

- [6] *M. Bodanszky & L. E. Conklin*, Chem. Commun. 1967, 773; *N. Izymia & M. Muraoka*, J. Amer. chem. Soc. 91, 2391 (1969).
- [7] *P. Sieber, B. Riniker, M. Brugger, B. Kamber & W. Rittel*, Helv. 53, 2135 (1970).
- [8] *E. Gil-Av*, Tetrahedron Letters 1967, 3345; *E. Bayer, E. Gil-Av, W. A. König, S. Naparshin, J. Oro & W. Parr*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1738 (1970).
- [9] *J. M. Manning & S. Moore*, J. biol. Chemistry 243, 5591 (1968).
- [10] *B. Weinstein & A. E. Pritchard*, J. chem. Soc. (Perkin I) 1972, 1015.
- [11] *R. G. Denkewalter, H. Schwam, R. G. Strachan, T. E. Beesley, D. F. Veber, E. F. Schoenewaldt, H. Barkemayer, W. J. Paleveda Jr., T. A. Jacob & R. Hirschmann*, J. Amer. chem. Soc. 88, 3163 (1966).
- [12] *R. J. DeLange & E. L. Smith*, in: 'The Enzymes', ed. *L. Boyer*, Acad. Press, New York (1971), p. 82.
- [13] *I. Schechter & A. Berger*, Biochemistry 5, 3371 (1966).
- [14] *I. Schechter & A. Berger*, Biochemistry 5, 3362 (1966).
- [15] *D. H. Spackman, W. H. Stein & S. Moore*, Anal. Chem. 30, 1190 (1958).
- [16] *W. König & R. Geiger*, Chem. Ber. 103, 788 (1970).
- [17] *W. König & R. Geiger*, Chem. Ber. 103, 2024 (1970).
- [18] *G. W. Anderson, J. E. Zimmermann & F. M. Callahan*, J. Amer. chem. Soc. 86, 1839 (1964).
- [19] *R. Geiger, G. Jaeger, W. König & A. Volk*, Z. Naturforsch. 24b, 999 (1969).
- [20] *M. Goodman & C. Glazer*, in: 'Peptides: Chemistry and Biochemistry', ed. *B. Weinstein*, Marcel Dekker, New York (1970), p. 267.
- [21] *A. W. Williams & G. T. Young*, J. chem. Soc. (Perkin I) 1972, 1194.
- [22] *B. F. Erlanger & E. Brand*, J. Amer. chem. Soc. 73, 3508 (1951).
- [23] *W. H. Stein, S. Moore & M. Bergmann*, J. biol. Chemistry 154, 191 (1944).
- [24] *S.-C. Fu, S. M. Birnbaum & J. P. Greenstein*, J. Amer. chem. Soc. 76, 6054 (1954).
- [25] *E. Nicolaidis, H. DeWald, R. Westland, M. Lipnik & J. Postler*, J. med. Chemistry 11, 74 (1968).
- [26] *H. Benderly*, Thesis (1972), Feinberg Graduate School, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.

71. Konfigurationen und Konformationen von zwei 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dionen¹⁾

von **Jürg E. Heller²⁾** und **André S. Dreiding**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(8. I. 73)

Summary. The two isomeric tetrabromides, α -isomer mp. 198° and β -isomer mp. 226° described in [1], are identified as *cis, cis, trans*-2,4,6,8-tetrabromo-cyclooctane-1,5-dione (**2**) and *cis, trans, cis*-2,4,6,8-tetrabromo-cyclooctane-1,5-dione (**3**) by an analysis of their NMR.-spectra which also allows a derivation of their preferred conformations. Both exist in solution as boat-chair conformers, the geometries of which correlate well with the IR.- and UV.-spectra.

1. Einleitung. – Im Laufe der Synthese von Bishomochinonen aus Cyclooctan-1,5-dion (**1**) [1] isolierten wir zwei stereomere 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dione (das α -Isomer, Smp. 198°, und das β -Isomer, Smp. 226°), deren Eigenschaften und

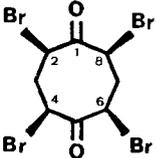
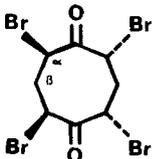
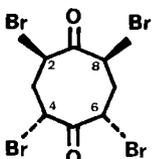
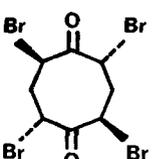
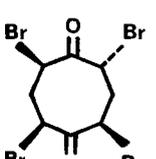
¹⁾ Aus der Dissertation von *Jürg E. Heller*, Universität Zürich, 1973.

