

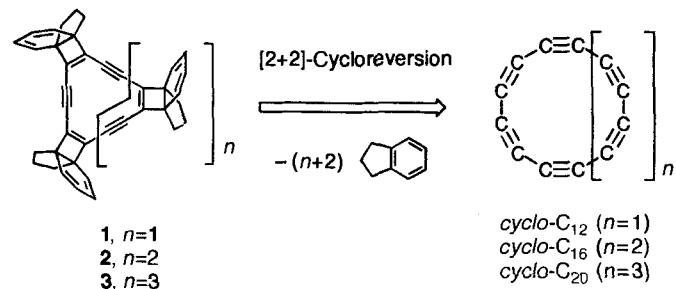
Bildung von Cyclo[n]kohlenstoffen mit 4n Kohlenstoffatomen (C_{12} , C_{16} und C_{20}) durch [2+2]-Cycloreversion von Propellane-anellierte Dehydroannulen**

Yoshito Tobe*, Hideki Matsumoto, Koichiro Naemura, Yohji Achiba* und Tomonari Wakabayashi

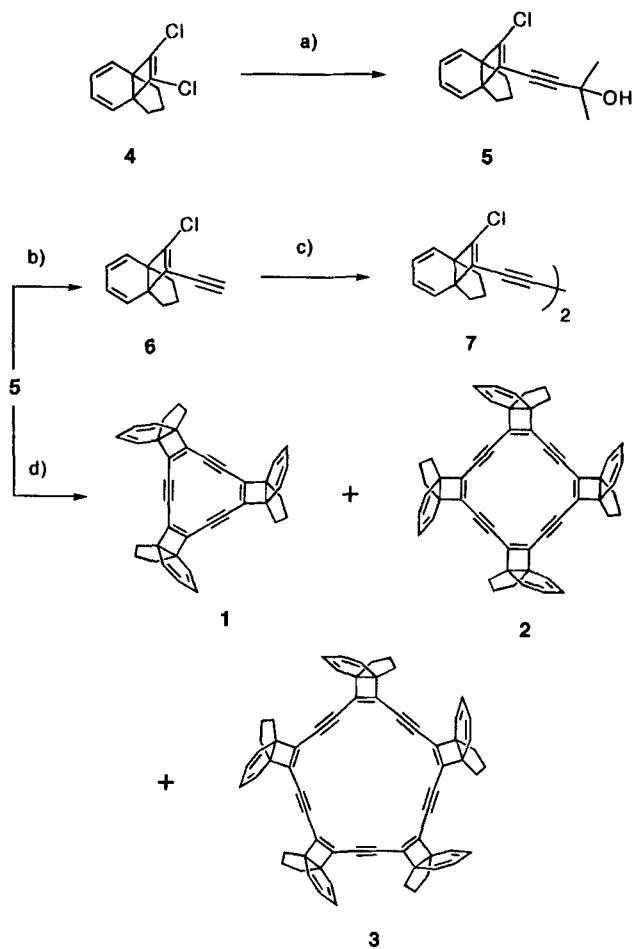
Professor Philip E. Eaton zum 60. Geburtstag gewidmet

