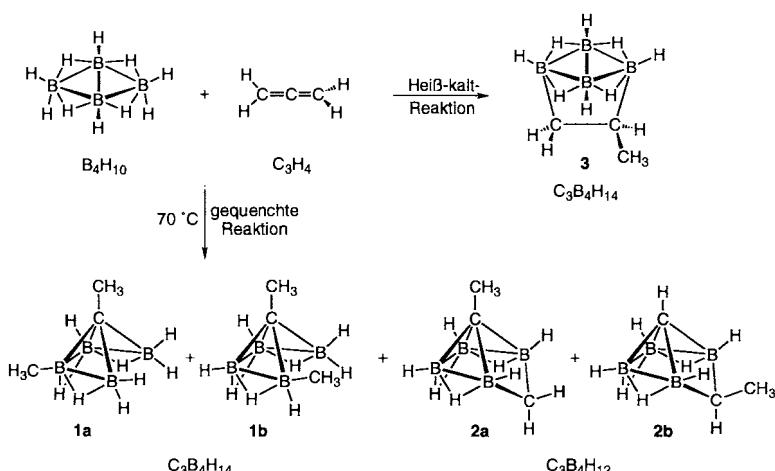


Gasphasenreaktion von Tetraboran(10) mit Allen: das fluktuierende *arachno*-1-Carbapentaboran(10)-Isomerensystem und die Derivate 1,2- und 1,3-Me₂-1-CB₄H₈; Analogien bei 1-CB₄H₁₀, MeB₅H₁₀ und B₅H₁₀^{}**

Mark A. Fox, Robert Greatrex,* Matthias Hofmann, Paul von R. Schleyer* und Robert E. Williams

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Ungesättigte Verbindungen wie Alkine,^[1, 2] Alkene,^[3, 4] und Enine^[5] reagieren in der Gasphase mit Boranen, z. B. B₄H₁₀, unter Bildung einer Vielzahl von bemerkenswerten Produkten, in denen oft die C-C-Bindungen gespalten sind.^[6] Wir berichten nun über die Identifizierung eines fluktuiierenden Monocarbapentaboran-Isomerensystems, *arachno*-1,3- und *arachno*-1,2-Me₂-1-CB₄H₈, **1a** bzw. **1b**, aus der gequenchten Reaktion von B₄H₁₀ mit H₂C=C=CH₂ (Schema 1). Während diese Reaktion



Schema 1.

auch eine vorteilhaftere Synthese für das *arachno*-Carbapentaboran 1-Me-2,5- μ -CH₂-1-CB₄H₇, **2a** ist,^[1] gab es kein Anzeichen für die Bildung des Korb-ähnlichen Ethanotetraboranderivats, 2,4-(MeCHCH₂)B₄H₈, **3**, das unter Heißkalt-Bedingungen zum Hauptprodukt wird.^[7] Die vorliegende Untersuchung klärt auch frühere Befunde zu den isoelektronischen Verbindungen CB₄H₁₀^[8, 9] und B₅H₁₀⁻^[9, 10]

Matteson und Mattschei erhielten 1973 durch Reduktion von Tris(dichlorboryl)methan mit Lithiumborhydrid eine Verbin-

dung, die sie für CB₄H₁₀ (*m/z* 65, *M* – 1) hielten.^[8] Obwohl die Autoren auf die Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem von Pentaboran(11) hinwiesen, ordneten sie keine Struktur zu. Williams sagte 1976 voraus, daß die *arachno*-Konstitution, **4**, von CB₄H₁₀ (die Stammverbindung von **1a** und **1b**, vgl. Abb. 1) bevorzugt wird.^[9] Während in *Abwesenheit* von konkurrierenden Brücken-Wasserstoffatomen Kohlenstoff gewöhnlich einen Platz niederer Koordination bevorzugt, sollte 1-CB₄H₁₀, **4** wegen der optimalen Plazierung der drei verbrückenden Wasserstoffatome günstiger als alternative Konfigurationen sein (siehe auch unten).^[9] Ungefähr zur selben Zeit berichteten Shore et al.,^[10] daß das isoelektronische B₅H₁₀⁻ durch Reaktion von Hydrid (KH) mit Pentaboran(11) und bei der Reaktion von B₆H₁₂ mit NH₃ entsteht. Obwohl keine Struktur vorgeschlagen wurde,^[10] scheint eine *arachno*-Konstitution ähnlich der von **4** wahrscheinlich. Die Fluktuationen, die in diesen Systemen ablaufen, stehen in Beziehung zu Beobachtungen von Osborne et al. an Methylpentaboran(11)-Isomeren.^[11]

