

Untersuchung des Spindichtetransfers in Cyclopropyl- und Cyclohexylgruppen mit ENDOR und TRIPLE-Resonanz, INDO- und MINDO/3-Rechnungen

Burkhard Kirste, Waldemar Broser, Kornelia Grein, Harry Kurreck*
und Gerhard Schlömp

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 3. Oktober 1984

Mit Hilfe von EPR-, ENDOR- und TRIPLE-Experimenten an den 1-Cyclopropyl- und 1-Cyclohexylphenalenyl-Radikalen sowie den Radikal-anionen des 9-Cyclopropyl- und 9-Cyclohexylanthracens wurden die Hyperfeinkopplungskonstanten einschließlich ihrer relativen Vorzeichen bestimmt. Im Rahmen von MINDO/3-Rechnungen an diesen Radikalen bzw. an Modellsystemen wurden die optimalen Geometrien bestimmt. Mit der INDO-Methode wurden die Potentialkurven sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten der Radikale in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel zwischen der Cycloalkylgruppe und dem π -System berechnet. Aus einem Vergleich mit den experimentellen Daten wurden Rückschlüsse auf die Vierzugskonformationen und auf den Mechanismus des Spindichtetransfers in die Cycloalkylgruppen gezogen. Die Hinderung der freien Drehbarkeit der Cycloalkylgruppen wird hauptsächlich durch sterische Wechselwirkungen mit *peri*-ständigen Wasserstoffatomen verursacht. Im 9-Cyclohexylanthracen-Radikal-anion stehen die beiden Ringsysteme nahezu senkrecht zueinander, während in der entsprechenden Cyclopropylverbindung die ekliptische Konformation bevorzugt wird.

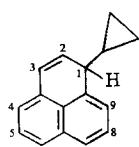
Investigation of Spin Density Transfer into Cyclopropyl and Cyclohexyl Groups by ENDOR and TRIPLE Resonance, INDO and MINDO/3 Calculations

By performing EPR, ENDOR, and TRIPLE experiments on the 1-cyclopropyl- and 1-cyclohexylphenalenyl radicals as well as the radical anions of 9-cyclopropyl- and 9-cyclohexylanthracene the hyperfine coupling constants, including their signs, were determined. An attempt was made to determine the optimum geometries of these radicals or of model systems by MINDO/3 calculations. The dependences of the potential functions as well as the hyperfine coupling constants of the radicals on the dihedral angle between the cycloalkyl group and the π -system were calculated by the INDO method. Conclusions with respect to the preferred conformations and the mechanism of spin density transfer into the cycloalkyl groups were drawn from a comparison with the experimental data. The hindrance of free rotation of the cycloalkyl groups is mainly caused by steric interactions with hydrogen atoms in *peri*-positions. Whereas the two ring systems are oriented almost perpendicular to each other in the radical anion of 9-cyclohexylanthracene, the eclipsed conformation is preferred in the corresponding cyclopropyl compound.

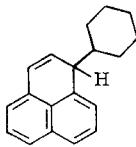
Die Spindichte-verteilung in den π -Systemen organischer Radikale und Radikal-anionen ist heutzutage wohlverstanden, sie lässt sich für annähernd planare Sy-

steme im allgemeinen nach einfachen Molekülorbital-Methoden (HMO-McLachlan-Verfahren¹⁾) mit befriedigender Genauigkeit berechnen. Auch die Erklärung der Anomalien, die in hochverdrillten π -Systemen auftreten (Phenylhyperkonjugation), ist inzwischen etabliert²⁻⁴⁾. Schwieriger zu verstehen ist der Spindichtettransfer in längere Alkylseitenketten oder in die besonders interessanten Cycloalkylgruppen. Die dabei von einem π -Spindichtezentrum über drei oder mehr σ -Bindungen hinweg auftretenden Fernkopplungen werden auf Spinpolarisations- und Spindelokalisierungsmechanismen zurückgeführt. Wie die vorliegenden experimentellen Ergebnisse und theoretischen Analysen zeigen, hängen Größe und sogar Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten sehr empfindlich von der Konformation des Substituenten ab⁵⁾.

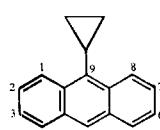
Hier wird über Untersuchungen der geometrischen Verhältnisse und der Spindichteverteilung in π -Radikalen mit Cyclopropyl- und Cyclohexylsubstituenten berichtet. Als Grundgerüste wurden das Neutralradikal Phenalenyl und das Anionradikal des Anthracens gewählt, deren Substituenten sich jeweils in Positionen großer Spindichte befinden. Zu diesem Zweck wurden 1-Cyclopropylphenalen (1a), 1-Cyclohexylphenalen (2a), 9-Cyclopropylantracen (3) und 9-Cyclohexylantracen (4) synthetisiert; die Verbindungen 1a, 3 und 4 sind bereits beschrieben. Das Phenalenylsystem hat sich infolge seiner leichten Zugänglichkeit und seiner Stabilität schon in einer früheren Untersuchung bewährt, die gehinderte Rotationen und Gleichgewichtskonformationen von Alkylsubstituenten bezüglich der Ebene des Phenalenylgerüstes und den Spindichtetransfer in die Alkylsubstituenten zum Gegenstand hatte⁶⁾.



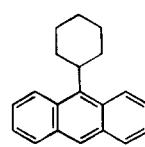
1a



2a



3



4

Zur Messung der Hyperfeinkopplungskonstanten dienen die EPR- und ENDOR-Spektroskopie⁷⁾; im Rahmen der vorliegenden Untersuchung erschien es von besonderem Wert, die Vorzeichen der Kopplungskonstanten mit Hilfe der General-TRIPLE-Resonanz⁸⁾ bestimmen zu können. Die experimentellen Daten werden mit den Ergebnissen quantenmechanischer Modellrechnungen verglichen, um zu Aussagen über die bevorzugten Konformationen und die Spindichteverteilung in den Cycloalkylgruppen zu gelangen. Die Natur des Problems erfordert die Mitberücksichtigung des σ -Systems; da wegen der Größe der hier untersuchten Moleküle ab-initio-Rechnungen nicht durchführbar sind, bietet sich die Anwendung semiempirischer SCF-MO-Verfahren an. Zur Berechnung der Spindichten bzw. der Kopplungskonstanten dient die INDO-Methode⁹⁾, wobei zuvor eine Optimierung der Geometrie nach dem MINDO/3-Verfahren vorgenommen wird¹⁰⁾.

Die untersuchten Cyclopropyl- und Cyclohexylsubstituenten bieten den Vorteil, daß sie in guter Näherung als starr angesehen werden können; es ist wahrschein-

lich, daß der Cyclohexanring bevorzugt in einer Sesselkonformation mit äquatorialer Phenalenyl- bzw. Anthrylgruppe vorliegt. Der wesentliche die Konformation der Moleküle beschreibende Parameter ist daher der Verdrillungswinkel zwischen der Cycloalkylgruppe und der Ebene des Grundgerüstes. Dieser Verdrillungswinkel, genauer sein durch Torsionsschwingungen gemittelter Wert, läßt sich unmittelbar aus der beobachteten β -Protonenkopplungskonstante abschätzen¹¹⁾. Über entsprechende Untersuchungen am 1-Cyclopropylphenalenyl (**1b**) und am 9-Cyclopropylantracen-Radikal anion ($3'$ ⁻) wurde zwar bereits berichtet¹²⁾, jedoch wurde weder eine Interpretation der Fernkopplungen gegeben noch wurde ein Vergleich der ermittelten Vorzugs konformationen und Potentialbarrieren mit Ergebnissen von MO-Modellrechnungen versucht. Von Interesse erscheint ferner ein Vergleich der bevorzugten Konformationen der Cyclopropylverbindungen mit denen der entsprechenden Cyclohexylverbindungen, da die beiden Substituenten unterschiedliche sterische Anforderungen stellen.