Neuere Studien zum spektroskopischen, chemischen und physikalischen Verhalten von Kohlenstoffclustern zeigten, daß Cluster vom Typ $C_{10}-C_{20}$ monocyclisch vorliegen^[11]. Cyclische Verbindungen dieser Art, die nur Kohlenstoff enthalten, werden als Cyclo[n]kohlenstoffe bezeichnet^[12]. Von besonderem Interesse sind diese Verbindungen, da sie einerseits eine wichtige Rolle bei der Bildung von Fullerenen^[13] spielen und andererseits, da ihre rechnerisch^[14] ermittelten Molekülstrukturen noch immer umstritten sind. Eine Reihe von Vorläufermolekülen für die Cyclo[n]kohlenstoffe, die klar definierte cyclische Strukturen aufweisen und leicht abspaltbare Gruppen enthalten, wurden von Diederich et al. und unserer Arbeitsgruppe hergestellt: Durch Laserdesorption induzierte [4+2]-Cycloreversion (Retro-Diels-Alder-Reaktion)^[5a, d], Decarbonylierung^[5b-d] oder [2+2]-Cycloreversion^[6] konnten cyclo-C₁₈, cyclo-C₂₄ und cyclo-C₃₀-Verbindungen erhalten werden. Der Vorteil der Vorläufermoleküle, die [4.3.2]Propellaneinheiten enthalten, liegt in deren thermischer Stabilität und der Leichtigkeit, mit der durch Laserdesorption oder Ultraviolettbestrahlung eine Cycloreversion^[6] zu erzielen ist. Bislang wurden aber diese Methoden nur zur Bildung solcher Cyclo[n]kohlenstoffe angewendet, bei denen die Zahl der Kohlenstoffatome 6n (mit n = 3–5) betrug. Trotz der Bedeutung von Kohlenstoffclustern anderer Ringgröße^[7, 8] waren keine Vorläufermoleküle für diese bekannt. Es ist zu erwarten, daß Cyclo[n]kohlenstoff mit 4n Kohlenstoffatomen durch Zweielektronenreduktion^[9] Dianionen oder, wie im Fall von cyclo-C₁₂^[10], Übergangsmetallkomplexe bilden, wie es aus der Chemie der 4nπ-Dehydroannulene bekannt ist. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese von Hexadehydro-[12]annulen 1, Octadehydro[16]annulen 2 und Decadehydro-[20]annulen 3, die durch [4.3.2]Propellatrien-Einheiten anelliert sind, sowie über die Bildung von cyclo-C₁₂, cyclo-C₁₆ und cyclo-C₂₀ durch Laserdesorptions-induzierte Abspaltung von Indan aus den Verbindungen 1–3.

Die Pd⁰-katalysierte Kupplung^[11] von Dichlor[4.3.2]propellatrien 4^[12] mit 2-Methyl-3-buten-2-ol führte in 70% Ausbeute zur monosubstituierten Verbindung 5. Beim Versuch, das aus 5 erhältene 6 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen



Pd⁰-katalysiert zu cyclisieren, entstand nur das Dimer 7 als Diastereoisomerengemisch. Die Dehydroannulene 1–3 wurden jedoch gebildet (Ausbeuten: 0.9%, 11% bzw. 0.9%), wenn die Abspaltung der Schutzgruppe und die anschließende Kupplung in einem Phasentransfersystem^[15] durchgeführt wurden (Schema 1). Obwohl die Dehydroannulene nicht trennbare Diaste-



Schema 1. a) 2-Methyl-3-buten-2-ol, [Pd(PPh₃)₄], CuI, BuNH₂, THF, Raumtemperatur; b) NaOH, MeOH, Toluol, 110°C; c) [Pd(PPh₃)₄], CuI, BuNH₂, THF, Raumtemperatur; d) [Pd(PPh₃)₄], CuI, NaOH(aq), Benzyltriethylammoniumchlorid, Benzol, 80°C. Die Verbindungen 1–3 sind jeweils nicht trennbare Diastereoisomerengemische.

reoisomerengemische bilden (zwei Isomere im Fall von 1, vier im Fall von 2 und 3), sind in Schema 1 nur die hochsymmetrischen Strukturen abgebildet. Daß 2 in höherer Ausbeute entsteht als 1, ist darauf zurückzuführen, daß das Cyclobuten-anellierte [16]Dehydroannulen weniger deformiert ist als der 12gliedrige Ring^[16]. Gemäß Schema 2 konnte das Trimer 1

[*] Prof. Dr. Y. Tobe, H. Matsumoto, Prof. Dr. K. Naemura
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science
Osaka University

Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Telefax: Int. + 6/850-6229

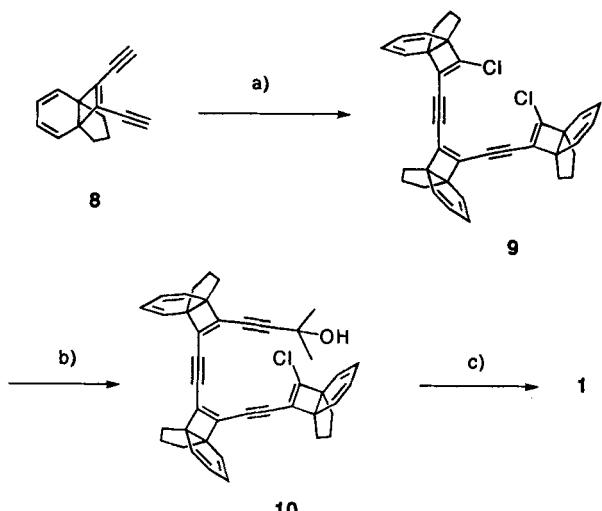
E-mail: tobe@chem.es.osaka-u.ac.jp

Prof. Dr. Y. Achiba, Dr. T. Wakabayashi [+]
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan University
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

Telefax: Int. + 426/77-2525

[+] Neue Adresse:
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grants-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt. Y. T. dankt der Firma Shin-Etsu Chemicals Co. für einige siliciumorganische Reagenzien.



Schema 2. a) 4 (15 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI, BuNH₂, THF, Raumtemperatur; b) 2-Methyl-3-buten-2-ol, $[PdCl_2(PhCN)_2]$, CuI, Piperidin, THF, Raumtemperatur; c) $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI, NaOH(aq). Benzyltriethylammoniumchlorid, Benzol, 80 °C. Die Verbindungen 9 und 10 bilden nicht trennbare Diastereoisomergemische.

auch stufenweise durch drei aufeinanderfolgende Pd^0 -katalysierte Kupplungsreaktionen erhalten werden: Das Diethinylpropellan **8**^[17] wurde mit der Dichlorverbindung **4** im Überschuß zu **9** (1:2 50%) umgesetzt. **9** reagierte mit 2-Methyl-3-butin-2-ol zum monosubstituierten **10** (54%), das dann unter Phasentransferbedingungen intramolekular zu **1** (14%) cyclisierte.

Hexadehydro[12]annulen^[18] sowie seine Benzo-[15b, 19] und Tris(bicyclo[2.2.2]octeno)derivate^[20] sind gut bekannt und genau studiert^[9, 10]. In **1** ist die Dreifachbindung wegen der Verknüpfung mit den Cyclobuteneinheiten deutlich deformiert und damit nicht mehr linear. AM1-Berechnungen ergaben einen Winkel an der Dreifachbindung von 170.2°. Die Tetrabenzo-[19b, 21] und Tetrakis(bicyclo[2.2.2]octeno)derivate^[20] des Octa-dehydro[16]annulensystems weisen eine nichtplanare, gewellte Konformation auf. Auf Grund der paratropen Verschiebung^[22] der Signale der Vinylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum und den langwelligen Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum (Abb. 1) nehmen wir aber für das Dehydroannulen **2** eine planare Konformation an. Das Decadehydro[20]annulensystem war

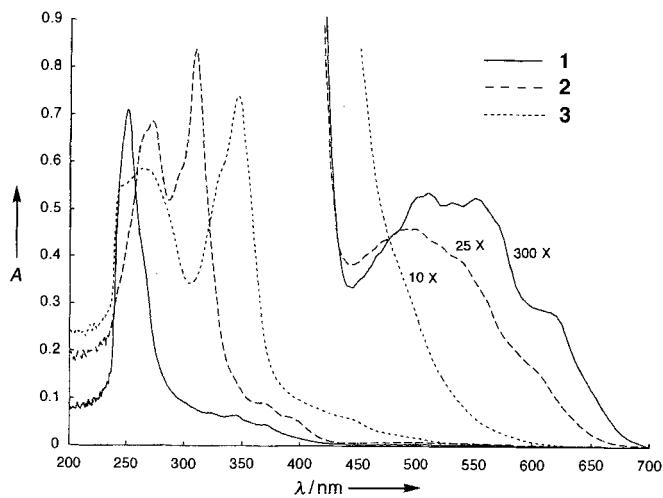


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von **1** ($c = 1.04 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$), **2** ($c = 3.43 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$) und **3** ($c = 2.17 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$) in Chloroform. $A =$ Absorbanz.

