

tion mit Iod auch das Radikalkation 2^{\oplus} erzeugen, dessen ESR-Spektrum in Dichlormethan bei 220 K Abbildung 3 zeigt. Die Spektrenanalyse gelang mit Hilfe der durch ENDOR- und General-Triple-Resonanz-Spektroskopie^[16] ermittelten ^1H -Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten: $a(\text{H}) = +3.55$, $a(\text{H}) = +1.78$ und $a(\text{H}) = -1.51$ G. Die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 3, unten) ergab $a(\text{N}) = 2.65(4\text{ N})$, $a(\text{H}) = 3.54(12\text{ H})$, $a(\text{H}) = 1.77(12\text{ H})$ und $a(\text{H}) = 1.53(4\text{ H})$ G. Der g -Faktor liegt mit 2.0029 im

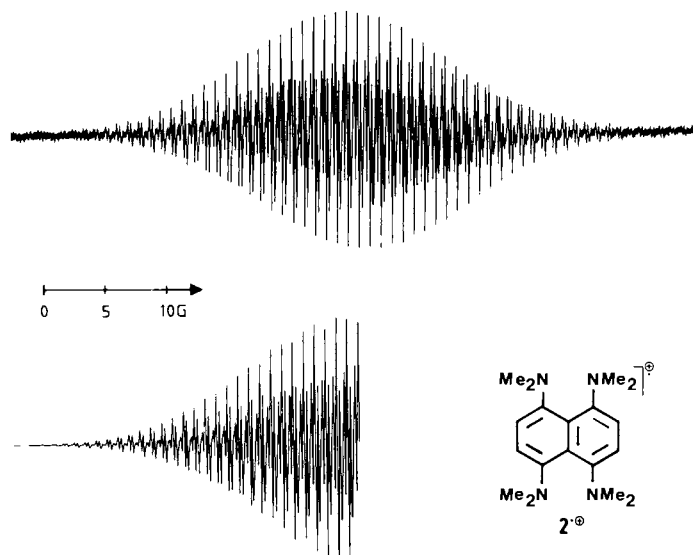


Abb. 3. ESR-Spektrum von 2^{\oplus} in Dichlormethan bei 220 K (oben) und Spektrumsimulation (unten) mit den im Text angegebenen Daten (Linienbreite 0.11 G).

erwarteten Bereich^[17]. Das Auftreten unterschiedlicher N -Methylprotonen-Signale im ESR-Spektrum von 2^{\oplus} bei 220 K zeigt eine eingeschränkte Rotation um die $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-N}$ -Bindung mit zwei unterschiedlichen Anordnungen der Methyl-Gruppen. Dieser Effekt wurde beim Radikalkation des 1,2,4,5-Tetrakis-(dimethylamino)benzols beobachtet, nicht jedoch bei dem zu 2^{\oplus} isomeren Radikalkation 3^{\oplus} ^[17].

Eingegangen am 8. Februar 1991 [Z 4432]

CAS-Registry-Nummern:

2, 134180-29-3; $2 \cdot \text{HBF}_4$, 134208-55-2; $2 \cdot (\text{HBF}_4)_2$, 134180-30-6; $2 \cdot (\text{HBr})_2$, 134180-31-7; 2^{\oplus} , 134180-32-8; 2^{\ominus} , 134180-33-9; 4, 2306-08-3; 5, 134180-25-9; 6, 134180-26-0; 7, 134180-27-1; 8, 134180-28-2.

- [1] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2840.
- [2] Neuere Übersicht über „Protonenschwamm“-Verbindungen: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865.
- [3] K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 102 (1990) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 211; vgl. auch K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 98 (1986) 1024 bzw. 25 (1986) 1023.
- [4] O. Christmann, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1282; vgl. auch A. F. Pozharskii, I. S. Kashparov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1972, 860.
- [5] Elementaranalysen und spektroskopische Daten entsprechen den angegebenen Strukturen.
- [6] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [7] Kristallstrukturdaten von 2 : orthorhombische Kristalle (aus Pentan), Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60 Int. Tables), $a = 1007.1(1)$, $b = 1746.3(2)$, $c = 1018.5(1)$ pm; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$; 2158 symmetrieunabhängige, gemessene Reflexe, davon 1300 mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach der direkten Methode (Multan82); $R = 0.042$ [18].
- [8] H. Einspahr, J. B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1611.