²⁾ Stipendiat des Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie (1969/70).

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Analyse der Spektren (NMR., IR. und UV.) der beiden stereomeren 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dione (**2** und **3**). Dass es möglich war, sowohl die Konfigurationen als auch die bevorzugten Konformationen abzuleiten, liegt am hohen Informationsgehalt der NMR.-Spektren mit der relativ grossen Zahl von gut analysierbaren Signalen.

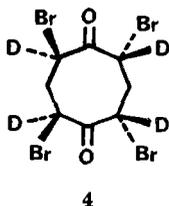
2. Symmetrie bei 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dionen. – Obschon einige Umwandlungswege verschiedener Konformere der stereomeren 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dione wegen der grossen Bromatome relativ hohe Aktivierungsenergien aufweisen könnten, darf man nach Modellbetrachtungen dennoch eine schnelle

Tabelle 1. *Symmetriebedingte Eigenschaften der fünf denkbaren 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dion-Isomere* unter der Annahme einer «Durchschnittskonformation» mit planarem Ringgerüst.

Konfiguration	«Durchschnitts-konformation»	Punktgruppe	Carbonylgruppen sind zueinander	Zahl unterschiedbarer Protonarten	
				α	β
A 2,4- <i>cis</i> 4,6- <i>cis</i> 6,8- <i>cis</i>		C_{2v} achiral	homotop	1	2
B 2,4- <i>cis</i> 4,6- <i>trans</i> 6,8- <i>cis</i>		C_{2h} achiral	enantiotop	1	2
C 2,4- <i>trans</i> 4,6- <i>cis</i> 6,8- <i>trans</i>		C_{2h} achiral	homotop	1	1
D 2,4- <i>trans</i> 4,6- <i>trans</i> 6,8- <i>trans</i>		D_2 chiral	homotop	1	1
E 2,4- <i>cis</i> 4,6- <i>cis</i> 6,8- <i>trans</i>		C_1 chiral	dia-stereotop	4	4

Einstellung des Konformerengleichgewichtes erwarten. Bei einer relativ langsamen Messmethode (z. B. NMR. bei Raumtemperatur) spielen die dynamischen Symmetrien eine Rolle, welche am besten in einer repräsentativen «Durchschnittskonformation» mit planarem Ringgerüst zum Ausdruck kommen. Diese, zusammen mit ihren Symmetrieaspekten und den Zahlen der trotz dynamischem Durchschnitt immer noch unterscheidbaren Protonenarten, sind in Tabelle 1 aufgezeichnet.

3. Vorgehen bei der Beschreibung der Strukturableitung. – In den nächsten Abschnitten werden wir vorerst die NMR.-Spektren von **2** und **3** sowie vom 2,4,6,8-Tetradeuterioderivat **4** auf folgende Art auswerten: Bei **2** folgt zunächst die Kon-



figuration aus dem Fehlen von beobachtbaren Symmetrieelementen und dann die Konformation aus der Grösse der vicinalen Kopplungskonstanten sowie aus NOE-Experimenten. Bei **3** und **4**, bei denen eine ausschliesslich auf Symmetrieargumenten beruhende Ableitung der Konfiguration nicht möglich ist, werden zunächst die Partialkonformationen der beiden durch die Carbonylgruppen verbundenen Ringteile aus den Kopplungen ermittelt. Symmetrieargumente ergeben sodann die relative Lage dieser beiden Ringteile, d. h. die Gesamtkonformation und damit zugleich die Konfiguration von **3** und **4**. Alle drei Verbindungen scheinen ein Wanne-Sessel-Konformer stark zu bevorzugen. Schliesslich werden noch die IR.- und UV.-Spektren anhand der Wanne-Sessel-Konformation interpretiert.