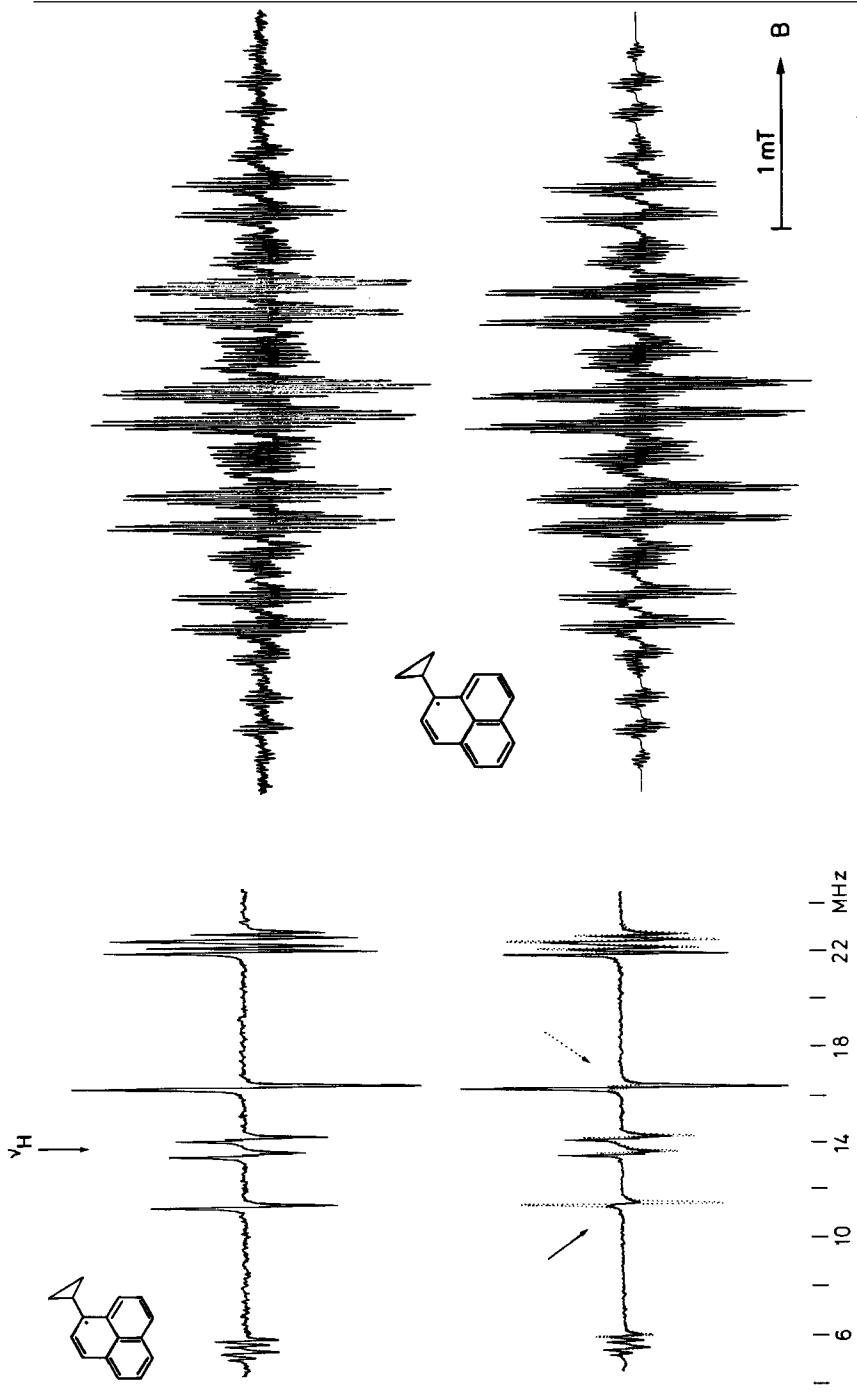
A. EPR-, ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Messungen

Das ENDOR-Spektrum des 1-Cyclopropylphenalenyls (**1b**) zeigt sieben Linienpaare (Abb. 1, oben); die Multiplizitäten der betreffenden Kopplungskonstanten lassen sich durch eine Computersimulation des EPR-Spektrums ermitteln (Abb. 2 und Tab. 1). Die größten vier Kopplungskonstanten müssen den fünf Phenalenylprotonen an den Positionen großer Spindichte sowie dem einzelnen β -Proton am Cyclopropylring zugeordnet werden, doch ist eine Entscheidung, welche Kopplungskonstante zum β -Proton gehört, aufgrund der EPR- und ENDOR-Spektren allein nicht möglich. Diese Zuordnung gelingt aber mit Hilfe des General-TRI-

Tab. 1. Kopplungskonstanten der Phenalenyle **1b** und **2b** (MHz)

Positionen	1b	2b		
	$a_{\text{exp}}^{\text{H}}$ ^{a)}	$a_{\text{ber}}^{\text{H}}$ ^{b)}	$a_{\text{exp}}^{\text{H}}$ ^{a)}	$a_{\text{ber}}^{\text{H}}$ ^{c)}
2,5,8	+ 5.00 (3 H)	2: + 14.15 5: + 13.84 8: + 13.82	+ 5.00 (3 H)	2: + 14.24 5: + 13.93 8: + 13.98
3,4,6,7,9	- 16.70 (1 H) - 17.34 (3 H) - 17.82 (1 H)	3: - 22.70 4: - 22.76 6: - 22.80 7: - 22.70 9: - 22.94	- 16.96 (3 H) - 17.45 (2 H)	3: - 22.80 4: - 22.91 6: - 22.93 7: - 23.00 9: - 23.38
β	+ 16.28 (1 H)	+ 16.27	+ 8.08 (1 H)	+ 4.60
$\gamma_{\text{endo}}/\gamma_a$	- 0.74 (2 H) ^{d)}	- 0.93	- 0.60 (2 H) ^{d)}	- 1.11
$\gamma_{\text{exo}}/\gamma_e$	+ 0.56 (2 H) ^{d)}	+ 1.00	- 0.80 (2 H) ^{d)}	- 1.45
δ_c			+ 0.80 (2 H) ^{d)}	+ 1.57

^{a)} Mineralöl Shell Ondina G17, 290 K; ENDOR-Daten, experimenteller Fehler ± 10 kHz; $1 \text{ mT} \approx 28.03 \text{ MHz}$. — ^{b)} INDO-Rechnung, vgl. Tab. 3; Verdrillungswinkel $\Theta = -62^\circ$ (Werte ggf. gemittelt). — ^{c)} INDO-Rechnung, vgl. Tab. 4; Verdrillungswinkel $\Theta = -75^\circ$ (Werte ggf. gemittelt). — ^{d)} Die Zuordnung dieser Werte zu den Molekülpositionen ist experimentell nicht gesichert.



PLE-Spektrums (Abb. 1, unten), das für die kleinste der vier Kopplungskonstanten ein von den übrigen dreien abweichendes Vorzeichen anzeigt. General-TRIPLE-Resonanz gestattet zwar nur die Bestimmung relativer Vorzeichen, doch können die absoluten Vorzeichen im Phenalenylsystem als gesichert gelten¹³⁾. Für die β -Protonenkopplung des Cyclopropylrings ergibt sich also ein positives Vorzeichen in Übereinstimmung mit der Erwartung für einen hyperkonjugativen Mechanismus der Spindichteübertragung (Tab. 1). Darüber hinaus zeigt das TRIPLE-Spektrum entgegengesetzte Vorzeichen der kleinsten beiden Kopplungskonstanten, die den γ -Protonen am Cyclopropylring zuzuordnen sind. In einer früheren EPR-Untersuchung¹²⁾, die allerdings in einem anderen Lösungsmittel durchgeführt wurde (Tetrahydrofuran/Ethanol), wurden etwas andere Kopplungskonstanten erhalten, insbesondere wurden Inäquivalenzen der Phenalenylprotonen (Positionen großer Spindichte) oder der Cyclopropyl- γ -Protonen nicht festgestellt. Eine Temperaturabhängigkeit der β -Protonenkopplungskonstante wurde damals nicht beobachtet, während unsere ENDOR-Messung einen Temperaturkoeffizienten $d\alpha/dT = -5.5 \text{ kHz/K}$ liefert (Mineralöl, 270–330 K).

