^{13}C —NMR-Spektren und Bindungsverhältnisse von Ketenen

^{13}C —NMR-Spectra and Bonding Situation of Ketenes

JOACHIM FIRL und WOLFGANG RUNGE

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **29b**, 393–398 [1974]; eingegangen am 12. November 1973)

Ketenes, ^{13}C Spectra, Bonding situation

^{13}C -NMR spectra of alkyl- and arylsubstituted ketenes are reported¹. The terminal carbon atom resonances are found at extreme highfield positions ranging from 2.5 ppm to about 50 ppm. They are the most shielded sp^2 -carbon-atoms observed until now. The central carbon atom resonances appear from about 190 ppm to 206 ppm. From comparisons of the chemical shifts of the ketene carbon atoms with that of analogously substituted allenes and olefines conclusions concerning the bonding situation in ketenes are drawn.

Ketene haben in den letzten Jahren wegen ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten gegenüber nukleophilen und elektrophilen Reagentien breites Interesse in der Chemie gefunden. Speziell im Hinblick auf die WOODWARD-HOFFMANN-Regeln² über Cycloadditionen fanden die mechanistischen Details der Additionen der Ketene an Olefine³ und Allene⁴ besondere Beachtung.

Eine Reihe experimenteller⁵ und theoretischer Untersuchungen⁶ am Keten selbst haben einerseits weitgehende Ähnlichkeit der π -Bindungsverhältnisse in Keten und dem isoelektronischen Diazomethan, andererseits⁷ charakteristische Unterschiede zwischen Keten und Allen dokumentiert. Der Ähnlichkeit zwischen Keten und Diazomethan steht allerdings ein weitgehend verschiedenes reaktives Verhalten gegenüber.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist in besonderem Maße geeignet, über die Bindungsverhältnisse eines Atoms zu seiner Umgebung Auskunft zu geben, da sowohl die chemische Verschiebung δ_{C} als auch die Spin-Spin-Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ direkten Bezug zur Bindungssituation, der Elektronendichteverteilung sowie der Hybridisierung des betreffenden C-Atoms haben⁸. Es hat sich in vielen Fällen gezeigt, daß die magnetische Abschirmung eines bestimmten Kohlenstoffatoms nur von der nächsten Umgebung abhängt⁹. Der Vergleich der Signal-

lagen entsprechender Kohlenstoffatome in Kumulen und auch anderen Molekülen vergleichbarer Nachbarschaftstopologie sollte daher Relativaussagen über die Bindungsverhältnisse der Atome des Kumulengerüsts liefern. Aus diesem Grunde haben wir mit einer vergleichenden ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung von Kumulen begonnen¹. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Ketenen und versucht aus Substituenteneffekten auf die chemische Verschiebung in Ketenen und dem Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Daten analog substituierter Allene und Olefine Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in Ketenen zu erhalten.

Ergebnisse

In Tab. I sind die chemischen Verschiebungen δ_{C} der Ketene 1–7 sowie die Spin-Spin-Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ von Keten zusammengestellt.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der ^{13}C -Spektren von Ketenen ist die extreme Hochfeldposition der Resonanz des terminalen C-Atoms. Der charakteristische Bereich wird bei hohem Feld mit 2,5 ppm vom Keten selbst abgesteckt^{1b,10}.

Das andere Extrem scheint in etwa durch das Diphenylketen¹⁰ mit 47,0 ppm gegeben zu sein. Die Signale des terminalen C-Atoms in Ketenen liegen damit weit außerhalb des Bereichs, der bisher für sp^2 -C-Atome, die nur an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden sind, als charakteristisch angesehen wurde. Relativ zu analog substituierten Olefinen⁸ wird eine Verschiebungsdifferenz von 100–120 ppm gefunden. Selbst relativ zu analog substituierten

Sonderdruckanforderungen an Univ.-Doz. Dr. J. FIRL, Organisch-Chemisches Laboratorium d. T. U., D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

Tab. I. Chemische Verschiebung δ_{C} (ppm)* von Ketenen $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{O}$ sowie die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ (Hz) von Keten.