Die NMR-Daten^[12] von **1** offenbaren zwei Methylgruppen, eine gebunden an Kohlenstoff und eine an Bor, und stehen in Einklang mit der Anwesenheit von fünf fluktuiierenden Wasserstoffatomen und jeweils einem nicht-fluktuiierenden *exo*-terminalen Wasserstoffatom an drei der vier Boratome. Das deutet auf ein Gemisch von sich rasch ineinander umwandelnden Isomeren 1,3-Me₂-1-CB₄H₈, **1a**, und 1,2-Me₂-1-CB₄H₈, **1b**, hin (vgl. Abb. 2). Das Massenspektrum zeigte einen Basispeak bei *m/z* 93 (entsprechend C₃B₄H₁₃⁺, d. h. *M* – 1), was, zusammen mit den anderen experimentellen Befunden, auf eine C₃B₄H₁₄-Konstitution hinweist. Diese Konstitution war unerwartet!

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von B₄H₁₀ mit vielen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beinhaltet die Thermolyse, d. h. die Eliminierung von H₂, die zu B₄H₈ als der reaktiven Spezies führt.^[13] Addition von B₄H₈ an Allen, C₃H₄, führt zu **2a** oder **2b**, C₃B₄H₁₂. Die Bildung von **1**, C₃B₄H₁₄, läßt jedoch vermuten, daß die Hydroborierung von Allen mit B₄H₁₀ gleichzeitig ablaufen kann! Formell könnte auch Verbindung **3** durch die Addition von B₄H₁₀ an Allen gebildet werden. Im Gegensatz zu **1a**, **1b**, **2a** und **2b**, hat **3** eine C-C-C-Konnektivität und liegt energetisch wesentlich höher als **1a** (13.1 kcal mol⁻¹).

Wir berichten hier die Anwendung der ab-initio/IGLO/NMR-Methode^[14] um die Struktur von **1**, von CB₄H₁₀ und von B₅H₁₀⁻ zu ermitteln und die Austauschmechanismen zu untersuchen. Relative Energien und ¹¹B- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (IGLO/DZ//MP2(fc)/6-31G*),^[15] berechnet^[16] für die Stammverbindung *arachno*-1-CB₄H₁₀, **4**, und für mögliche Isomere der Dimethyllderivate, sind in den Abbildungen 1 bzw. 2 gegeben.^[17] Da die berechnete Energie des *endo*-Methyl-Isomers **1c** wesentlich höher ist als die von **1a** oder **1b** (Abb. 2), ist dieses keine wichtige Komponente im System. (Die verbrückende Methylengruppe in **2a** und **2b** ist gezwungen, maßen *endo*.) Experimentelle ¹¹B-NMR-chemische Verschiebungen von **1** stimmen nicht gut mit den gemittelten Werten, die für **1a** oder **1b** (vgl. Tabelle 1) berechnet werden, überein. Die unter der Annahme eines schnellen Gleichgewichts über **1a** und **1b** gemittelten Werte liegen jedoch näher am Experiment. Isomer **1a** liegt energetisch tiefer als **1b** und sollte daher stärker in der Mischung vertreten sein. Die Daten einer z. B. 4:1 gewichteten Mischung (**1a**:**1b**) untermauern die vorgeschlagenen Strukturen auf überzeugende Weise.

[*] Dr. R. Greatrex, Dr. M. A. Fox

School of Chemistry
University of Leeds
Leeds LS2 9JT (Großbritannien)
Telefax: Int. +113/233 6565
E-mail: R.Greatrex@chem.leeds.ac.uk

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. M. Hofmann
Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/85 9132
E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

Dr. R. E. Williams
Loker Hydrocarbon Research Institute
University of Southern California, Los Angeles (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council, von der Royal Society, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

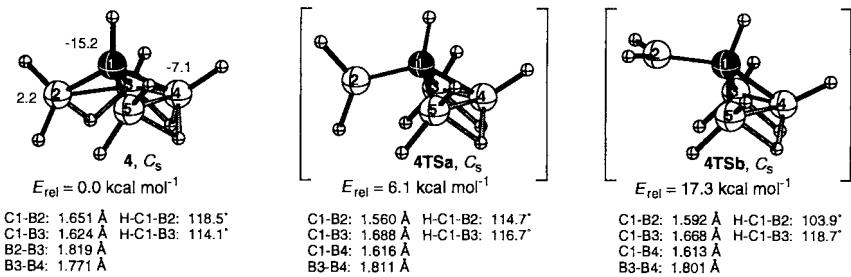


Abb. 1. Berechnete relative Energien und geometrische Parameter für die CB_4H_{10} -Strukturen **4**, **4TSa** und **4TSb** und IGLO/DZ-NMR-chemische Verschiebungen für das Minimum **4**.

