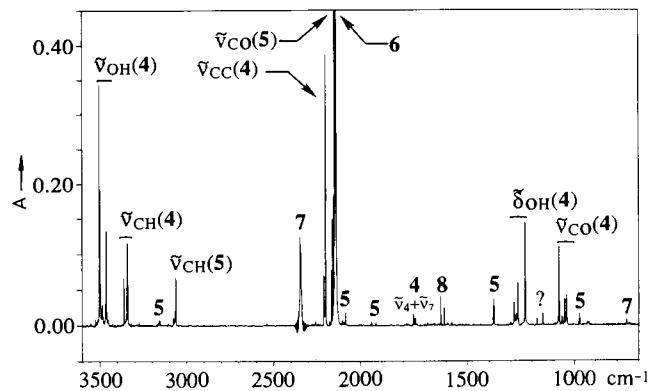


Abb. 2. IR-Absorptionsspektrum eines Gemisches von Ethinol **4** und Keten **5** mit korrigierter Basislinie. Sonstige Bestandteile: CO **6**, CO<sub>2</sub> **7**, H<sub>2</sub>O **8**.

droxycyclopropenone geeignete Vorläufer für eine photochemische Erzeugung von Hydroxyacetylenen in Lösung sind. Die beiden schwachen Banden bei 2230 und 1155  $\text{cm}^{-1}$ , welche *Lasne* und *Ripoll*<sup>[4a]</sup> versuchsweise Ethinol zugeordnet haben, stimmen mit den vorliegenden Daten schlecht überein. Es ist aber nicht ganz auszuschließen, daß der Unterschied von den verschiedenen Medien herführt.

Eingegangen am 30. August,  
veränderte Fassung am 28. Oktober 1988 [Z 2948]

- [1] a) D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2835, zit. Lit.; b) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7655, zit. Lit.; c) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1869; d) H. Huber, J. Vogt, *J. Chem. Phys.* **64** (1982) 399; e) S. Schröder, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7985; f) B. L. M. van Baar, N. Heinrich, W. Koch, R. Postma, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 140.
- [2] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 282.
- [3] a) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* **40** (1986) 357; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805.
- [4] a) M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 766; b) Z. Jabry, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *J. Chem. Res. Synop.* **1986**, 188; c) C. Wentrup, P. Lorenčák, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1880.
- [5] J. Dommen, M. Rodler, T.-K. Ha, *Chem. Phys.* **117** (1987) 65.
- [6] a) W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966) 907; b) O. Ayed, L. Manceron, B. Silvi, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 37.
- [7] P. J. Stang, K. A. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7125; C. J. Kowalski, G. S. Lal, M. S. Haque, *ibid.* **108** (1986) 7127.
- [8] M. Capponi, I. Gut, J. Wirz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 344; Y. Chiang, M. Hojatti, J. R. Keeffe, A. J. Kresge, N. P. Schepp, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4000, zit. Lit.
- [9] A. Bou, M. A. Pericás, F. Serratosa, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 361.
- [10] Ähnliche Ergebnisse wurden bei Bestrahlung mit einer Hg-Niederdrucklampe durch ein Kantenfilter ( $\lambda > 220 \text{ nm}$ ) erhalten. Ohne Filter wurde Ethinol nicht in nachweisbarer Menge angereichert.
- [11] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2816; J. L. Duncan, B. Munro, *J. Mol. Struct.* **161** (1987) 311.
- [12] D. Belluš, B. Ernst, *Angew. Chem.* **100** (1988) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 797.
- [13] E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **13** (1972) 1271; D. Eggerding, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3641; E. V. Dehmlow, R. Neuhaus, H. G. Schell, *Chem. Ber.* **121** (1988) 569.
- [14] W. Sander, O. L. Chapman, *Angew. Chem.* **100** (1988) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 398.
- [15] A. Treibs, K. Jacob, R. Tribollet, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **741** (1970) 101.
- [16] R. Breslow, L. J. Altman, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 504.
- [17] G. R. Hunt, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 1301.
- [18] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross; *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955, a) S. 183, b) S. 186.
- [19] B. A. Hess, L. J. Schaad, P. Čársky, R. Zahradník, *Chem. Rev.* **86** (1986) 709.