- [9] Eine noch stärkere Verdrillung des Naphthalin-Gerüsts mit der Folge von noch längeren $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abständen ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse des 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dinitronaphthalins 7: C. Krieger, unveröffentlicht.
- [10] Vgl. auch H. A. Staab, K. Oberdorf, C. Krieger, unveröffentlicht.
- [11] ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid) von $2 \cdot \text{HBF}_4$: $\delta = 2.76$ (s, 12H), 3.04 (d, $^3J = 1.8 \text{ Hz}$, 12H), 7.02 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.79 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 18.75 (br.s, 1H); von $2 \cdot (\text{HBF}_4)_2$: $\delta = 3.14$ (s, 24H), 8.39 (s, 4H), 18.80 (br.s, 2H).
- [12] T. Barth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1990.
- [13] Vgl. R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchet, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 996.
- [14] Kristallstrukturdaten von $2 \cdot (\text{HBr})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$: tetragonale Kristalle, Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85 Int. Tables), $a = 1814.2(2)$, $c = 793.2(1)$ pm, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$; 3329 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1579 als beobachtet eingestuft mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$; Strukturlösung nach der direkten Methode (Multan82); $R = 0.046$ [18].
- [15] Cyclovoltammetrie in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, Glaskohlenstoff-Elektrode gegen Ag/AgCl ; Ferrocen-Standard $\text{Fc}/\text{Fc}^{\oplus} = 0.0 \text{ V}$.
- [16] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173; zit. Lit.
- [17] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 6161.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55233, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Lichtabsorption sowie Kristall- und Molekülstruktur von N,N' -Dimethylindigo: ein Beispiel für die Anwendung von Synchrotronstrahlung**

Von Gerhard Miehe*, Peter Süsse*, Vladimir Kupcik†, Ernst Egert, Martin Nieger, Gerold Kunz, Ralf Gerke, Burkhard Knieriem, Matthias Niemeyer und Wolfgang Lüttke*

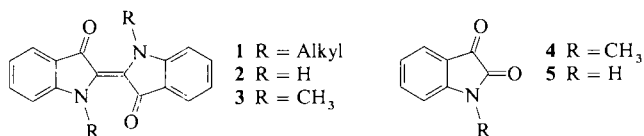
Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

N,N' -Dialkylindigos **1** absorbieren erheblich längerwellig als die Stammverbindung 2 ^[1–4] (Tabelle 1); dem Auge erscheinen ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln grün, die des Indigos blau. Dieses Phänomen wurde zuerst von K. J. Braakman^[3] erkannt und auf den positiven Induktionseffekt der N -Alkylgruppen zurückgeführt. Sein Befund, daß sich die Farbbande um so stärker langwellig verschiebt, je größer die Raumerfüllung der N -Alkylgruppen ist, legte allerdings nahe, die Bathochromie weniger auf deren induktiven Effekt als vielmehr auf ihre sterische Wechselwirkung mit den Carbonylgruppen zurückzuführen^[2, 5–8]. Eine solche Bathochromie durch sterische Hinderung wurde erstmals 1942 von K. J. Brunings und A. H. Corvin^[9] an Cyaninfarbstoffen beobachtet und 1956 von E. Heilbronner und R.

- [*] Dr. G. Miehe
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Senckenberganlage 30, W-6000 Frankfurt am Main 1
Prof. Dr. P. Süsse, Prof. Dr. V. Kupcik†
Mineralogisches Institut der Universität
Goldschmidtstraße 1, W-3400 Köttingen
Prof. Dr. E. Egert, M. Nieger
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. W. Lüttke, Dipl.-Chem. G. Kunz, R. Gerke, Dr. B. Knieriem, Dr. M. Niemeyer
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Köttingen

[**] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt: Strukturanalyse mit Synchrotronstrahlung 05320 IAB 8) gefördert. – 22. Mitteilung: H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1303.