bislang unbekannt, wegen der geringen paratropen Verschiebung^[22] und dem Fehlen langwelligerer Absorptionsmaxima sollte das Pentamer **3** nicht planar sein.

In den Positionen-LD-TOF-Massenspektren (LD-TOF = laser desorption time of flight) von 1–3 tritt nur der Peak des Indanfragments auf^[23]. Die Abbildungen 2a–c zeigen die Ne-

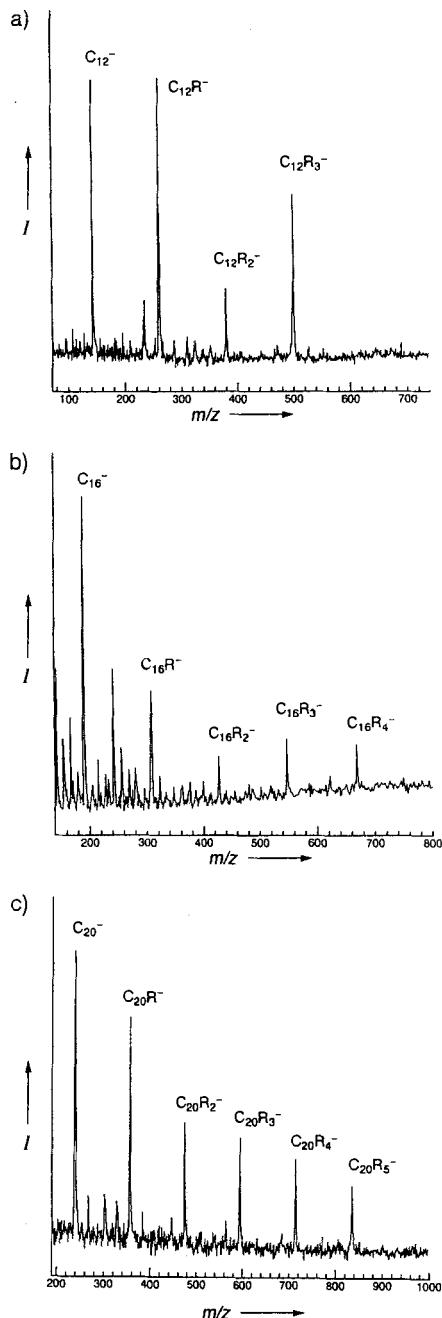


Abb. 2. LD-TOF-Massenspektren von a) 1, b) 2 und c) 3 ($R = \text{Indan}$). Die Verbindungen wurden in flüssigem Paraffin als Matrix gelöst. Nd/YAG-Lasers zur Ionisierung/Desorption: $\lambda = 266 \text{ nm}$, typischerweise 0.6 mJ pro Puls, Bestrahlungsfläche: 3 mm^2 ; $p = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$.

gativionen-Massenspektren von **1**, **2** und **3**. Die Peaks entsprechen den Molekülionen $C_{12}R_3^-$, $C_{16}R_4^-$ und $C_{20}R_5^-$ ($R = \text{Indan}$) sowie den durch sukzessive Abspaltung von Indan erhaltenen Fragment-Ionen. Damit ist zum ersten Mal die Bildung von Cyclo[n]kohlenstoffen mit $4n$ Kohlenstoffatomen aus Vorläufermolekülen klar definierter Struktur^[7] gelungen.