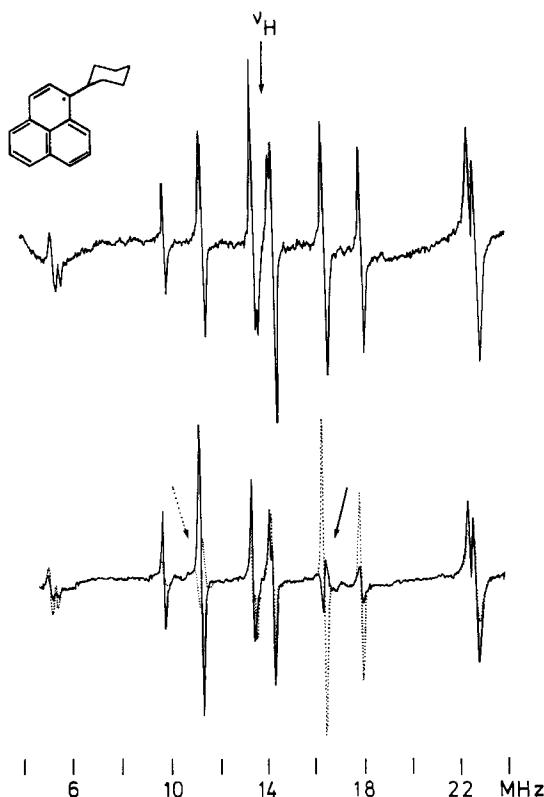


Abb. 3. ENDOR- (oben) und TRIPLE-Spektren (unten) des 1-Cyclohexylphenalenyls (2b) (Mineralöl, 290 K); vgl. Abb. 1

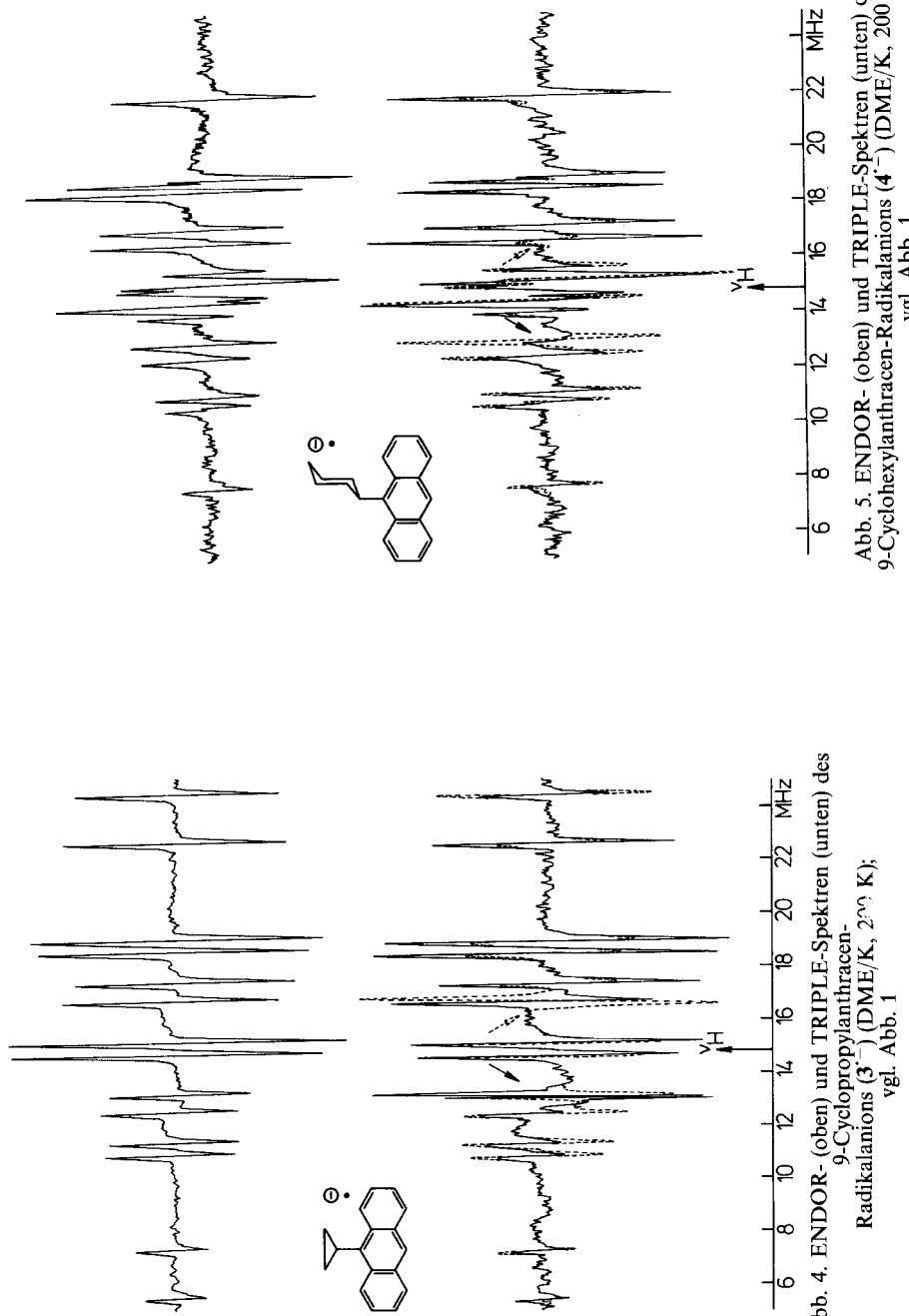
Die ENDOR- und TRIPLE-Spektren (Abb. 3) des 1-Cyclohexylphenalenyls (**2b**) zeigen, daß dessen β -Protonenkopplungskonstante nur etwa halb so groß ist wie die der Cyclopropylverbindung (Tab. 1). Es ist erwähnenswert, daß das zu der Kopplungskonstante von 0.80 MHz gehörende Linienpaar keine Intensitätsänderung beim General-TRIPLE-Experiment erfährt. Daraus muß man schließen, daß zwei Sätze mit jeweils gleich vielen äquivalenten Protonen Kopplungskonstanten mit gleichem Betrag, aber entgegengesetzten Vorzeichen haben. Die Multiplizitäten aller Kopplungen konnten durch eine Computersimulation des EPR-Spektrums bestimmt werden, doch ist eine genaue Zuordnung zu den γ - und δ -Positionen im Cyclohexylring nicht möglich.