	R^1	R^2	C^1	C^2	$\text{CH}_3-\text{C}^1=$	CH_3-	$-\text{CH}_2-\text{C}^1=$	$J(^{13}\text{C}-\text{H})$
1	H	H	2,5	194,0	—	—	—	171,5
2	CH_3	H	10,9	200,0	3,8	—	—	
3	C_2H_5	H	18,6	200,0	—	16,2	13,7	
4	C_2H_5	CH_3	26,9	206,1	10,1	12,9	20,3	
5	C_6H_5	CH_3	33,8	205,6	8,4	—	—	
6	C_6H_5	C_2H_5	42,1	205,6	—	12,9	17,2	
7	C_6H_5	C_6H_5	47,0	201,3	—	—	—	

* Aus ^1H -breitbandentkoppelten Spektren bezogen auf TMS als interner Standard, Solvens CDCl_3 .

Allenen beträgt die Verschiebungsdifferenz mehr als 70 ppm^{8,11}.

Das terminale C-Atom in Ketenen ist damit das abgeschirmteste sp^2 -C-Atom, das bisher in den ^{13}C -Spektren organischer Verbindungen beobachtet wurde. Ähnliche Verhältnisse wurden bisher nur in Diazoalkanen festgestellt¹⁰. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist insofern besonders geeignet, Ketene zu identifizieren, speziell dann, wenn man die Resonanz des zentralen C-Atoms (C^2) hinzunimmt.

Im Gegensatz zum terminalen C-Atom liegt die Resonanz des mittleren Kohlenstoffatoms (C^2) auf der Tieffeldseite des gesamten ^{13}C -NMR-Spektrums. Der charakteristische Bereich umfaßt etwa 12 ppm, und erstreckt sich von 194,0 ppm, dem Wert für Keten, bis hin zum Äthylmethylketen mit 206,1 ppm. Die Resonanz des zentralen C-Atoms in Ketenen liegt damit nur wenig bei tieferem Feld als im Kohlenmonoxid ($\delta_{\text{C}} = 181 \text{ ppm}^8$) und Metallcarbonylen⁸ wie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($\delta_{\text{C}} = 191,6 \text{ ppm}^8$). Das zentrale C-Atom ist dagegen stärker abgeschirmt

als in analog substituierten Allenen^{8,11}. Relativ zu anderen Heterokumulenen wie CO_2 ($\delta_{\text{C}} = 124,2 \text{ ppm}^8$) oder Methylisocyanat ($\delta_{\text{C}} = 121,5 \text{ ppm}^8$), bei denen die CO-Gruppe ebenfalls Bestandteil des kumulierten Systems ist, erscheint das zentrale C-Atom als kräftig paramagnetisch verschoben.

Während sich in der geringen Variationsbreite der Resonanz des mittleren Kohlenstoffatoms eine relative Unempfindlichkeit bei Substitution dokumentiert, wird die Resonanzlage des terminalen C-Atoms charakteristisch von den Substituenten bestimmt. Das terminale C-Atom in Ketenen wird durch Alkylgruppen als Folge des bekannten α - bzw. β -Effekts entschirmt. Die entschirmende Wirkung von Alkylgruppen ist dabei qualitativ und quantitativ die gleiche wie in Allenen und Olefinen. Dies geht aus der linearen Korrelation der chemischen Verschiebungen von C^1 in Ketenen und terminal analog substituierten Allenen^{11c} bzw. Olefinen⁸ (vgl. Abb. 1 bzw. 2) hervor, deren Steigung kaum von 1 abweicht (Abb. 1: 0,95; Abb. 2: 1,02).

Abb. 1. Aufzeichnung von $\delta_{\text{C}1}$ in Alkylketenen gegen $\delta_{\text{C}1}$ von analog substituierten Allenen.