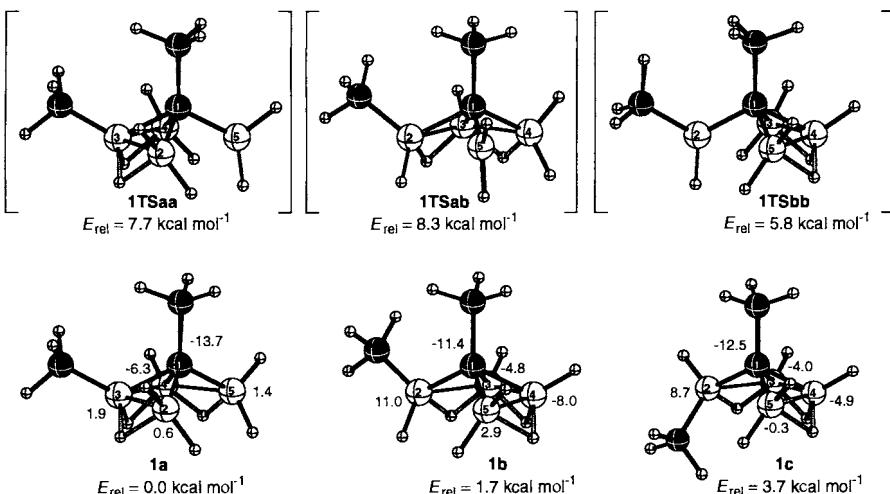


Abb. 2. Berechnete relative Energien und geometrische Parameter für verschiedene $\text{Me}_2\text{-1-}\text{CB}_4\text{H}_8$ -Strukturen und IGLO/DZ-NMR-chemische Verschiebungen für die Minima **1a–c**.

Tabelle 1. Vergleich der für 1,3- (**1a**) und 1,2- $\text{Me}_2\text{-1-}\text{CB}_4\text{H}_8$ (**1b**) berechneten ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen mit den experimentell beobachteten Werten.

Boratom	1a	1b	1a : 1b [a]	1a : 1b [a]	exp. [b]
			50:50	80:20	
BMe	1.9	11.0	6.5	3.7	6.6
2BH [c]	-2.85	-0.95	-1.9	-2.4	-1.3
1BH	1.4	-8.0	-3.3	-0.5	1.6

[a] Durchschnitt der Verschiebungen für die relevanten Boratome in **1a** und **1b**, gewichtet im angegebenen Verhältnis. [b] In CDCl_3 bei 298 K, bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als externen Standard ($\delta = 0.0$) (vgl. Lit. [12]). [c] Durchschnitt der Verschiebungen für die der BMe-Gruppe benachbarten Boratome.

Wir haben zunächst an der Stammverbindung, 1- CB_4H_{10} , **4** (vgl. Abb. 1), Übergangsstrukturen lokalisiert, die am Austausch von verbrückenden und *endo*- (**4TSa**, $E_{\text{rel}} = 6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) bzw. von *endo*- und *exo*-Wasserstoffatomen (**4TSb**, $E_{\text{rel}} = 17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) beteiligt sind. Sowohl in **4TSa** als auch in **4TSb**, wird eine Borylgruppe an B(2) gebildet, und die B(2)-B(3)-überbrückenden Wasserstoffatome werden zu terminal an B3 gebundenen. Eine geringe Rotation der $\text{B}(2)\text{H}_2$ -Gruppe um die C(1)-B(2)-Bindung führt von **4** ($\text{H-C}(1)\text{-B}(2)\text{-H} = 0^\circ$), bewahrt aber den *exo/endo*-Charakter. Das günstig orientierte (formal unbesetzte) p-Orbital an B(2) in **4TSa** hyperkonjugiert effektiv. In **4TSb** ist $\text{B}(2)\text{H}_2$ orthogonal zur Symmetrieebene. Hyperkonjugation in **4TSb** ist nicht effektiv, und die relative Energie von **4TSb** ist $11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als die von **4TSa**. Dementsprechend wird bei den Dimethyllderivaten **1a** und **1b** ein Austausch der Brücken- und *endo*-, nicht aber der *exo*-Wasserstoffatome