Das ENDOR-Spektrum des 9-Cyclopropylanthracen-Radikal anions (**3⁻**) zeigt sieben Linienpaare (Abb. 4, oben), und die gemessenen Kopplungskonstanten stimmen im wesentlichen mit früher publizierten EPR-Daten¹²⁾ überein. Die General-TRIPLE-Spektren (Abb. 4, unten) ergeben, daß es sich bei der kleinsten Kopplung wiederum um zwei Kopplungen mit nahezu gleichen Beträgen, aber entgegengesetzten Vorzeichen handelt (Tab. 2). Die Multiplizitäten aller Kopplungen ließen sich durch eine Computersimulation des EPR-Spektrums bestimmen (Abb. 6). Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Molekülpositionen erfolgt für das Anthracengrundgerüst in Analogie zu bekannten, in 9-Stellung substituierten Radikal anionen des Anthracens wie 9-Methyl- oder 9-Ethyl-anthracen^{14,15)}. Die Symmetrie ist gegenüber dem unsubstituierten Anthracen-Radikal anion deutlich erniedrigt. Die größte der gemessenen Kopplungskon-

Tab. 2. Kopplungskonstanten der Radikal anionen **3⁻** und **4⁻** (MHz)

Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H}^{\text{a})}}$	3⁻ $a_{\text{ber}}^{\text{H}^{\text{b})}$	4⁻ $a_{\text{exp}}^{\text{H}^{\text{a})}$	4⁻ $a_{\text{ber}}^{\text{H}^{\text{c})}$
1	-8.00	-6.80	-8.08	-7.20
8	-8.00	-6.80	-8.25	-7.54
2, 7	-3.46	-2.13	-3.60	-1.86
3, 6	-4.86	-1.04	-4.76	-1.27
4, 5	-7.10	-7.71	-7.38	-7.51
10	-15.04	-19.92	-14.19	-19.11
β	+18.60	+24.30	+1.61	+1.28
γ'/γ_a	+0.45 ^{d)}	+0.51	-0.68 ^{d)}	-1.30
γ''/γ_c	-0.49 ^{d)}	-0.55	-0.68 ^{d)}	-1.27
δ_a			+0.34 ^{d)}	+0.44
δ_e			+0.89 ^{d)}	+1.53

^{a)} DME/K, 200 K; ENDOR-Daten, experimenteller Fehler ± 10 kHz. — ^{b)} Die INDO-Rechnungen wurden unter Verwendung folgender Bindungslängen und -winkel durchgeführt (vgl. auch Tab. 5): $C_{\text{arom}} - C_{\text{arom}}$: 140 pm, $C_{\text{arom}} - C_{\text{aliph}}$: 160 pm, $C_{\text{aliph}} - C_{\text{aliph}}$: 152 pm, $C_{\text{arom}} - H$: 108 pm, $C_{\text{aliph}} - H$: 108 pm, sp^2 : 120°, Dreiring $C - C - C$: 60°, $H - C - H$: 130°, Verdrillungswinkel $\Theta = 0^\circ$. — ^{c)} Die INDO-Rechnungen wurden unter Verwendung von Standardbindungslängen und -winkel durchgeführt: $C_{\text{arom}} - C_{\text{arom}}$: 140 pm, $C_{\text{arom}} - C_{\text{aliph}}$: 154 pm, $C_{\text{aliph}} - C_{\text{aliph}}$: 154 pm, $C_{\text{arom}} - H$: 108 pm, $C_{\text{aliph}} - H$: 108 pm, sp^2 : 109.5°, Verdrillungswinkel $\Theta = 90^\circ$. — ^{d)} Die Zuordnung dieser Werte zu den Molekülpositionen ist experimentell nicht gesichert.



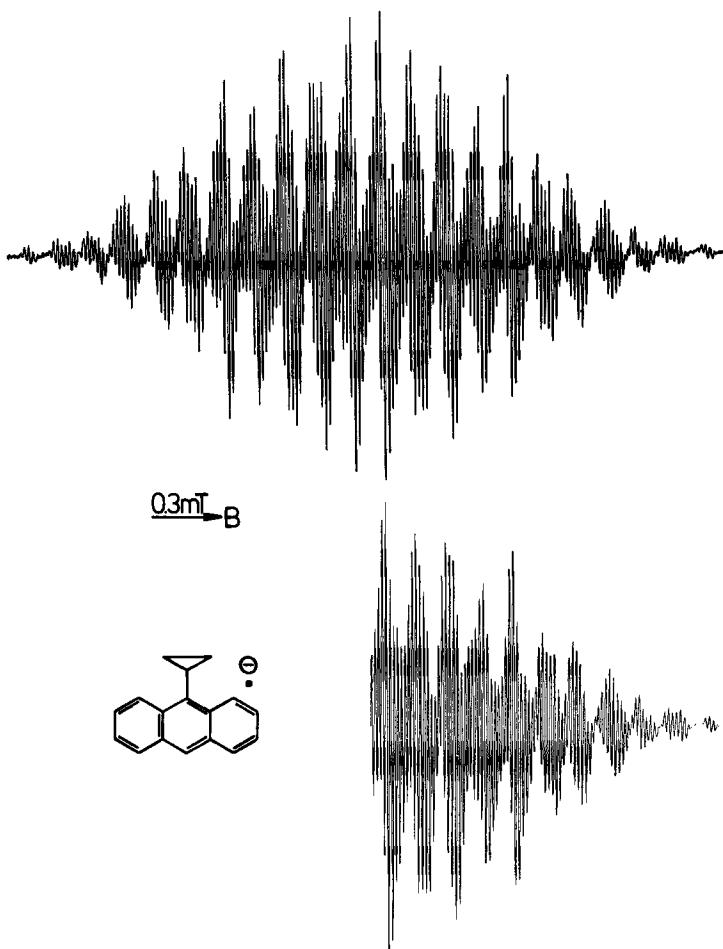


Abb. 6. Experimentelles (oben) und computersimuliertes (unten) EPR-Spektrum des 9-Cyclopropylanthracen-Radikal anions (3^-) (DME/K, 220 K)

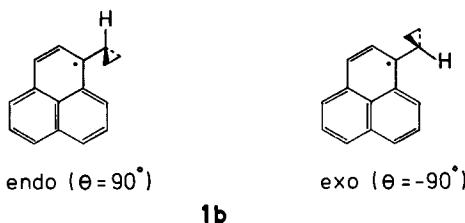
stanten ist positiv, sie wird deshalb dem β -Proton am Cyclopropylring zugeordnet, die beiden kleinsten Kopplungskonstanten sind den beiden Sätzen inäquivalenter γ -Protonen zugehörig. Soweit stimmt die getroffene Zuordnung mit der in der Literatur¹²⁾ angegebenen überein, wobei jedoch die Autoren keine Inäquivalenz der γ -Protonen feststellen konnten.

Dem ENDOR-Spektrum des 9-Cyclohexylanthracen-Radikal anions (4^-) lassen sich neun Kopplungskonstanten entnehmen (Abb. 5). Aus den TRIPLE-Spektren folgt, daß die ENDOR-Linien zu der zweitkleinsten Kopplungskonstante durch Überlagerung der Linien zu zwei Kopplungskonstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen zustandekommen (Tab. 2). Die Multiplizitäten wurden wiederum durch eine Computersimulation des in diesem Falle allerdings nur mäßig aufge-

lösten EPR-Spektrums bestimmt. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu Positionen im Grundgerüst erfolgt analog zu Verbindung **3⁻**, wobei jedoch die zum Cyclohexylring *peri*-ständigen Protonen inäquivalent sind. Die größte der positiven Kopplungskonstanten wird wiederum dem β -Proton am Cycloalkyrling zugeordnet, sie ist allerdings wesentlich kleiner als die entsprechende von **3⁻** (Tab. 2). Das Experiment gestattet keine eindeutige Zuordnung der verbleibenden Kopplungskonstanten zu den γ - oder δ -Positionen (siehe unten).

B. INDO-, MINDO/3-Rechnungen und Diskussion

Mit Hilfe von INDO-Rechnungen sollte untersucht werden, ob für energetisch günstige Konformationen der Radikale **1b**, **2b**, **3⁻** und **4⁻** Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Hyperfeinkopplungskonstanten gefunden werden kann. Zuvor sollte die Geometrie, d.h. Bindungslängen und -winkel, durch MINDO/3-Rechnungen optimiert werden. Da bei den MINDO/3-Rechnungen für diese Radikale jedoch keine Selbstkonsistenz erreicht werden konnte, wurde die Optimierung an Modellsystemen durchgeführt. Für das 1-Cyclopropylphenalenyl (**1b**) wurden das unsubstituierte Phenalenyl-Radikal sowie die *exo*- und die *endo*-Form des 1-Cyclopropylindenyl-Radikals (C_s -Symmetrie) gewählt. Durch Kombination der so ermittelten Geometrien des Phenalenys und des Cyclopropylrestes (s. Legende zu Tab. 3) wurden die *exo*- ($\Theta = -90^\circ$) bzw. die *endo*-Form ($\Theta = 90^\circ$) von **1b** konstruiert und der INDO-Rechnung zugrundegelegt. Anschließend wurde der Verdrillungswinkel Θ schrittweise verändert.