Abb. 2. Aufzeichnung von $\delta_{\text{C}1}$ in Alkylketenen gegen $\delta_{\text{C}1}$ in analog substituierten Olefinen.

Sehr unterschiedliche Einflüsse auf die Verschiebung des terminalen C-Atoms werden dagegen in den drei verglichenen Verbindungsklassen für Sub-

stituenten wie den Phenylkern gefunden, die mesomer mit dem Nachbar- π -System wechselwirken können.

Tab. II. Vergleich des α -Effekts $\Delta\delta$ eines Phenylkerns für C¹ in den Ketenen und die entsprechenden C-Atome in analog substituierten Allenen (a) und Alkenen (b).

	R ¹	R ²	$\delta_C(R^1R^2C^1=C=O)$	$\delta_C(R^1R^2C^1=C=C(C_2H_5)-COOCH_3)$	$\delta_C(R^1R^2C^1=CH_2)$
			$\Delta\delta$	$\Delta\delta_a$	$\Delta\delta_b$
2, a, b	CH ₃	H	10,9 -22,9	90,3 -13,5	133,8 -8,4
5, a, b	CH ₃	C ₆ H ₅	33,8	103,8	142,2
3, a, b	C ₂ H ₅	H	18,6 -23,5	97,2 -15,2	140,2 -8,9
6, a, b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	42,1	112,4	149,1

Wie aus den Verschiebungsunterschieden $\Delta\delta$ zwischen den Alkyl- und den Phenylalkylketenen **2** und **5** bzw. **3** und **6** hervorgeht (vgl. Tab. II), ist mit Substitution eines Protons durch den Phenylkern eine unerwartete starke paramagnetische Verschiebung der C¹-Resonanz von ca. 23 ppm verbunden. Der α -Effekt des Phenylkerns in den Allenanalogen (**2a**, **5a** bzw. **3a**, **6a**) und erst recht in den Olefinanalogen (**2b**, **5b** bzw. **3b**, **6b**) fällt weit geringer aus (vgl. $\Delta\delta_a$ und $\Delta\delta_b$ in Tab. II).

Es ist bekannt¹², daß die chemische Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum u.a. empfindlich von der π -Elektronendichte am betrachteten C-Atom abhängen kann. Der exaltierte α -Effekt des Phenylkerns in Ketenen spricht daher für einen beträchtlichen π -Ladungstransfer von allem vom terminalen C-Atom in den Phenylkern. Dieser Ladungstransfer wird durch die ausgeprägte Hochfeldverschiebung insbesondere des ortho- und para-C-Atoms im Phenylkern bestätigt. Das Signal des para-C-Atoms wird in **5** und **6** relativ zu Benzol 4,3 ppm diamagnetisch verschoben (vgl. Tab. III). Der Ketenylrest gehört damit zu den Elektronendonorguppen. Aus dem bekannten Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung der *p*-C-Atome in monosubstituierten Benzolderivaten¹³ und den $\sigma^\oplus$ -Konstanten läßt sich die $\sigma^\oplus$ -Konstante des Ketenylrestes aus dem Wert von δ_{CP} von **5** zu $\sigma^\oplus_{CH=C=O} = -0,4$ abschätzen und mit anderen Substituenten vergleichen. Der Ketenylrest gehört danach zu den starken π -Donorgruppen, vergleichbar in etwa mit dem Phenoxyrest¹⁴.

Die Resonanzlage des zentralen C-Atoms (C²) hängt weniger stark von den Substituenten am

Tab. III. Verschiebung δ_C (ppm) der C-Atome des Phenylkerns in den Arylketenen (**5**) und (**6**) sowie der Allenanalogen (**5a**) und (**6a**) und α -Methylstyrol (**5b**).