4. *cis, cis, trans*-2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dion (2, α -Isomer). –
 4.1. *NMR.-Spektrum.* Das bei Zimmertemperatur gemessene NMR.-Spektrum des Stereomers **2**, Smp. 198° (bei 60, 100 und 220 MHz, in Deuterioaceton) besteht aus zwei überlagerten, voneinander unabhängigen 4-Spin-Spektren, entsprechend den beiden, durch die Carbonylgruppen verbundenen Ringteilen. Die Analyse, durch Entkopplungsexperimente gesichert und durch eine Berechnung des 220-MHz-Spektrums (vgl. Fig. 1) bestätigt, ergab die folgenden Parameterwerte (die Protonen sind in der Reihenfolge ihrer δ -Werte mit den Symbolen H_a bis H_h bezeichnet):

$\delta(H_a) = 2,76$ ppm	$J(ab) = -11,8$ Hz	$\delta(H_c) = 3,10$ ppm	$J(cd) = -16,1$ Hz
$\delta(H_b) = 2,87$ ppm	$J(af) = 11,7$ Hz	$\delta(H_d) = 3,85$ ppm	$J(ce) = 4,3$ Hz
$\delta(H_f) = 5,43$ ppm	$J(ag) = 11,7$ Hz	$\delta(H_e) = 4,62$ ppm	$J(ch) = 4,5$ Hz
$\delta(H_g) = 5,51$ ppm	$J(bf) = 3,7$ Hz	$\delta(H_h) = 5,69$ ppm	$J(de) = 12,4$ Hz
	$J(bg) = 3,9$ Hz		$J(dh) = 3,4$ Hz

4.2. *Konfiguration.* Entsprechend der Analyse des NMR.-Spektrums hat jedes der acht Protonen von **2** eine von den andern verschiedene magnetische Umgebung. Aus

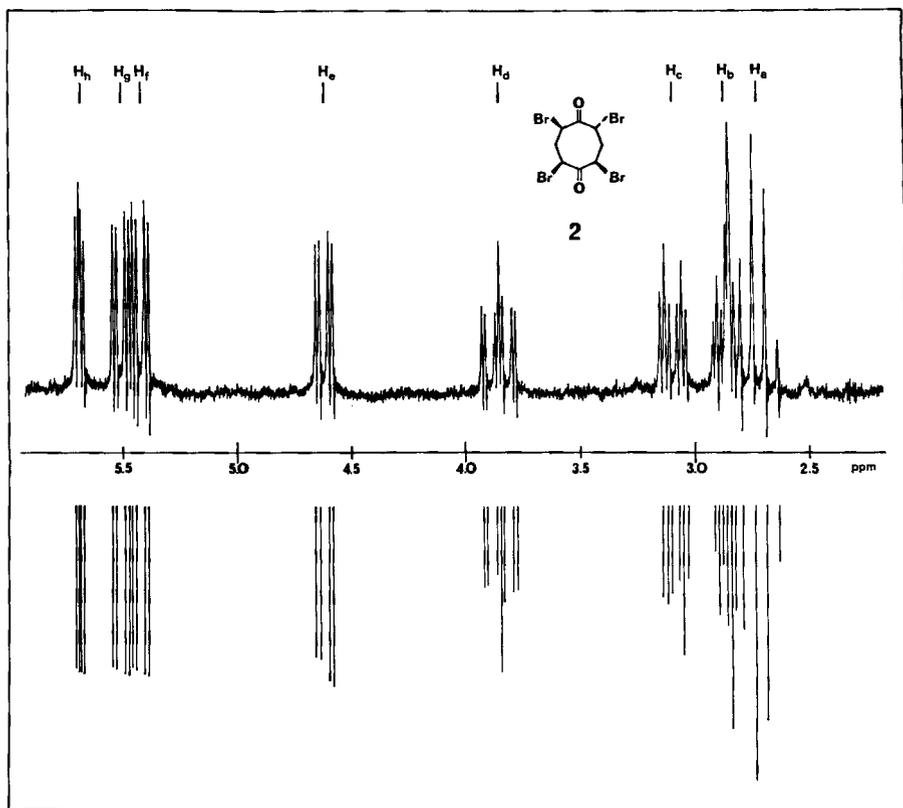


Fig. 1. 220-MHz-NMR.-Spektrum von *cis,cis,trans*-2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dion (**2**).
Experimentelles Spektrum in Deuterioaceton (oben) und berechnetes Spektrum (unten).

Tab. 1 geht hervor, dass allein das *cis,cis,trans*-Isomer **E** in jeder Konformation acht unterscheidbare Protonen besitzt. Bei allen anderen Konfigurationen muss zu jedem allfällig auftretenden asymmetrischen Konformer aus Symmetriegründen ein entsprechend enantiomeres Konformer existieren, wobei mit aller Wahrscheinlichkeit eine rasche gegenseitige Umwandlung zu erwarten ist (siehe oben), so dass zumindest ein Teil der Protonen paarweise äquivalent sein müsste.