Die Ergebnisse der INDO-Rechnungen enthält Tab. 3. Den Verlauf der Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Θ zeigt Abb. 7 (Mitte). Man erkennt, daß die *exo*-Form ($\Theta = -90^\circ$) um ca. 0.0016 a.u. stabiler als die *endo*-Form ($\Theta = 90^\circ$) ist. Geht man schrittweise von $\Theta = 90^\circ$ zu -90° über, so steigt die Energie infolge der Annäherung eines *endo*-ständigen γ -Protons an das *peri*-ständige Phenalenylproton stark an, erreicht bei 52° ihr Maximum, nimmt dann wieder ab und bleibt von 0° bis -90° etwa konstant. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten zeigt, daß der gemessene Wert für das β -Proton mit dem für $\Theta = -62^\circ$ berechneten übereinstimmt. Für diese Geometrie werden für die beiden *exo*-ständigen γ -Protonen positive, für die beiden *endo*-ständigen γ -Protonen negative Kopplungskonstanten berechnet, die großenordnungsmäßig mit den gemessenen übereinstimmen (Tab. 1). Man muß allerdings berücksichtigen, daß die Potentialminima der *exo*-Form sehr flach sind, so daß die Cyclopropylgruppe weitläufige Pendelschwingungen um $\Theta = -90^\circ$ ausführen kann. Aus die-

Tab. 3. Nach der INDO-Methode berechnete totale Energien von **1b** und Kopplungskonstanten (MHz) der Cyclopropylprotonen^{a)}

Θ	E_{tot} , a.u. ^{b)}	a_{β}^{H}	$a_{\gamma,\text{exo}}^{\text{H}}$	$a_{\gamma,\text{endo}}^{\text{H}}$
-90°	-119.6138	2.63	1.68	-0.70
-65°	-119.6144	13.68	1.32	-1.49
-62°	-119.6145	16.29	1.18	-1.57
-55°	-119.6146	23.07	0.78	-1.74
-45°	-119.6145	33.83	0.14	-0.08
0°	-119.6129	66.91	-1.79	-1.99
45°	-119.5734	35.29	-0.45	1.35
62°	-119.5711	15.86	-0.31	0.95
90°	-119.6122	2.58	0.28	0.28
exp ^{c)}	16.28	0.56	0.56	-0.74

^{a)} Die INDO-Rechnungen wurden unter Verwendung folgender Bindungslängen und Bindungswinkel durchgeführt: C_{arom}—C_{arom}: 143 pm, C_{arom}—C_{aliph}: 148 pm, Dreiring: C₁—C₂: 152.3 pm, C₂—C₃: 148.1 pm, C₁—H_B: 112.0 pm, C₃—H_γ: 110.6 pm, C_{arom}—C₁—S (S = Schwerpunkt des Dreirings): 136.25°, C_{arom}—C₁—H_B: 110.22°, C₁—C₃—H_{γ,exo}: 119.57°, C₁—C₃—H_{γ,endo}: 121.31°, H_BC₁—C₃H_{γ,exo}: 9.63°, H_BC₁—C₃H_{γ,endo}: 149.14°. — ^{b)} 1 a.u. = 2625 kJ/mol. — ^{c)} Vgl. Tab. 1.

sem Grunde wird im Experiment eine Äquivalenz der *exo*- bzw. *endo*-ständigen γ -Protonen beobachtet. Aus dem Auftreten der hohen Potentialbarriere für $\Theta = 52^\circ$ müssen wir im Gegensatz zu einer früheren Interpretation¹²⁾ jedoch schließen, daß eine wirklich freie Drehbarkeit nicht gegeben ist. Die Beobachtung, daß die Kopplungskonstante des β -Protons nahezu derjenigen der frei rotierenden Methylgruppe im 1-Methylphenalenyl gleicht und daß ihre Temperaturabhängigkeit gering ist, läßt sich auch mit dem geschilderten Modell der Pendelschwingung erklären.

In den Rechnungen für das 1-Cyclohexylphenalenyl-Radikal (**2b**) wurde stets vorausgesetzt, daß der Cyclohexylrest ideale Sesselform besitzt. Die Bindungslängen sowie der Verdrillungswinkel Θ sollten mit Hilfe von MINDO/3-Rechnungen optimiert werden. Aus dem oben genannten Grund wurden diese Rechnungen nicht am Radikal, sondern am entsprechenden Kation durchgeführt. Es wurde sowohl eine äquatoriale als auch eine axiale Stellung der Phenalenylgruppe am Cyclohexanring in Betracht gezogen. Wegen starker Annäherungen einzelner Cyclohexylprotonen an Protonen des Phenalenylsystems wurden MINDO/3-Rechnungen für $\Theta = 0^\circ$ (axiale oder äquatoriale Stellung) und 90° (axiale Stellung) nicht durchgeführt. Als energetisch günstigste Konformation ergibt sich die *exo*-Form mit äquatorialer Stellung des Substituenten, während für die axiale Stellung eine um 0.058 a.u. höhere Energie gefunden wird. Die folgende Betrachtung beschränkt sich daher auf den Fall der äquatorialen Stellung des Phenalenylrestes. Die Energiemulde in der Umgebung von $\Theta = -90^\circ$ verläuft sehr flach und weist ihrerseits noch kleine Minima in der Nähe von -75° und -60° auf. INDO-Rechnungen am Radikal (Abb. 8) bestätigen diesen Befund und zeigen darüber

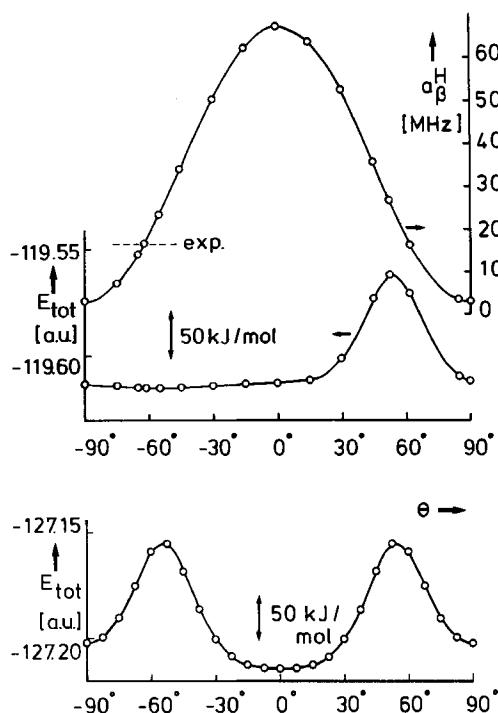


Abb. 7. Oben: Nach der INDO-Methode berechnete β -Protonenkopplungskonstanten und (darunter) totale Energien des 1-Cyclopropylphenalenyls (**1b**). Unten: Nach der INDO-Methode berechnete totale Energien des 9-Cyclopropylanthracen-Radikalans (3⁻)

hinaus, daß das Konformere mit $\Theta = -60^\circ$ gegenüber demjenigen mit $\Theta = -90^\circ$ um 0.00011 a.u. energieärmer ist und daß eine nennenswerte Energiebarriere erst oberhalb -30° beginnt. Man erkennt zwei Energiemaxima bei ca. 5° und 55° , die von einer starken Annäherung eines äquatorialen bzw. axialen γ -Protons des Cyclohexylrestes an das peri-ständige Phenalenylproton herrühren, wobei bei ca. 30° ein lokales Minimum auftritt. Wie aus Abb. 8 und Tab. 4 hervorgeht, stimmen die gemessene und die berechnete β -Protonenkopplungskonstante bei einem Verdrillungswinkel von ca. -67° überein. Vorausgesetzt, daß die günstigste Zuordnung auch die richtige ist, findet man auch eine befriedigende Übereinstimmung für die γ - und δ -Protonenkopplungskonstanten (Tab. 1). Ähnlich wie im beschriebenen Fall des 1-Cyclopropylphenalenyls (**1b**) dürfte die Cyclohexylgruppe in **2b** Pendelschwingungen um $\Theta = -90^\circ$ ausführen. Ein Vergleich der Potentialkurven in Abb. 7 und 8 zeigt allerdings, daß im Falle von **2b** sogar zwei Barrieren auftreten, die früher einsetzen und wesentlich höher liegen als bei **1b**. Daraus ist auf eine entsprechend kleinere Amplitude der Pendelschwingung zu schließen. In voller Übereinstimmung mit dieser Erwartung ist die experimentelle Protonenkopplungskonstante in **2b** kleiner als die in **1b**.