Gerdil^[10] theoretisch gedeutet. Danach ist ein solcher Effekt dann zu erwarten, wenn der Doppelbindungsgrad der zu verdrehenden Zentralbindung im elektronischen Grundzustand größer ist als im angeregten Zustand. In diesem Fall ist der Verlust an Mesomerieenergie infolge der geringeren Überlappung der π -Orbitale bei sterisch bedingter Torsion der Zentralbindung um jeweils gleiche Winkel im Grundzustand größer als im angeregten Zustand; die Energie des Grundzustandes wird damit stärker angehoben als die des angeregten Zustandes, die Anregungsenergie nimmt entsprechend ab. Ein gewichtiges Argument dafür, daß die *N,N'*-Dialkylindigos **1** diesem Modell entsprechen, hat *M. Klessinger* durch HMO- und PPP-Rechnungen gegeben^[6, 7]: In der Tat ist die π -Bindungsordnung der Zentralbindung des Indigos **2** im Grundzustand wesentlich höher (HMO:0.628, PPP:0.688) als im ersten angeregten Zustand (HMO:0.453, PPP:0.494).



Eine experimentelle Prüfung stand noch aus; sie sollte Auskunft darüber geben, ob z. B. *N,N'*-Dimethylindigo **3** – wie Indigo **2**^[11–15] – planar ist oder verdreht. Es wurde deshalb eine Röntgenstrukturanalyse von **3**^[16, 17] durchgeführt und zudem die Struktur mit dem π -SCF-Kraftfeldprogramm PIMM^[18, 19] berechnet. Außerdem wurde die Struktur von *N*-Methylisatin **4** im Kristall bestimmt^[20, 21], das als „Halbmolekül“ des *N,N'*-Dimethylindigos **3** angesehen werden kann; in **4** bleibt der induktive Effekt der Methylgruppe erhalten, aber es entfallen ihre sterischen Einflüsse.

Tabelle 1. Wellenlänge λ [nm] der längstwelligen Absorptionsbande von Indigo-Farbstoffen. Die in *n*-Hexan gemessenen Werte sind [3] entnommen, die anderen von uns gemessen.

	<i>n</i> -Hexan	<i>p</i> -Xylol	in Lösung		im Festkörper [KBr]
			CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN
Indigo 2		597	598.5	604	596
<i>N</i> -Methylindigo		631.5	631	636.5	622
<i>N,N'</i> -Dimethylindigo 3	647	641	649	654.5	643
<i>N,N'</i> -Diethylindigo	683	–	–	653	–
<i>N,N'</i> -Diisopropylindigo	708	–	–	–	–

Die erste mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vorgenommene Strukturbestimmung von **3** erbrachte zwar methodisch korrekte Ergebnisse^[17], diese entsprachen jedoch wegen des geringen Streuvermögens der – von einer Multidomänen-Textur freien – kleinen Kristalle noch nicht den Anforderungen. Wir haben deshalb die Struktur erneut unter Anwendung von Synchrotronstrahlung (Fünfkreisdiffraktometer im HASYLAB^[22]) bestimmt. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.2127 \text{ \AA}$ wurden an einem Kristall mit den Dimensionen $0.05 \times 0.08 \times 0.18 \text{ mm}^3$ insgesamt 2055 unabhängige Reflexe (davon 97 % signifikant) gemessen. Die verfügbare Primärstrahlintensität war ca. 40mal höher als bei einer konventionellen Röntgenröhre. Mit diesen Daten bereitete die Verfeinerung keine Schwierigkeiten und führte zu einem R -Wert von 0.032 ($R_w = 0.027$). Die Standardabweichungen der Abstände der „schweren“ Atome betragen im Schnitt 0.003 \AA , die der C-H-Abstände 0.015 \AA (C-Ring-H). Die statistische Streuung der Einzelwerte liegt in der Größenordnung der experi-