beobachtet. Tatsächlich haben die Übergangszustände für die entarteten Umlagerungen von **1a** (**1TSaa**) und **1b** (**1TSbb**) und für die Umwandlung von **1a** zu **1b** (**1TSab**, Abb. 2) mit **4TSa** ähnliche relative Energien. Eine dem C(1),B(4)-dimethylsubstituierten **4TSb** entsprechende Struktur hat dagegen eine viel höhere berechnete Energie von $20.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Weitere Rechnungen zu CB_4H_{10} -Isomeren bestätigen den Vorteil von günstiger Wasserstoffverbrückung. Versuche, die Geometrien von 2- und 3-Carapentaboran zu optimieren, führten zu energetisch höher als **4** liegenden Strukturen.^[18] Das im Massenspektrometer beobachtete CB_4H_9^+ -Ion^[8] hat eine stabile B_5H_9 -ähnliche *nido*-Struktur. Das gleiche gilt für das $\text{C}_3\text{B}_4\text{H}_9^+$ -Ion, das CH_3C - und *exo*- CH_3B -Gruppen beinhaltet.

Pentaboran(11) ist das mit **4** isoelektronische Boran und damit auch isostrukturell, mit Ausnahme des zusätzlichen Wasserstoffatoms, das rasch zwischen der B(1)/B(2) und B(1)/B(5) verbrückenden Position oszilliert.^[19] Da kein weiterer Wasserstoffaustausch stattfindet, erscheint B_5H_{11} auf der NMR-Zeitskala effektiv C_s -symmetrisch. Folglich existiert das Methylderivat als eine Mischung von Isomeren, 2-*exo*- und 3-*exo*- $\text{MeB}_5\text{H}_{10}$, in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht.^[11] Ein Verhältnis von 1:2 wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch bei -35°C gefunden, und für eine reine Probe wurde $\Delta H^0 = 300 \pm 30 \text{ cal mol}^{-1}$ abgeleitet. Wie auch bei den Monocarboranen **1a** und **1b**, hat das stabilste Isomer ein Methyl-substituiertes basales Boratom, das nicht Teil der geöffneten Kante (B2/B5) ist. Unseren Rechnungen zufolge nimmt die Stabilität der $\text{MeB}_5\text{H}_{10}^-$ -Isomere in der Reihenfolge **4** ($E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ kcal mol}$), 5-*exo*- (0.57), 2-*exo*- (0.71), 3- (0.81), 1- (2.30), 2-*endo*- (3.17) und 5-*endo*- $\text{MeB}_5\text{H}_{10}$ (3.18) ab.

Deprotonierung von B_5H_{11} ergibt das fluktuierende $\text{B}_5\text{H}_{10}^-$ -Ion, für das gemittelte ^{11}B -NMR-chemische Verschiebungen von $\delta = -13.2$ (4B) und -52.0 (1B) berichtet wurden.^[10] Strukturelle und energetische Merkmale des $\text{B}_5\text{H}_{10}^-$ -Minimums **5a**, das isostrukturell zu **4** ist, und der Übergangsstrukturen **5TSa** und **5TSb**, die **4TSa** und **4TSb** entsprechen (Abb. 3), sind analog zum CB_4H_{10} -System (Abb. 1). Das Boratom B(1) in der apicalen Position ermöglicht aber auch eine B(1)-B(2)-Wasserstoffbrücke. Folglich gibt es zusätzliche, energetisch tiefliegende *arachno*- $\text{B}_5\text{H}_{10}^-$ -Minima, z. B. **5b**, mit unverbrückter B(2)-B(3)-Kante, und **5c**, ohne die B(3)-B(4)-Wasserstoffbrücke, haben Energien von -0.05 und $6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ relativ zu **5a** (MP2(fc)/6-31G* + 0.93 ZPE).^[20] Die Barrieren für die **5a**–**c**-Umwandlungen (über **5TSab**, **5TSBC** und **5TScc**) sind niedrig, ebenso wie für die entartete Umlagerung von **5a** über **5TSa**. Mittelung der individuellen ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen zu effektiver C_{4v} -Symmetrie liefert $\delta = -4.2$ (4B), -57.4 (1B) für **5a** und $\delta = -5.1$ (4B), -45.6 (1B) für **5b**. Die experimentellen NMR-Daten sollten einem Durchschnitt von **5a** und **5b** entsprechen, da beide fast die selbe Energie haben. Der Mittelwert, $\delta = -51.5$ (1B), stimmt gut mit dem experimentellen Wert von