	CR	C °	Cm	Cp
5	133,4	123,7	129,0	124,2
5a	135,6	126,0	128,6	127,5
5b	141,5	125,6	128,3	127,5
6	133,0	124,0	129,1	124,0
6a	135,5	126,3	128,6	127,4

terminalen C-Atom ab. Alkylgruppen (vgl. **1**, **2**, **3** in Tab. IV) entschirmen das zentrale C-Atom in Ketenen. Der Beitrag einer Methylgruppe beträgt dabei 6,0 ppm. Für eine Äthylgruppe wird der gleiche Wert gefunden, d.h. γ -ständige C-Atome beeinflussen die chemische Verschiebung des zentralen C-Atoms in Ketenen nicht. Wie für das terminale C-Atom sind die substituenteninduzierten Verschiebungsunterschiede additiv, denn die Substitution eines Protons gegen eine Methylgruppe oder eine Äthylgruppe führt – unabhängig davon, ob die Alkylreste als erster oder als zusätzlicher Substituent eingeführt werden – zur gleichen Tieffeldverschiebung.

Dabei ist im Zusammenhang mit der Frage, welche Faktoren die magnetische Abschirmung von Kohlenstoff bestimmen, interessant, daß sowohl in den analog substituierten Allenen (**1a**, **2a**, **3a**, **4a**) und noch mehr bei den Olefinanalogen (**1b**, **2b**, **3b** und **4b**) im Gegensatz zu den Ketenen in der Sequenz **1** $\rightarrow$ **2** $\rightarrow$ **3** $\rightarrow$ **4** zunehmende Abschirmung für C² gefunden wird (vgl. Tab. IV).

Tab. IV. Vergleich des Substituenteneinflusses auf die chemische Verschiebung von C^2 in Ketenen (1–6), analog substituierten Allenen (1a–6a) und Olefinen (1b–6b).

			$\delta_{\text{C}}(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{O})$	$\delta_{\text{C}}(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{(C}_2\text{H}_5\text{)COOCH}_3\text{)}$	$\delta_{\text{C}}(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}^2\text{H}_2)$
1, a, b	H	H	194,0	213,8	122,8
2, a, b	CH_3	H	200,0	210,5	115,4
3, a, b	C_2H_5	H	200,0	209,6	112,8
4, a, b	C_2H_5	CH_3	206,1	206,6	107,7
5, a, b	C_6H_5	CH_3	205,6	210,8	111,5
6, a, b	C_6H_5	C_2H_5	205,6	210,5	110,0

Diskussion

Theorien der chemischen Verschiebung sagen voraus, daß die magnetische Abschirmung u. a. mit steigender Elektronendichte zunimmt¹². Empirische Relationen zwischen Elektronendichte und ^{13}C -chemischer Verschiebung geben einen Wert zwischen 150–200 ppm pro π -Elektron bzw. Ladungseinheit der Gesamtelektronendichte an⁸. Die wesentlich stärkere Abschirmung der terminalen C-Atome in Ketenen im Vergleich zu denen analog substituierter Allene und Olefine zeigt daher qualitativ wesentlich höhere Elektronendichte am terminalen C-Atom von Ketenen als in den Vergleichsverbindungen an. Im Einklang mit dieser Interpretation steht der Befund, daß Substituenten wie der Phenylkern, welche mesomer die π -Überschußelektronendichte delokalisieren können, bei Ketenen das Signal des terminalen C-Atoms stärker entschirmen als bei Allenen und Olefinen. Darüberhinaus zeigt dieser Effekt, daß die Überschußladung am C^1 im wesentlichen auf erhöhte π -Dichte zurückgeht.

Die sehr ähnlichen Abschirmungsverhältnisse am zentralen sp-hybridisierten C-Atom in Ketenen sowie Kohlenmonoxid und Metallcarbonylen deuten

andererseits auf ähnliche Bindungsverhältnisse an diesem C-Atom hin.