mentellen Standardabweichungen. Über die Verfeinerung der Ortsparameter der Wasserstoffatome hinaus konnte eine sinnvolle Bestimmung ihrer anisotropen Temperaturfaktoren erzielt werden. Ihre physikalische Relevanz wird beim Vergleich der aromatisch gebundenen H-Atome mit denen der *N*-CH₃-Gruppe unmittelbar deutlich: Es ist klar zu erkennen, daß die *N*-CH₃-Gruppen nicht frei rotieren, sondern lediglich eine Torsionsschwingung mit allerdings relativ großer Amplitude vollführen (Abb. 1). Unseres Wissens wird damit die erste physikalisch sinnvolle Bestimmung von Wasserstoff-Schwingungsellipsoiden aus Röntgenbeugungsdaten mitgeteilt.

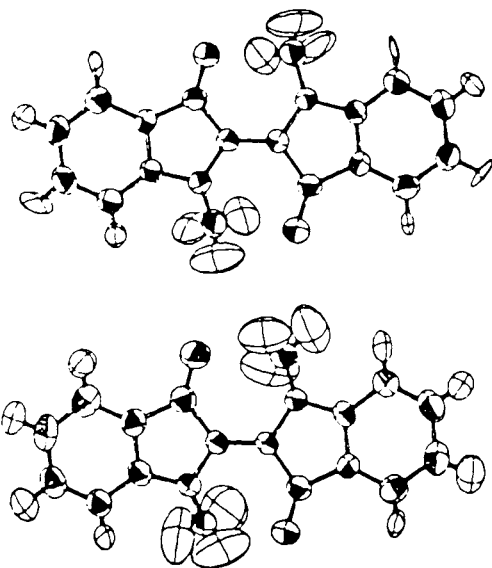


Abb. 1. Darstellung der Molekülgestalt und der Thermalschwingungen von **3** (oben: Molekül **1**, unten: Molekül **2**): Die großen Amplituden der Torsionsschwingungen der *N*-Methylgruppen sind deutlich zu erkennen.

Obwohl die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von **3** kristallographisch voneinander unabhängig sind, ist ihre Molekülform praktisch gleich. Sie sind *trans*-konfiguriert und haben bei C_2 -Symmetrie eine

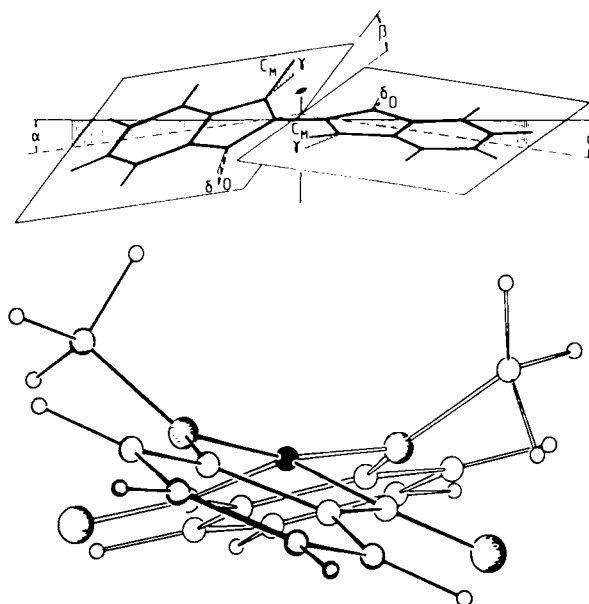


Abb. 2. Darstellung der Molekülgestalt von **3**; oben: schematisch; unten: mit Blickrichtung längs der zentralen C=C-Bindung.

Das *N,N'*-Dimethylindigo-Molekül **3** ist also in recht komplizierter Weise deformiert; die Bathochromie von **3** und seiner Alkylhomologen^[3] gegenüber Indigo **2** ist folglich in der Tat im Sinne von E. Heilbronner und R. Gerdil^[10] durch die sterische Wechselwirkung der C=O- mit den *N*-CH₃-Gruppen bedingt. Dies wird durch PPP-CI-Rechnungen^[27] bestätigt, die wir unternommen haben um den Einfluß der Torsion der zentralen C=C-Bindung und den der Pyramidalisierung an den *N*- und CO-Gruppen auf die Anregungsenergie $\Delta E(S_0-S_1)$ und die Oszillatorstärke der längstwelligsten Absorptionsbande von **1** getrennt zu erfassen. Wie die Daten der Tabelle 3 zeigen, bewirkt jede dieser Moleküldeformationen eine etwa gleich große Bathochromie, und die Effekte sind additiv.