Weil das NMR.-Spektrum von **2** mit seinen acht anisochronen Protonensignalen im Bereich von 20 bis 50°⁴⁾ temperaturunabhängig ist, haben wir dem α -Isomeren von 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dion, Smp. 198°, die *cis,cis,trans*-Konfiguration **E** (**2**) zugeordnet.

4.3. *Konformation*. Durch die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten ihrer Signale werden $H_a - H_d$ (2,7–3,9 ppm, $d \times d \times d$) als β -Protonen, $H_e - H_h$ (4,6–5,7 ppm/ $d \times d$) als α -Protonen charakterisiert.

⁴⁾ Bis 50° konnte das NMR.-Spektrum von **2** ohne Zersetzungserscheinungen gemessen werden; über 50° war das Spektrum irreversibel verändert.

(11,7 & 3,7) 5,43		4,62 (12,4 & 4,3)
(-11,8 & 11,7 & 11,7) 2,76		3,10 (-16,1 & 4,5 & 4,3)
(-11,8 & 3,9 & 3,7) 2,87		3,85 (-16,1 & 12,4 & 3,4)
(11,7 & 3,9) 5,51		5,69 (4,5 & 3,4)

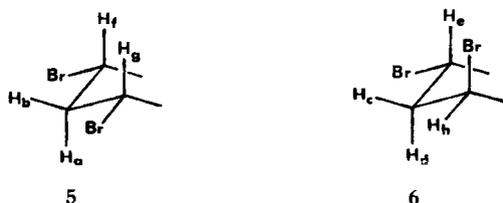
Fig. 2. Interpretation und Zuordnung der NMR.-Signale von **2**.

(Chemische Verschiebungen in ppm; in Klammern: Kopplungskonstanten in Hz). Die Signale von H_f und H_g könnten auch umgekehrt zugeordnet werden. Da sie aber sehr nahe beieinander liegen ($\delta = 5,43$ und $5,51$ ppm), kann man aus ihrer Zuordnung sowieso keine Schlüsse ziehen.

Die in Fig. 2 zusammengefassten Nachbarschaftsverhältnisse gehen aus dem Kopplungsverhalten der Protonen hervor:

Die grosse Kopplung bei H_c und H_d (-16 Hz), deren Betrag als einziger 13 Hz übersteigt, sichert ihre geminale Lage. Damit folgt auch die geminale Lage der beiden anderen β -Protonen H_a und H_b . Durch Entkopplungsexperimente konnte die vicinale Nachbarschaft von H_e und H_h zu H_c und H_d bewiesen werden. Die Protonen H_f und H_g müssen sich somit auf der anderen Ringseite, also links und rechts von H_a und H_b befinden. Ein Entkopplungsexperiment sichert zudem die vicinale Lage von H_f und H_g zu H_a . Die gute Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Spektrum gibt eine zusätzliche Bestätigung für den aus den Spektren abgeleiteten Parametersatz.

Die grossen vicinalen Kopplungen des Methylenprotons H_a mit den vicinalen Methinprotonen H_f und H_g (je 11,7 Hz) sind typisch für eine antiperiplanare Anordnung der Kopplungspartner, die kleinen vicinalen Kopplungen von H_b mit H_f und H_g (3,7 bzw. 3,9 Hz) jedoch für eine synclinale Lage. Dies deutet darauf hin, dass der Ringteil $CBrH_f-CH_aH_b-CBrH_g$ die Partialkonformation **5** besitzt, ähnlich wie sie in der Sessel- oder Wannenkonformation des Cyclohexanrings auftritt. Die vicinalen Kopplungen von H_c mit H_e und H_h (4,3 bzw. 3,4 Hz) sowie von H_d mit H_e und H_h (12,4 bzw. 4,5 Hz) lassen aus analogen Überlegungen für den Ringteil $CBrH_e-CH_cH_d-CBrH_h$ die Partialkonformation **6** vermuten.



Modellbetrachtungen zeigen, dass die beiden Ringteile **5** und **6** auf drei verschiedene Arten (**7-9**) zu einem Cyclooctanring vereinigt werden können (H_f und H_g sind ja praktisch ununterscheidbar, siehe oben).