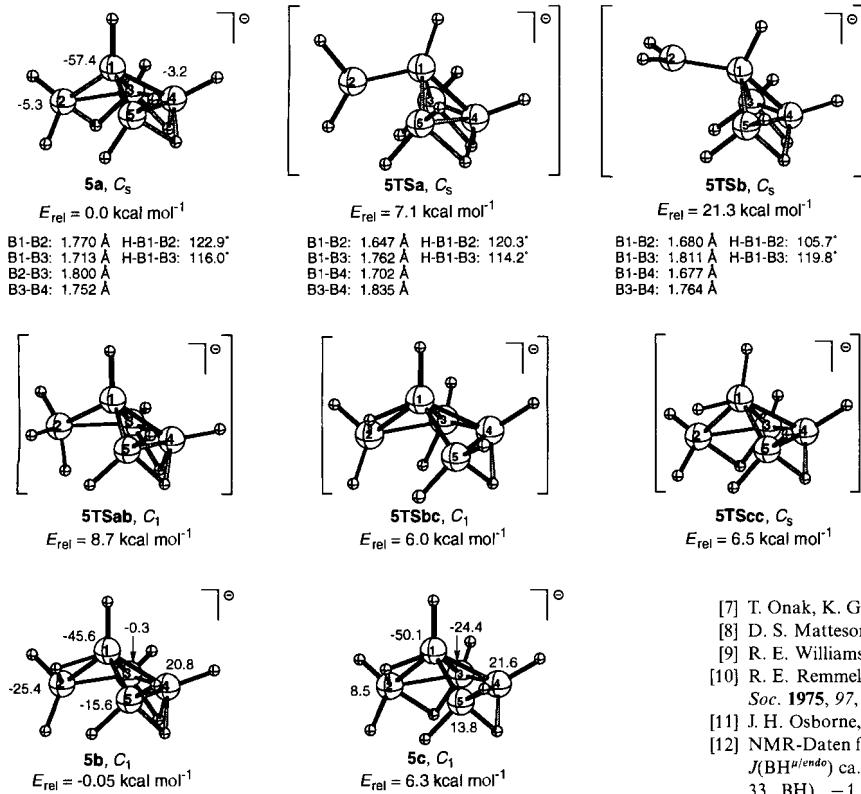


Abb. 3. Berechnete relative Energien und geometrische Parameter für verschiedene $B_5H_{10}^-$ -Strukturen sowie IGLO/DZ-NMR-chemische Verschiebungen für die Minima **5a–c**.

$\delta = -52.0$ überein,^[10] der (4B)-Wert hingegen trifft die berichteten $\delta = -13.2$ nicht in befriedigender Weise. Diese Zahl kam jedoch durch einen Druckfehler zustande;^[21] der korrekte experimentelle Wert, $\delta = -3.2$ (4B),^[21] stimmt gut mit dem theoretisch abgeleiteten Wert $\delta = -4.5$ überein. Das stützt die Schlussfolgerung, daß beide $B_5H_{10}^-$ -Strukturen **5a** und **5b** in Lösung vorliegen.

Wir haben das kleinste *arachno*-Carboran, Dimethyl-1-carbapentaboran(10) **1**, isoliert und als Mischung von zwei rasch ineinander umlagernden Isomeren, 1,3-Me₂-1-CB₄H₈ **1a**, und 1,2-Me₂-1-CB₄H₈ **1b**, charakterisiert. Die Bildung kann durch eine Hydroborierung von Allen mit B₄H₁₀ (ohne dessen Thermolyse) erklärt werden. *endo*/Brücken-Wasserstoff-Austausch ist leicht, da die in den Übergangszuständen anwesenden Borylgruppen hyperkonjugativ stabilisiert sind. Das gleiche gilt für die Stammverbindung, 1-CB₄H₁₀. Das isoelektronische $B_5H_{10}^-$ ist ebenfalls fluktuierend, und die zwei Isomere, die sich in den Wasserstoffbrücken-Positionen unterscheiden, haben fast die gleiche Energie.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurden B₄H₁₀ (0.5 mmol) und H₂C=C=CH₂ in einem 1L-Pyrex-Kolben 35 min auf 70 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Abpumpen der flüchtigen Bestandteile in eine in flüssigen Stickstoff getauchte Falle gequenched. Tieftemperatur-Destillation der vereinigten flüchtigen Bestandteile aus mehreren Reaktionen lieferte eine Fraktion mit einem Haupt-cut-off bei m/z 92. NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß diese überwiegend aus der Methylen-verbrückten Spezies **2a**, und sehr kleinen Mengen des Nebenisomers 2,5- μ -MeCH-1-CB₄H₈, **2b**, und dem neuen *arachno*-Carboran **1** bestand. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur zersetzt sich **2**, und unverändertes **1** blieb zurück. Erneute Fraktionierung ergab eine Probe von **1** in einer Gesamtausbeute von 1% (cut-off m/z 93). Sie ist bei Raumtemperatur sowohl in Chloroform als auch in Toluol unbegrenzt stabil.