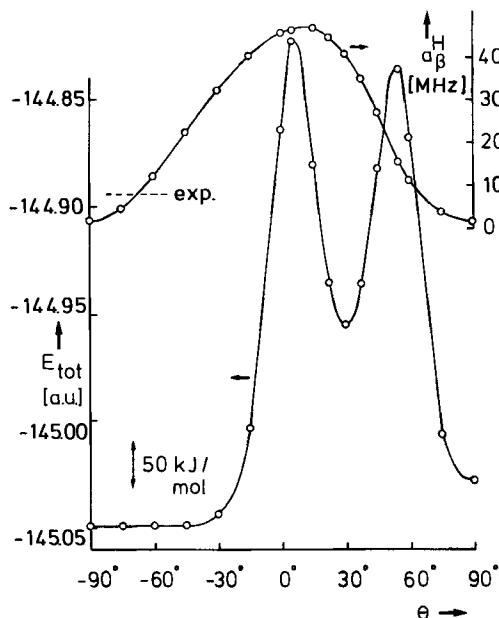
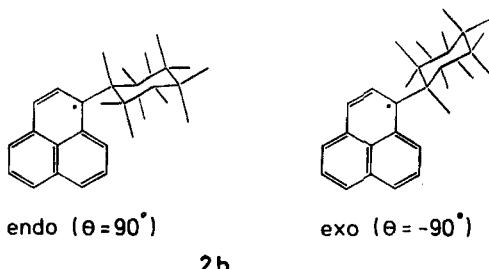


Abb. 8. Nach der INDO-Methode berechnete β -Protonenkopplungskonstanten (oben) und totale Energien (unten) des 1-Cyclohexylphenalenys (2b)

Tab. 4. Nach der INDO-Methode berechnete totale Energien von **2b** und Kopplungskonstanten (MHz) der Cyclohexylprotonen^{a)}

Θ	E_{tot} , a.u.	a_{β}^H	$a_{\gamma,a}^H$	$a_{\gamma,e}^H$	$a_{\delta,a}^H$	$a_{\delta,e}^H$	$a_{\epsilon,a}^H$	$a_{\epsilon,e}^H$
-90°	-145.04896	1.81	-1.05	-1.49	0.14	1.63	-0.05	-0.11
-75°	-145.04902	4.60	-1.11	-1.45	0.14	1.57	-0.04	-0.11
-60°	-145.04907	12.13	-1.24	-1.37	0.14	1.39	-0.04	-0.12
-45°	-145.04893	22.18	-1.41	-1.36	0.15	1.16	-0.04	-0.13
-30°	-145.04377	32.15	-1.73	-1.62	0.16	0.91	-0.04	-0.13
0°	-144.86439	45.57	-1.53	0.19	0.09	0.36	-0.01	-0.14
30°	-144.95509	40.69	-5.56	-4.17	0.47	1.02	-0.04	0.07
45°	-144.88240	26.96	-6.02	-0.01	0.26	1.22	-0.03	0.02
60°	-144.86800	11.07	-0.14	-0.50	0.04	1.43	-0.02	-0.03
90° ^{b)}	-145.02819	1.68	-2.20	-1.51	0.65	1.61	-0.09	-0.15
exp. ^{c)}		8.08	-0.60	-0.80	-	0.80	-	-

^{a)} Die INDO-Rechnungen wurden für eine äquatoriale Stellung des Phenalenylrestes unter Verwendung folgender Bindungsängen durchgeführt: $C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}$: 143 pm, $C_{\text{arom}}-C_{\text{aliph}}$: 156.7 pm, $C_{\text{aliph}}-C_{\text{aliph}}$: 154.1 pm, $C_{\text{aliph}}-\text{H}$: 111.5 pm; Standardbindungswinkel. Kopplungskonstanten ggf. gemittelt. — ^{b)} Mit $C_{\text{arom}}-C_{\text{aliph}}$: 159.4 pm, $C_{\text{aliph}}-C_{\text{aliph}}$: 154.6 pm, $C_{\text{aliph}}-\text{H}$: 111.3 pm. — ^{c)} Vgl. Tab. 1.



Da auch für das 9-Cyclopropylanthracen-Radikalanion (3^-) keine Selbstkonsistenz bei den MINDO/3-Rechnungen erreicht werden konnte, wurden für den Anthracenrest Standardwerte (Bindungslänge C—C: 140 pm) und für die Cyclopropylgruppe die Geometrie zugrunde gelegt, die beim 1-Cyclopropylindenyl erhalten wurde. Variiert wurde der Winkel Θ zwischen der Anthracenebene und der Spiegelebene des Dreiringes, wobei als Bezugssystem ($\Theta = 0^\circ$) diejenige Konfor-

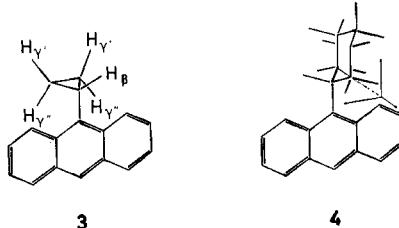
Tab. 5. Nach der INDO-Methode berechnete totale Energien von 3^- und Kopplungskonstanten (MHz) der Cyclopropylprotonen^{a)}

Θ	E_{tot} , a. u.	a_{β}^{H}	$a_{\gamma,\text{exo}}^{\text{H}}$	$a_{\gamma,\text{endo}}^{\text{H}}$
0°	-127.21466	58.78	-1.21	-1.21
45°	-127.16866	32.12	0.90	-0.34
60°	-127.15958	16.90	0.62	0.00
90°	-127.20272	2.01	-0.03	-0.03
exp. ^{b)}	18.60	0.45	0.45	-0.49
				-0.49

^{a)} Die INDO-Rechnungen wurden unter Verwendung folgender Bindungslängen durchgeführt (vgl. aber Tab. 2): $C_{\text{arom}} - C_{\text{arom}}$: 140 pm, übrige Werte wie in Tab. 3. — ^{b)} Vgl. Tab. 2.

mation mit C_s -Symmetrie diente, die eine Spiegelebene senkrecht zur Anthracenebene aufweist. Die Ergebnisse der INDO-Rechnungen sind in Abb. 7 (unten) und in Tab. 5 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Konformation mit $\Theta = 0^\circ$ stabiler ist als die ebenfalls C_s -Symmetrie besitzende Konformation mit $\Theta = 90^\circ$ und daß die Energiebarriere bei ca. 55° liegt. Allerdings weichen berechnete (Tab. 5) und gemessene (Tab. 2) Kopplungskonstanten der Dreiringprotonen für $\Theta = 0^\circ$ beträchtlich voneinander ab, insbesondere ist die β -Protonenkopplungskonstante um etwa den Faktor 3 zu groß. Eine Anpassung läßt sich zwar unter der Annahme eines großen Verdrillungswinkels von etwa 60° erreichen, jedoch erscheint dieses Verfahren angesichts der ungünstigen energetischen Verhältnisse als nicht akzeptabel. Darüber hinaus wurde in einer früheren Analyse aus einem Vergleich mit dem 9-Methylanthracen-Radikalanion, das eine wesentlich kleinere β -Protonenkopplungskonstante aufweist (11.97 MHz), auf einen Verdrillungswinkel $\Theta < 45^\circ$ geschlossen¹²⁾. Als Alternative bietet sich an, eine Vergrößerung der C—C-Bindungslänge zwischen der Cyclopropylgruppe und dem Anthracenrest in

Betracht zu ziehen. In der Tat stimmen berechnete und gemessene Kopplungskonstanten bei einem Verdrillungswinkel von 0° mit einer Bindungslänge von 160 pm gut überein (Tab. 2). Da diese Bindungslänge jedoch unrealistisch groß ist, dürfte die sinnvollste Beschreibung wohl zwischen diesen beiden Modellen anzusiedeln sein. Das heißt, die Bindungslänge liegt zwischen 150 und 160 pm, und die Cyclopropylgruppe führt Pendelschwingungen um die Gleichgewichtslage $\Theta = 0^\circ$ aus.