Eingegangen am 27. Februar 1996 [Z 8873]

Stichworte: Cyclo[n]kohlenstoffe · Cycloreversion · Dehydroannulene · Kohlenstoffcluster

- [1] a) S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 431–436; b) D. C. Parent, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2393–2401; c) G. von Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3835–3837; d) Übersichtsartikel: W. Weltner, Jr., R. J. van Zee, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1713–1747.
- [2] Übersichtsartikel: a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199–207; c) F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 443.
- [3] a) G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Nature* **1993**, *363*, 60–63; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4363–4364; c) J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1785–1795; d) J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Roskamp, M. F. Jarrold, *ibid.* **1994**, *98*, 1810–1818.
- [4] Übersichtsartikel: D. Plattner, Y. Li, K. N. Houk in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 1.
- [5] a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090; b) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 495–500; c) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, *259*, 1594–1596; d) F. Diederich, Y. Rubin, O. L. Chapman, N. S. Goroff, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1441–1457.
- [6] Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2758–2759.
- [7] Cyclo[n]kohlenstoffe werden auch bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung von perchlorierten aromatischen Verbindungen gebildet. Unter diesen massenspektrometrischen Bedingungen sind allerdings zahlreiche Nebenreaktionen möglich: J. Sun, H.-F. Grützmacher, C. Lifshitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8382–8388, zit. Lit.
- [8] Kürzlich berichteten Diederich et al. über Fullerene-substituierte Pericyclendervative, die durch cheletrope Fragmentierung cyclo-C₁₅ und cyclo-C₂₀ bilden könnten: P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1636–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1466–1469.
- [9] Zur Reduktion von Hexaddehydron[12]annulen siehe: P. Garratt, N. E. Rowland, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 3157–3162.
- [10] Zu Übergangsmetallkomplexen von Tribenzohexaddehydron[12]annulen siehe: J. D. Ferrara, A. A. Tanaka, C. Fierro, C. A. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *Organometallics* **1989**, *8*, 2089–2098, zit. Lit.
- [11] Übersichtsartikel: K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 521.
- [12] Das Dichlorpropellatrien **4** wurde wie folgt synthetisiert: 1) Photocycloaddition von Trichlorethylen und Bicyclo[4.3.0]non-1(6)-en-2-on, 2) Eliminierung von HCl mit tBuOK (75% über beide Stufen), 3) Bromierung mit 5,5-Dibrom-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (Dibrommeldrumssäure), 4) Eliminierung von HCl mit LiBr/Li₂CO₃ in Dimethylformamid (70% über beide Stufen), 5) 1,2-Reduktion mit NaBH₄/CeCl₃ [13], 6) 1,4-Eliminierung mit 3,5-Dinitropheylsulfenylichlorid [14] (79% über die letzten beiden Stufen).
- [13] A. L. Gemal, J. L. Lueke, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5454–5459.
- [14] H. J. Heich, S. Wollowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7051–7059.
- [15] a) R. Rossi, A. Carpita, M. G. Quirici, M. L. Gaudenzi, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 631–637; b) C. Huynh, G. Linstrumelle, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6337–6344.
- [16] Zu Cyclobuten-anellierten [18]- und [24]Dehydroannulen s. Y. Li, Y. Rubin, F. Diederich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1618–1623.
- [17] Y. Tobe, T. Fujii, K. Naemura, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1236–1237. Alternativ wurde das Diethinylpropellon **8** durch Pd⁰-katalysierte Kupplung des Dichlorids **4** mit Triisopropylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Schutzgruppen hergestellt (Ausbeute quantitativ).
- [18] a) K. G. Untch, D. C. Wysocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2608–2610; b) F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt, I. C. Calder, *ibid.* **1966**, *88*, 2610.
- [19] a) H. A. Staab, F. Graf, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *751*–757; b) I. D. Campbell, G. Eglington, W. Henderson, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 87–89; c) H. A. Staab, F. Graf, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *103*, 1107–1118; d) J. W. Barton, M. K. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4967–4970.
- [20] Kürzlich synthetisierten Komatsu et al. Bicyclo[2.2.2]octen-anellierte Dehydro[12]- und [16]annulene (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [21] J. D. Bradshaw, D. Solooki, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3177–3179.
- [22] Während die Vinylprotonen von **8** im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 5.8\text{--}5.9$ [17] zu sehen sind, erscheinen die von **1** bei $\delta = 5.8$ und 5.3, die von **2** bei $\delta = 5.8$ und 5.4 sowie die von **3** bei $\delta = 5.85$ und 5.65 (Tabelle 1). Die bei höherem Feld vorhandenen Resonanzsignale sind dabei den Protonen zuzuordnen, die näher am Annulenring liegen, wobei das 4nπ-System die Verschiebung nach höherem Feld verursacht.
- [23] Die Positivionen-FAB-Massenspektren von **1**–**3** zeigen hingegen die durch Abspaltung von Indan entstandenen Peaks; das Ion C₂₀⁺ konnte nur im Fall von **3** registriert werden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **1**–**3**, **9** und **10**.