Tabelle 3. Einfluß der Moleküldeformation auf die Lichtabsorption von **1** nach PPP-Rechnungen.

Molekülgestalt	Anregungsenergie $\Delta E(S_0-S_1)$ [nm]	Oszillator- renstärke [cm ⁻¹]	lg ϵ
planar	529.5	18 886	4.35
Zentraltorsion 26°	541.4	18 470	4.36
<i>N</i> - und CO-Pyramidalisierung	540.1	18 515	4.29
Zentraltorsion 26° und <i>N</i> /CO-Pyramidalisierung	550.1	18 178	4.31

Nach der Theorie der Deformation von C=C-Bindungen^[28–33] ist mit deren Torsion zwangsläufig eine Pyramidalisierung ihrer beiden C-Atome verbunden, die zu einem lokalen Anwachsen der Elektronendichte und zu einer Abnahme der C=C- π -Bindungsordnung führt. Die in der Strukturanalyse von **3** gefundene C=C-Pyramidalisierung ($\alpha = 9.5^\circ$) und die analoge Deformation der *N*-CH₃-Gruppen ($\gamma = 14$ und 19.5°) macht die gegenüber dem planaren Indigo **2** erhöhte Reaktivität des *N,N'*-Dimethylindigos **3** verständlich:

1. Beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht wandelt sich **3** – anders als Indigo **2** – in seine *cis*-Form um^[5, 34–36]; diese geht in einer Dunkelreaktion unverzüglich wieder in das *trans*-Isomer über. Im Vergleich zu planaren photoisomerisierbaren Indigoiden wie z. B. Thioindigo^[34, 35] werden bei **3** beide Prozesse durch die sterisch bedingte Torsion des Moleküls wesentlich erleichtert. Da bei der Photoisomerisierung von **3** im Gegensatz zu anderen Indigo-Farbstoffen kein kurzlebiges Triplettzwischenprodukt beobachtet wurde, dürfte die *trans-cis*-Umlagerung bei **3** über einen Singulett-Mechanismus ablaufen^[37, 38].

2. Die hohe Elektronendichte an den zentralen C-Atomen von **3** bewirkt, daß **3** in Lösung leicht oxidiert wird^[39]. Offenbar geschieht dies durch eine [2 + 2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff unter Bildung eines Dioxetans, denn wir fanden, daß unter Spaltung der C=C-Bindung letztlich *N*-Methylisatin **4** entsteht.

3. Infolge der Pyramidalisierung der *N*-Atome ist *N,N'*-Dimethylindigo **3** basischer als der planare Indigo **2**. Dies erklärt, daß **3**, nicht aber **2** mit Mineralsäuren lösliche Salz bildet^[5, 33].

4. Die tordierte Struktur von **3** bedingt (wie auch die fehlende Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken), daß **3** einen viel niedrigeren Schmelzpunkt (182 °C) und eine geringere Dichte (1.31 g cm⁻³) aufweist als Indigo **2** (392 °C bzw. 1.518 g cm⁻³). Sie ist ferner dafür verantwortlich, daß **3** im Gegensatz zu planaren Indigo-Farbstoffen sogar in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich ist und daß **3** – im

Gegensatz zum planaren Thioindigo – die Affinität zur Baumwollfaser abgeht.