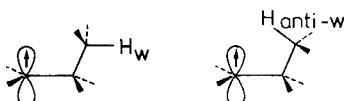
Im Gegensatz zu 3^- ergibt sich die energieärmste Konformation des 9-Cyclohexylanthracen-Radikal anions (4^-) für einen Verdrillungswinkel von $\Theta = 90^\circ$ mit C_s -Symmetrie. Die Potentialkurve verläuft ähnlich wie in Abb. 8 für **2b** dargestellt, wobei jedoch nur die rechte Hälfte ($\Theta = 0^\circ$ bis 90°) zu betrachten ist und die Konformation mit $\Theta = 0^\circ$ besonders ungünstig ist, weil hier eine Annäherung von äquatorialen γ -Protonen an zwei *peri*-ständige Protonen erfolgt. Wie im Falle von **2b** wird hier angenommen, daß der Cyclohexanring in der Sesselform vorliegt, wobei sich das Anthracen bezüglich des Cyclohexylrestes in äquatorialer Position befindet. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis liefert die INDO-Rechnung für die energieärmste Konformation ($\Theta = 90^\circ$) einen sehr kleinen Wert für die β -Protonenkopplungskonstante (Tab. 2). Auch bezüglich der γ - und δ -Protonenkopplungskonstanten lassen sich berechnete und gemessene Werte miteinander in Einklang bringen, wobei allerdings ein unabhängiger Beweis für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung aussteht. Aufgrund der sterisch bedingten hohen Potentialbarrieren muß man im Falle von 4^- annehmen, daß die Pendelschwingung nur zu kleinen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage führt. Die unterschiedlichen Gleichgewichtskonformationen von 3^- und 4^- zeigen sich auch darin, daß die Anthracenprotonen in den Positionen 1 und 8 bei 3^- äquivalent, bei 4^- jedoch inäquivalent sind.

Wie die voranstehenden Ausführungen zeigen, liefern INDO-Rechnungen eine brauchbare Beschreibung der SpindichteVerteilung in solchen Cycloalkylgruppen, die als Substituenten an organische π -Radikale gebunden sind. Während sich Größe und Vorzeichen von β -Protonenkopplungen im wesentlichen auf eine hyperkonjugative Spindichteübertragung zurückführen und sehr genau durch die Heller-McConnell-Beziehung¹¹⁾ beschreiben lassen,

$$a_\beta = (B_0 + B_2 \cos^2 \Theta) Q_\alpha \quad (1)$$

worin Θ der Torsionswinkel zwischen der C—H_β-Bindung und dem $2p_z$ -Orbital am α -Kohlenstoffatom ist, ist die mechanistische Beschreibung von Fernkopplungen zu γ - und δ -Protonen noch kontrovers^{5,16–20)}. Setzt man eine positive π -

Spinpopulation am α -Kohlenstoffatom voraus, so sollte — unabhängig von der sterischen Anordnung — bei einer ausschließlich durch die Bindungen verlaufenden (indirekten) Spinpolarisation an einem γ -Proton negative und an einem δ -Proton positive Spindichte induziert werden. In den oben genannten Publikationen wird jedoch übereinstimmend eine starke Abhängigkeit der γ -Protonenkopplungskonstante von der sterischen Anordnung des Systems festgestellt. Für γ -Protonen, die durch eine „Zick-Zack“-Kette von σ -Bindungen in einer „W“-Anordnung mit dem spintragenden π -Orbital verbunden sind, findet man große positive Kopplungskonstanten, während die Kopplungskonstanten der „anti-W“-Protonen meist klein und negativ sind. Das Auftreten positiver γ -Protonenkopplungen führt man meist auf Spindelokalisation zurück, die zuweilen auch als „Homonhyperkonjugation“ bezeichnet wird und stark von der Konformation abhängt. Es sollte allerdings erwähnt werden, daß neben der indirekten auch eine direkte, durch den Raum wirkende Spinpolarisation Bedeutung erlangen kann, die ebenfalls von der sterischen Anordnung abhängig ist.



In den hier beschriebenen Radikalen mit einer Cyclopropylgruppe (**1b** und **3⁻**) liegen die *exo*-ständigen γ -Protonen nahezu in der koplanaren „W“-Anordnung vor. In Übereinstimmung mit den INDO-Rechnungen und der obigen Betrachtung ordnen wir daher diesen Protonen die positiven Kopplungskonstanten zu. Andererseits trifft für die *endo*-ständigen γ -Protonen ungefähr eine „anti-W“-Anordnung zu, für die auch nach der INDO-Rechnung eine negative Kopplungskonstante erhalten wird. In den Cyclohexylderivaten **2b** und **4⁻** befinden sich hingegen sämtliche γ -Protonen ungefähr in „anti-W“-Positionen, weshalb nach den INDO-Rechnungen und dem experimentellen Ergebnis fast gleiche, und zwar negative Kopplungskonstanten erhalten werden. Die äquatorialen δ -Protonen in diesen Radikalen befinden sich am Ende einer „Zick-Zack“-Kette bezüglich des spintragenden p_z -Orbitals, weshalb relativ große, positive Kopplungskonstanten gefunden werden. Für die axialen δ -Protonen ergeben die INDO-Rechnungen dagegen kleinere, ebenfalls positive Kopplungskonstanten. Im Falle von **4⁻** ließ sich dieses Ergebnis experimentell bestätigen, während die betreffende Kopplung in **2b** für einen experimentellen Nachweis offenbar zu klein ist. Schließlich möchten wir betonen, daß eine sinnvolle Diskussion von Fernkopplungen nur möglich ist, wenn deren Vorzeichen bekannt sind. Gerade für derartige Untersuchungen erweist sich daher die General-TRIPLE-Resonanz als besonders wertvoll.

Die Vorzugskonformationen der hier untersuchten cycloalkylsubstituierten π -Radikale werden offenbar hauptsächlich durch sterische Faktoren bestimmt. Entscheidende Bedeutung kommt dabei den Wechselwirkungen mit *peri*-ständigen Wasserstoffatomen zu. Während die Unterschiede in den Vorzugskonformationen der cyclopropyl- bzw. cyclohexylsubstituierten Phenalenyle **1b** und **2b**, in denen nur eine *peri*-Wechselwirkung auftritt, nicht sehr ausgeprägt sind, liegen bei den