1 (Diastereoisomerengemisch): dunkelvioletter Festkörper; Schmp. 117 °C (Zers.); ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz): $\delta = 5.77\text{--}5.83$ (m, 6H), 5.28–5.35 (m, 6H), 1.96–2.06 (m, 3H), 1.50–1.63 (m, 9H), 0.80–0.88 (m, 6H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz): $\delta = 139.91$ (s), 139.89 (s), 139.78 * (s), 139.76 (s), 126.26 (d), 126.19 (d), 126.17 (d), 126.15 * (d), 122.00 (d), 121.98 * (d), 121.97 (d), 121.94 (d), 93.47 (s), 93.35 * (s), 93.33 (s), 93.30 (s), 54.47 (s), 54.46 * (s), 54.45 (s), 54.41 (s), 32.14 (t), 32.11 * (t), 32.08 (t), 32.06 (t), 18.86 (t), 18.81 (t), 18.77 * (t). Die durch ein Sternchen markierten Signale gehören zum C _{3v} -Isomer, da die Intensitäten dieser Signale etwas größer sind als es der statistischen Verteilung (1:3) der C _{3v} - und C _v -Isomere entspricht. UV/Vis (CHCl ₃): λ_{\max} (log ε) = 250 (4.83), 509 (2.24), 550 (2.23), 614 (sh, 1.96) nm; FAB-MS: m/z (%): 498 (100) [M ⁺], 261 (30) [M ⁺ – (2C ₉ H ₁₀ + 1)]
2 (Diastereoisomerengemisch): dunkelvioletter Festkörper; Schmp. 218–221 °C (Zers.); ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz): $\delta = 5.76\text{--}5.81$ (m, 8H), 5.37–5.44 (m, 8H), 1.68–1.74 (m, 4H), 1.54–1.66 (m, 12H), 0.92–1.01 (m, 8H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz): $\delta = 135.65$ (s), 135.62 (s), 135.58 (s), 135.54 (s), 135.53 (s), 135.52 (s), 135.51 (s), 135.49 * (s), 127.26 (d), 127.25 (d), 127.21 (d), 127.14 (d), 127.01 * (d), 121.91 (d), 121.90 * (d), 121.87 (d), 121.86 (d), 121.85 (d), 121.81 (d), 89.98 (s), 89.95 (s), 89.93 (s), 89.92 (s), 89.91 (s), 89.91 * (s), 89.90 (s), 89.88 (s), 54.93 (s), 54.90 (s), 54.88 (s), 54.87 * (s), 32.49 (t), 32.47 (t), 32.45 (t), 18.73 (t), 18.69 (t), 18.66 (t), 18.65 (t). Die durch ein Sternchen markierten Signale gehören ihrer geringen Intensitäten zum statistisch am wenigsten möglichen C _{2v} -Isomer. UV/Vis (CHCl ₃): λ_{\max} (log ε) = 272 (4.30), 309 (4.39), 502 (2.72) nm; FAB-MS: m/z (%): 664 (100) [M ⁺], 309 (53) [M ⁺ – (3C ₉ H ₁₀ + 1)]