Eingegangen am 20. Januar 1997 [Z 10007]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Bor · Carborane · NMR-Spektroskopie

- [1] M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2298.
- [2] M. A. Fox, R. Greatrex, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 667.
- [3] D. Hnyk, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2572.
- [4] P. T. Brain, M. Bühl, M. A. Fox, R. Greatrex, E. Leuschner, M. J. Picton, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2841.
- [5] M. A. Fox, R. Greatrex, A. Nikrahi, *Chem. Commun.* **1996**, 175.
- [6] Als neuere Übersicht siehe: R. E. Williams, „Early carboranes and their structural legacy“ in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 36 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1994**, S. 1–55. Für eine frühe umfassende Übersicht auf diesem Gebiet siehe: R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [7] T. Onak, K. Gross, T. Tse, J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2633.
- [8] D. S. Matteson, P. K. Matschei, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2472–2475.
- [9] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [10] R. E. Remmel, H. D. Johnson, I. S. Jaworowski, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5395–5403.
- [11] J. H. Osborne, R. C. P. Hill, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 372–376.
- [12] NMR-Daten für 1: ¹¹B-NMR (CDCl₃, 128 MHz, J/Hz): $\delta = 6.6$ (Sextett, 1B, J(BH^{endo}) ca. 31, BMe), 1.6 (d von Sextetts, 1B, J(B,H¹) 132, J(BH^{endo}) ca. 33, BH), –1.3 (d von Sextetts, 2B, J(B,H¹) 142, J(BH^{endo}) ca. 30, BH); ¹H{¹¹B}-NMR (CD₃C₆D₅, 400 MHz): $\delta = 3.01$ (s, 1H, BH¹), 2.70 (s, 2H, BH¹), 1.43 (s, 3H, ClCH₃), 1.37 (s, 5H, H^{endo}), 0.39 (s, 3H, BCH₃).
- [13] N. N. Greenwood, R. Greatrex, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 857; R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 168.
- [14] M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477; M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, T. Onak, *ibid* **1996**, *118*, 4405, zit. Lit.
- [15] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 1980; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919; W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165. Huzinaga Basissätze wurden im empfohlenen Kontraktionschema verwendet (DZ = „double zeta“): S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [16] Strukturen wurden mit MP2(fc)/6-31G* optimiert und relative Energien entsprechen dem MP2(fc)/6-31G* + 0.93 ZPE-Niveau. Alle Berechnungen wurden mit Gaussian 94, Revision C.3, durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [17] Durch einen Übertragungsfehler sind die berechneten chemischen Verschiebungen für 4 falsch wiedergegeben worden (B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2296). Die IGLO/II'/MP2(fc)/6-31G*-Werte sind C1: $\delta = -24.9$, B2,5: 3.4 und B3,4: –5.3.
- [18] Optimierung von 2-CB₄H₁₀ ergab einen Cluster mit einer CH₃-Gruppe koordiniert an B1 und an B3 ($E_{rel} = 13.4$ kcal mol⁻¹). Eine 3-CB₄H₁₀-Startgeometrie führte zu Methyl-substituiertem B₄H₈ ($E_{rel} = 8.8$ kcal mol⁻¹ vs. 4).
- [19] P. von R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 153–155; P. T. Brain, D. Hnyk, D. W. H. Rankin, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1453–1466.
- [20] Optimierung einer B₅H₁₀-Startgeometrie, die durch Entfernen der B4-B5-Wasserstoffbrücke in B₅H₁₁ erzeugt wurde, ergab wiederum **5b**.
- [21] S. G. Shore, persönliche Mitteilung.