cycloalkylsubstituierten Anthracenen **3⁻** und **4⁻** mit zwei peri-ständigen Wasserstoffatomen völlig andere Verhältnisse vor. In der Cyclohexylverbindung stehen die beiden Ringsysteme nahezu senkrecht zueinander (Interplanarwinkel ca. 90°), hingegen bevorzugt die Cyclopropylgruppe die ekliptische Konformation (Interplanarwinkel ca. 0°). Interessanterweise liegen die Präferenzen in den sterisch wesentlich weniger gehinderten Cycloalkylmethylradikalen genau umgekehrt²¹⁾. Das Vorliegen unterschiedlicher Vorzugskonformationen in einer Reihe cyclopropylsubstituierter π -Radikale wurde bereits in einer früheren Untersuchung festgestellt¹²⁾. In jener Studie wurde versucht, aus der Größe der beobachteten β -Protonenkopplungskonstante auf die Höhe der Potentialbarriere der gehinderten Rotation zu schließen, wobei eine einfache $\cos^2\Theta$ -Abhängigkeit des Potentials angenommen wurde. Nach diesem Verfahren wurden Potentialbarrieren von +0.63 kJ/mol für **1b** und -5.23 kJ/mol für **3⁻** erhalten. Unsere INDO-Rechnungen zeigen jedoch, daß die Potentialverläufe durch eine $\cos^2\Theta$ -Beziehung keineswegs adäquat beschrieben werden können (siehe Abb. 7). Darüber hinaus ergeben sie sehr hohe Potentialbarrieren für bestimmte sterisch ungünstige Konformationen. Potentialbarrieren, die aufgrund einfacher Modellvorstellungen aus der Größe oder der Temperaturabhängigkeit von β -Protonenkopplungskonstanten ermittelt wurden, sollten daher kritisch betrachtet werden, insbesondere wenn sie durch eine sterische Hinderung verursacht werden.

B.K. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium. H.K. und W.B. danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

EPR: Bruker ER 220 D mit Temperiereinrichtung B-VT 1000, verwendete Feldmodulation 12.5 kHz. — ENDOR und TRIPLE: Bruker ER 220 D mit einem Bruker-ENDOR-Resonator (ER 200 ENB) und einem in diesem Laboratorium aufgebauten NMR-Zusatz⁷⁾. — NMR: Varian XL 100 und Bruker WH 270, Lösungsmittel CDCl₃, interner Standard Tetramethylsilan. — MS: CH 5-DF Varian-MAT.

Die Radikalionen wurden nach Standardverfahren²²⁾ durch Reduktion mit Kalium in gereinigtem 1,2-Dimethoxyethan (DME) erzeugt, die Probengefäße wurden nach sorgfältigem Entgasen des Lösungsmittels durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen an einem Hochvakuumpumpstand abgeschmolzen. Die Phenalenyle wurden durch kurzzeitiges Erhitzen von Lösungen der Phenalene in Toluol oder Mineralöl (Shell Ondina) in Gegenwart von Luftsauerstoff erhalten. Anschließend wurden die Lösungen wie beschrieben entgast.

Das literaturbekannte *1-Cyclopropylphenalen* (**1a**)¹²⁾ wurde nach dem im folgenden für **2a** beschriebenen Verfahren dargestellt.

1-Cyclohexylphenalen (**2a**): Zu einer Grignardlösung aus 24.5 g (150 mmol) Bromcyclohexan und 3.6 g (150 mmol) Magnesium in wasserfreiem Ether wurde bei Raumtemp. unter Röhren eine Lösung von 5.4 g (30 mmol) 1-Phenalonen in wasserfreiem Benzol/Ether (1:1) getropft. Nach beendeter Zugabe des Ketons wurde noch einige Zeit gerührt, dann mit Eis/Salzsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet (K₂CO₃). Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein rotbraunes Öl, das sofort säulenchromatographisch gereinigt wurde (SiO₂/Ben-

zol). Ausb. 1.3 g (17%), bräunliches Öl. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folgt, daß es sich um ein Tautomerengemisch handelt^{6,12)}. — MS: $m/e = 248$ (M^+).



9-Cyclopropylanthracen (3)¹²⁾ und **9-Cyclohexylanthracen (4)²³⁾** wurden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Anthron mit der entsprechenden Cycloalkyl-Grignardverbindung hergestellt. Nach anschließender Hydrolyse mit verd. Salzsäure wurde direkt der Kohlenwasserstoff erhalten. Im Falle von **4** entstand ein Gemisch aus 95% Cyclohexylanthracen und 5% Anthracen, das säulen- und dickschichtchromatographisch getrennt wurde (SiO_2 ; Hexan/ CHCl_3). — Interessanterweise folgt aus einer Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, daß in den Neutralverbindungen ähnliche Konformationen vorliegen wie in den Radikalionen. $^1\text{H-NMR}$ (**3**, CDCl_3): $\delta = 8.56$ (m, 2H, 1- und 8-H; Tieffeldverschiebung durch magnetische Anisotropie des Cyclopropanringes); 8.17 (s, 1H, 10-H); 7.80 (m, 2H, 4- und 5-H); 7.30 (m, 4H, 2-, 3-, 6- und 7-H); 2.37 (m, 1H, Cyclopropyl- β -H); 1.34 (m, 2H, Cyclopropyl- γ -H); 0.72 (m, 2H, Cyclopropyl- γ -H). — $^1\text{H-NMR}$ (**4**, CDCl_3): $\delta = 8.14$ (s, 1H, 10-H); 7.82 (m, 4H, 1-, 4-, 5- und 8-H); 7.29 (m, 4H, 2-, 3-, 6- und 7-H); 4.01 (m, 1H, Cyclohexyl- β -H); 2.44 (m, 2H); 1.88 (m, 4H); 1.47 (m, 4H).

- ¹⁾ A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 (1960).
- ²⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. **49**, 4725 (1968).
- ³⁾ R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, H. Kurreck und U. Mennenga, Tetrahedron **29**, 363 (1973); R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga und K. Roth, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4278 (1977).
- ⁴⁾ K. Grein, B. Kirste und H. Kurreck, Chem. Ber. **114**, 254 (1981).
- ⁵⁾ F. W. King, Chem. Rev. **76**, 157 (1976).
- ⁶⁾ W. Broser, H. Kurreck, S. Oestreich-Janzen, G. Schlömp, H.-J. Fey und B. Kirste, Tetrahedron **35**, 1159 (1979).
- ⁷⁾ H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, Angew. Chem. **96**, 171 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 173 (1984).
- ⁸⁾ K. Möbius und R. Biehl, Multiple Electron Resonance Spectroscopy, S. 475, herausgegeben von M. M. Dorio und J. H. Freed, Plenum Press, New York 1979.
- ⁹⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.
- ¹⁰⁾ Programme 136 und 223 des Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Indiana University, Bloomington, Ind., USA; modifizierte Version von W. Broser.
- ¹¹⁾ H. C. Heller und H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **32**, 1535 (1960).
- ¹²⁾ N. L. Bauld, J. D. McDermed, C. E. Hudson, Y. S. Rim, J. Zoeller jr., R. D. Gordon und J. S. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6666 (1969).
- ¹³⁾ S. H. Glarum und J. H. Marshall, J. Chem. Phys. **44**, 2884 (1966); K. Möbius, H. Haustein und M. Plato, Z. Naturforsch., Teil A **23**, 1626 (1968).
- ¹⁴⁾ J. R. Bolton, A. Carrington und A. D. McLachlan, Mol. Phys. **5**, 31 (1962).
- ¹⁵⁾ D. Bachmann, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **43**, 198 (1964).
- ¹⁶⁾ G. A. Russell, J. J. McDonnell, R. P. Whittle, R. S. Givens und R. G. Keske, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1452 (1971).
- ¹⁷⁾ Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor und Th. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 568 (1971).
- ¹⁸⁾ C. Morat und A. Rassat, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 893.
- ¹⁹⁾ D. Griller, E. C. Horswill und K. U. Ingold, Mol. Phys. **27**, 1117 (1974).
- ²⁰⁾ T. Kawamura, M. Matsunaga und T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. **100**, 92 (1978).
- ²¹⁾ M. L. Kemball, J. C. Walton und K. U. Ingold, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1982**, 1017.
- ²²⁾ D. E. Paul, D. Lipkin und S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. **78**, 116 (1956).
- ²³⁾ A. Willemart, Bull. Soc. Chim. Fr. **1939**, 204; F. van de Griendt und H. Cervontain, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1980**, 19.