Die ^{13}C -Daten der Ketene zeigen somit deutlich, daß die π -Bindungsverhältnisse in Ketenen durch die „unpolare“ Grenzform II nicht zureichend beschrieben werden. Auch die Grenzform I, welche die Vinylkationähnlichkeit der Ketene betont, bietet keine Erklärung für die extreme Abschirmung von C^1 . Man muß vielmehr annehmen, daß die Grenzform III mit einer negativen Ladung am terminalen C-Atom maßgeblich zur Beschreibung der π -Bindungsverhältnisse des Grundzustandes von Ketenen beiträgt (Abb. 3). Diese Interpretation der ^{13}C -chemischen Verschiebung bezüglich der Bedeutung der Valenzstrukturen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Ketenen erhält besonderes Gewicht, wenn die ^{13}C -NMR-Daten der Ketene mit denen von Diazoalkanen^{1c} verglichen werden, bei denen vor allem die analoge Grenzform III (Abb. 3) die π -Grundzustandselektronenverhältnisse beschreibt^{5d}. Man findet die Resonanz des Diazomethylenkohlenstoffs bei ähnlich hohem Feld wie die von C^1 in Ketenen. Außerdem besitzt die Verschiebung des Diazomethylenkohlenstoffs fast identische Substituentenabhängigkeit auch für mesomere Substituenten^{1c}.

Abb. 3.

Die σ -Bindungsverhältnisse in Ketenen am terminalen Kohlenstoffatom scheinen mit denen in Allenen vergleichbar zu sein. Dies kommt einmal in ähnlichen Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Keten (Tab. I) und Allen ($J_{(^{13}\text{C}-\text{H})} = 168 \text{ Hz}$) zum Ausdruck, zum anderen zeigen der α - und β -Effekt

der σ -induktiven Alkylgruppen auf das terminale C-Atom, daß das Ketensystem analog wie das Allensystem durch solche Gruppen beeinflussen wird. Diese Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren der Ketene bezüglich der σ - und π -Bindungsverhältnisse ist in qualitativer Übereinstimmung mit

IR-spektroskopischen Untersuchungen^{5d} und MO-Rechnungen^{6c,7a,7b}.

Abb. 4.

Im MO-Bild besitzen Ketene und Diazoalkane zwei orthogonale π -Systeme, von denen eines, mit zwei Elektronen besetzt, über zwei Zentren (CO, NN) delokalisiert ist, während sich das andere über drei Zentren, vom terminalen Heteroatom zum terminalen C-Atom erstreckt (Abb. 4). Letzteres ist mit 4 Elektronen besetzt und dem Allylanion isoelektronisch. Die anomalen Abschirmungsverhältnisse, die für das terminale C-Atom in Ketenen und Diazoalkanen gefunden werden, scheinen mit dieser speziellen Elektronen- und Kernkonfiguration zusammenzuhängen. Es ist naheliegend, ähnlich extreme Abschirmungsverhältnisse bei Verbindungsklassen mit vergleichbaren Bindungsverhältnissen zu erwarten. Ein Beispiel dieser Art sind die kürzlich von ROBERTS *et al.*¹⁵ beschriebenen Nitriloxide.

Um zu klären, ob die anomalen Abschirmungen am terminalen Kohlenstoffatom in Ketenen allein durch die Elektronendichteverhältnisse bedingt sind, haben wir die ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Endkohlenstoffatoms gegen die mit dem CNDO-CI-Verfahren von JAFFÉ und DEL BENE^{7a} berechneten Gesamtelektronendichten von Allen, Diazomethan und Keten aufgetragen. Dabei ergibt sich eine lineare Beziehung (Abb. 5).

Abb. 5. Zusammenhang der chemischen Verschiebung δ_C der End-C-Atome und der Gesamtelektronendichte ρ ^{7a} von Allen, Diazomethan und Keten.