3 (Diastereoisomerengemisch): orangefarbener Festkörper; Schmp. 108 °C (Zers.); ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz): $\delta = 5.82\text{--}5.88$ (m, 10H), 5.68–5.65 (m, 10H), 1.84–1.87 (m, 10H), 1.59–1.61 (m, 10H), 1.14–1.22 (m, 10H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz): $\delta = 132.99$ (s), 132.97 (s), 132.95 (s), 132.92 (s), 132.86 (s), 132.82 (s), 132.80 (s), 132.78 (s), 128.35 (d), 128.33 (d), 128.29 (d), 128.25 (d), 128.21 (d), 128.20 (d), 128.18 (d), 128.16 (d), 128.11 (d), 121.96 (d), 121.94 (d), 121.91 (d), 121.89 (d), 121.85 (d), 88.80 (s), 88.79 (s), 88.77 (s), 88.75 (s), 88.74 (s), 88.73 (s), 56.08 (s), 56.07 (s), 56.06 (s), 56.05 (s), 56.04 (s), 56.03 (s), 56.02 (s), 32.94 (t), 18.74 (t), 18.71 (t), 18.67 (t); UV/Vis (CDCl ₃): λ_{\max} (log ε) = 263 (4.43), 345 (4.53) nm; FAB-MS: m/z (%): 830 (37) [M ⁺], 357 (100) [M ⁺ – (4C ₉ H ₁₀ + 1)], 240 (65) [C ₂₀ ⁺ – (5C ₉ H ₁₀)]
9 (Diastereoisomerengemisch): farbloser Festkörper; Schmp. 68–70 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): $\delta = 5.77\text{--}5.95$ (m, 12H), 1.96–2.03 (m, 6H), 1.16–1.67 (m, 12H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 67.5 MHz): $\delta = 133.03$ (s), 133.01 (s), 132.98 (s), 131.91 (s), 131.90 (s), 131.83 (s), 128.83 (d), 128.44 (d), 127.33 (d), 127.31 (d), 125.67 (s), 122.61 (d), 121.85 (d), 121.58 (d), 86.57 (s), 84.94 (s), 59.64 (s), 56.33 (s), 56.31 (s), 56.16 (s), 33.00 (t), 32.28 (t), 31.83 (t), 18.78 (t), 18.50 (t), 18.48 (t)
10 (Diastereoisomerengemisch): farbloser Festkörper; Schmp. 97–100 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 270 MHz): $\delta = 5.76\text{--}5.95$ (m, 12H), 2.12 (s, 1H), 1.91–1.99 (m, 6H), 1.64–1.16 (m einschließlich Singulett bei 1.55, 10H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 67.5 MHz): $\delta = 133.12$ (s), 133.09 (s), 133.07 (s), 133.03 (s), 132.98 (s), 132.97 (s), 132.62 (s), 132.60 (s), 132.57 (s), 131.87 (s), 131.85 (s), 131.81 (s), 128.73 (d), 128.71 (d), 128.67 (d), 128.63 (d), 128.57 (d), 128.47 (d), 128.45 (d), 127.29 (d), 125.66 (s), 122.64 (d), 122.59 (d), 121.83 (d), 121.81 (d), 121.68 (d), 121.64 (d), 121.61 (d), 100.31 (s), 87.63 (s), 87.61 (s), 87.60 (s), 87.58 (s), 86.92 (s), 86.09 (s), 86.64 (s), 86.63 (s), 84.87 (s), 84.84 (s), 74.62 (s), 65.65 (s), 59.61 (s), 59.38 (s), 56.31 (s), 56.30 (s), 56.16 (s), 56.14 (s), 56.09 (s), 33.00 (t), 32.87 (t), 32.76 (t), 32.28 (t), 31.80 (t), 31.39 (q), 31.36 (q), 18.73 (t), 18.47 (t)