Eingegangen am 7. März 1991 [Z 4477]

- [1] L. Ettinger, P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 2074.
- [2] E. B. Knott, *J. Soc. Dyers Colour.* 67 (1951) 302.
- [3] K. J. Braakmann, *Dissertation*, Universität Amsterdam 1943.
- [4] Auch die UV-Banden von **3** sind gegenüber denen von **2** in unterschiedlichem Ausmaß langwellig verschoben.
- [5] J. Weinstein, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4007.
- [6] M. Klessinger, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen 1959.
- [7] W. Lüttke, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2352.
- [8] Für diese Deutung spricht auch, daß die Gruppenelektronegativitäten unterschiedlich voluminöser Alkylgruppen praktisch gleich sind. J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7271.
- [9] K. J. Brunings, A. H. Corvin, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 593.
- [10] E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1966.
- [11] A. Reis, W. Schneider, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 68 (1928) 543.
- [12] H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 106 (1955) 1444.
- [13] E. A. Gribowa, *Kristallografia* 1 (1956) 53.
- [14] G. Miehe, V. Kupcik, P. Süsse, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 149.
- [15] P. Süsse, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* 184 (1988) 269.
- [16] Darstellung von **3** nach: P. Friedländer, L. Ettinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 2074.
- [17] Kristallstrukturbestimmung von **3**: Raumgruppe *P2₁/c* (nadelige Kristalle entlang *c*), *a* = 13.99, *b* = 27.54, *c* = 7.35 Å, β = 97.75°; *V* = 2806 Å³, ρ = 1.31 g cm⁻³. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle C₁₈H₁₄N₂O₂ (*Z* = 8). Zusätzliche Informationen über die wahrscheinliche Molekülform und einen aus der Patterson-Funktion erkennbaren Stapelungsvektor erbrachten normierte Strukturaktoren, die mit MULTAN 77 zum Erfolg führten (*MoK α* : 2624 unabhängige Reflexe, davon 1774 signifikant beobachtete, *R_w* = 0.064). Siehe auch [21].
- [18] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30 (1974) 1127.
- [19] H. Beck, *Staatsexamensarbeit*, Universität Göttingen 1985.
- [20] Darstellung von **4** nach: G. Heller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 1291.
- [21] Strukturbestimmung von **4**: Raumgruppe *P2₁/c*, *a* = 8.327(1), *b* = 10.802(2), *c* = 17.609(3) Å, β = 103.26(1)°, *V* = 1542 Å³, *Z* = 8; Kristalldimensionen: 0.2 × 0.3 × 0.7 mm³; 4868 gemessene Intensitäten, 20_{max} = 50° (*MoK α*), 1690 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (223 Parameter) verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert. *R* = 0.081 (*R_w* = 0.068, $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0004 \times F^2$) [17]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52827, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] V. Kupcik, M. Wendschuh-Josties, A. Wolf, R. Wulf, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 246 (1986) 624.
- [23] Entnommen aus: *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham 1969.
- [24] G. H. Goldschmidt, F. J. Llewellyn, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 291.
- [25] A. Almennings, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* 128 (1985) 59.
- [26] G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1586.
- [27] Die CI-Rechnungen berücksichtigten die 45 energetisch niedrigsten, einfach angeregten Konfigurationen. Die Abweichungen des Moleküls von der Planarität wurde durch die Winkelabhängigkeit der β -Integrale der betreffenden Bindungen mit $\beta(\theta) = \beta(0)\cos\theta$ erfaßt.
- [28] O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, W.-Baur-Verlag, München 1981, S. 62 ff.
- [29] W. L. Mock, *Tetrahedron Lett.* 1972, 475.
- [30] L. Radom, J. A. Pople, W. L. Mock, *Tetrahedron Lett.* 1972, 479.
- [31] K. N. Houk, W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π -Electrons*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA 1983, S. 1 ff.
- [32] N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2436.
- [33] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 243.
- [34] R. Pummerer, G. Marondel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 602 (1957) 228; *Chem. Ber.* 93 (1960) 2384.
- [35] G. M. Wyman, A. Zenhäusern, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 326.
- [36] C. R. Giuliano, L. D. Hess, J. D. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 587.
- [37] D. Schulte-Frohlinde, H. Hermann, G. M. Wyman, *Z. Phys. Chem. N. F.* 101 (1976) 115.
- [38] H. Görner, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 708.
- [39] G. A. Russell, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3851.