Das bestätigt einerseits die Vorstellung, daß die Elektronendichteverhältnisse maßgeblich die Resonanzlage der terminalen Kohlenstoffatome der verglichenen Verbindungen bestimmen. Andererseits läßt sich jedoch aus der Steigung der Geraden erkennen, daß eine Erhöhung der negativen Ladungsdichte um eine Einheit eine Hochfeldverschiebung von etwa 300 ppm in diesen Kumulen zur Folge hat. Dieser Wert ist fast doppelt so groß wie der allgemein angenommene⁸. Das deutet auf weitere Effekte hin, die die Resonanzlage im Sinne einer Hochfeldverschiebung beeinflussen.

Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen versuchen wir im Augenblick zu klären, welche Faktoren neben der Elektronendichte die Resonanzlage des terminalen C-Atoms in diesen Kumulen bestimmen. Außerdem erhoffen wir uns von den Rechnungen eine Erklärung für die im Gegensatz zu Allen und Olefinen bei Ketenen beobachtete Tieffeldverschiebung des zentralen C-Atoms bei Substitution.

Experimenteller Teil

Die ^1H -breitbandentkoppelten PFT- ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 22,63 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard mit einem Bruker HX-90 Spektrometer gemessen. Die Spektren von 5, 6, 7 wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, die von 1–4 bei -60°C unmittelbar nach der Herstellung der Verbindungen.

Keten (1), Methylketen (2) und Äthylketen (3) wurden durch Bromeliminierung mit aktivem Zink¹⁶ aus handelsüblichen α -Bromacylbromiden bei 50°C dargestellt, durch ein gegenüber der ursprünglichen¹⁷ Methode etwas modifiziertes¹⁸ Verfahren. Dabei wird über NaH getrocknetes und mit sauerstofffreiem Stickstoff gesättigtes 1,2-Dimethoxyäthan als Lösungsmittel verwendet. Das Keten selbst wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen, nach dem es zunächst eine auf 0°C (bzw. auf Raumtemperatur für 3) gehaltene Kühlfalle passiert hat. Das Keten wird dann auf -78°C erwärmt und in trockenem CDCl_3 bei -60°C aufgenommen. Die so gewonnenen Lösungen enthielten stets noch etwas 1,2-Dimethoxyäthan. Äthyl-methylketen (4) wurde durch Pyrolyse¹⁹ der gemischten Anhydride der Äthyl-methyl-malonsäure und der Diphenylelessigsäure gewonnen. Die Darstellung der Phenylketene (5, 6, 7) ist in ²⁰ beschrieben.

Die Verbindungen 4 bis 7 wurden wie in ^{20a} durch ihre IR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Die anderen Ketene (1 bis 3) wurden durch ihre Reaktionsprodukte mit Methanol als Methylester der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure identifiziert.

Die Allenester (1a bis 6a) wurden aus den entsprechenden Säuren mit Diazomethan gewonnen. Die Darstellung der Säuren ist in ^{20,21} beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- 1a „¹³C-NMR-Spektren von Ketenen und Diazoalkanen“, vorgetragen auf der Herbsttagung der DASp, Düsseldorf, Okt. 1973.
- ^b J. FIRL u. W. RUNGE, Angew. Chem. **85**, 671 [1973].
- ^c J. FIRL, W. RUNGE u. W. HARTMANN, Angew. Chem. **86**, 274 [1974].
- ² R. B. WOODWARD u. R. HOFFMANN, Angew. Chem. **81**, 797 [1969].
- ³ R. HUISGEN, L. A. FEILER u. P. OTTO, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4485, 4491, 4497.
- ⁴ W. WEYLER, L. R. BYRD, M. C. CASERIO u. H. W. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1027 [1972].
- ^{5a} R. N. DIXON u. G. H. KIRBY, Trans. Faraday Soc. **62**, 1406 [1966].
- ^b W. M. FLYGARE u. V. W. WEISS, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5314 [1965]; J. chem. Physics **45**, 3475 [1966].
- ^c E. L. ALLRED, D. M. GRANT u. W. GOODLETT, J. Amer. chem. Soc. **87**, 673 [1965].
- ^d C. B. MOORE u. G. C. PIMENTEL, J. chem. Physics **38**, 2816 [1963]; *ibid.* **40**, 1529 [1964].
- ^e J. W. RABALAIS, J. M. McDONALD, V. SCHERR u. S. P. MCGLYNN, Chem. Reviews **71**, 73 [1971].
- ^f M.-K. LO, P. D. FOSTER u. W. H. FLYGARE, J. chem. Physics **48**, 948 [1968].
- ^{6a} W. J. ORVILLE-THOMAS u. W. J. JONES, Z. Elektrochem. **64**, 714 [1960].
- ^b J. DEL BENE, J. chem. Physics **51**, 2290 [1969].
- ^c J. H. LETCHER, M. L. UNLAND u. J. R. VAN WAZER, J. chem. Physics **50**, 2185 [1969].
- ^d J. DEL BENE, J. Amer. chem. Soc. **94**, 3714 [1972].
- ^{7a} J. DEL BENE u. M. H. JAFFÉ, J. chem. Physics **50**, 1126 [1969].
- ^b J.-M. ANDRÉ, M. CL. ANDRÉ, E. LEROI u. J. WEYLER, Int. J. Quant. Chem. **3**, 1013 [1969].
- ^c L. J. WEISMANN u. R. E. CHRISTOFFERSON, J. Amer. chem. Soc. **95**, 2074 [1973].
- ⁸ J. B. STOTHERS, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.
- ^{9a} J. MASON, J. chem. Soc. [London] Ser. A, **1971**, 1038.
- ^b J. E. BLOOR u. D. L. BREEN, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6835 [1967].
- ^c J. E. BLOOR u. D. C. BREEN, J. physic. Chem. **72**, 716 [1968].
- ¹⁰ G. A. OLAH u. P. W. WESTERMANN, J. Amer. chem. Soc. **95**, 3766 [1973].
- ^{11a} R. STEUR, J. P. C. M. VAN DONGEN, M. J. A. DE BIE, W. DRENTH, J. W. DE HAAN u. C. J. M. VAN DE VEN, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 3307.
- ^b J. K. CRANDALL u. S. A. SOYKA, J. Amer. chem. Soc. **94**, 5085 [1972].
- ^c W. RUNGE, J. FIRL, G. KRESZE u. E. RUCH, in Vorbereitung.
- ^{12a} M. KARPLUS u. J. A. POPLE, J. chem. Physics **38**, 2803 [1963].
- ^b J. A. POPLE, Molecular Physics **7**, 301 [1964].
- ¹³ E. C. LEVY u. G. L. NELSON, Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York 1972.
- ¹⁴ H. C. BROWN u. G. GOLDMANN, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1650 [1962].
- ¹⁵ M. CHRISTL, J. P. WARE, B. C. HAWKINS u. J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **95**, 1392 [1973].
- ¹⁶ W. T. BRADY, Synthesis **1971**, 415.
- ^{17a} H. STAUDINGER u. H. W. KLEVER, Chem. Ber. **41**, 906 [1908].
- ^b H. STAUDINGER u. J. KUBINSKY, Chem. Ber. **42**, 4213 [1909].
- ^c H. STAUDINGER, Chem. Ber. **44**, 533 [1911].
- ¹⁸ E. B. REID u. S. J. GROSZOS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1655 [1953].
- ¹⁹ H. STAUDINGER, H. SCHNEIDER, P. SCHOTZ u. P. M. STRONG, Helv. chim. Acta **6**, 291 [1925].
- ^{20a} W. RUNGE, Diss. FU-Berlin 1971.
- ^b G. KRESZE, W. RUNGE u. E. RUCH, Liebigs Ann. Chem. **756**, 112 [1972].
- ²¹ W. RUNGE, G. KRESZE, J. WINKLER u. E. RUCH, in Vorbereitung.