Die grosse Verschiebungsdifferenz zwischen H_a und H_d ($\Delta\delta = 1,1$ ppm) spricht gegen die Sessel-Sessel-Konformation **7**, in der sich diese beiden Protonen in ähnlicher Umgebung befinden würden. Von den beiden Wanne-Sessel-Konformationen

Signalgruppen bei höherem Feld (2,5–3,6 ppm) entsprechend den vier β -(Methylen-) Protonen. Die Zuordnung der Signale ist in Fig. 3 zusammengefasst (die Protonen

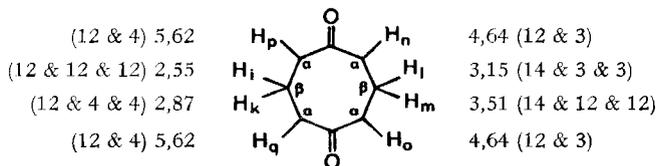


Fig. 3. Zuordnung der NMR.-Signale von **3** bei -90° (Chemische Verschiebungen in ppm; in Klammern: Kopplungskonstanten in Hz).

sind in der Reihenfolge ihrer δ -Werte mit den Symbolen H_i bis H_q) bezeichnet) und stützt sich auf das Kopplungsverhalten der Protonen in **3** und **4**:

Das Spektrum der Tetradeuterio-Verbindung **4** bei -90° zeigt zwei unabhängige AB -Systeme ($\delta = 2,55/2,87$ und $3,15/3,51$ ppm) entsprechend vier nicht äquivalenten β -Protonen. Aus der Grösse der Kopplungskonstanten (14 bzw. 12 Hz) sowie aus den relativen Intensitäten der Signallinien geht hervor, dass H_i zu H_k und H_l zu H_m geminal sind. Diese Signale sind selbstverständlich auch im Spektrum der undeutierten Verbindung **3** sichtbar, werden dort aber durch die Kopplungen mit den Methinprotonen H_n bis H_q weiter aufgespalten. Doppelresonanzexperimente an **3** beweisen die vicinale Lage von H_p und H_q zu H_i und H_k bzw. von H_n und H_o zu H_l und H_m .

5.2. NMR.-Spektren von **3** und **4** im raschen Austauschbereich⁶). Im raschen Austauschbereich (von -10 bis 100°) sind alle vier α -Protonen H_n bis H_q von **3** isochron. Von den vier β -Protonen ist H_i mit H_m sowie H_k mit H_l isochron. Die beiden durch die Carbonylgruppen verbundenen Ringteile sind einander äquivalent geworden, so dass das NMR.-Spektrum von **3** als ABX_2 -System erscheint. Die chemischen Verschiebungen der beiden Methylenprotonarten sind so ähnlich ($\Delta\delta = 0,04$ ppm), dass die geminale AB -Kopplung bei 60 MHz nicht mehr beobachtet werden kann. Die bei 100 und 220 MHz gemessenen Spektren sind wesentlich komplizierter. Ein mit dem folgenden, durch dreifaches Iterieren erhaltenen Parametersatz berechnetes Spektrum (220 MHz) stimmt mit dem gemessenen Spektrum gut überein (vgl. Fig. 4).

$$\begin{array}{ll}
 \delta(H_k) = \delta(H_l) = 2,96 \text{ ppm} & J(ik) = J(lm) = -12,9 \text{ Hz} \\
 \delta(H_i) = \delta(H_m) = 3,00 \text{ ppm} & J(ip) = J(mn) = 12,3 \text{ Hz} \\
 \delta(H_p) = \delta(H_n) = 5,02 \text{ ppm} & J(iq) = J(mo) = 12,3 \text{ Hz} \\
 \delta(H_q) = \delta(H_o) = 5,02 \text{ ppm} & J(kp) = J(ln) = 4,0 \text{ Hz} \\
 & J(kq) = J(lo) = 4,0 \text{ Hz}
 \end{array}$$

Diese Parameter entsprechen erwartungsgemäss ungefähr den Mittelwerten der beobachteten Parameter bei -90° .

Das 100-MHz-NMR.-Spektrum von **4** bei Temperaturen über -10° zeigt ein breites Singulett bei 2,98 ppm für die vier β -Protonen. Auch hier ist die geminale AB -Kopplung wegen der fast gleichen chemischen Verschiebung der beiden Methylenprotonenarten nicht sichtbar.

5.3. Konformation und Konfiguration. Nach Tab. 1 sind nur zwei Isomere, das *cis,cis,cis*- (**A**) und das *cis,trans,cis*-Isomer (**B**) mit der Beobachtung im Einklang, dass bei rascher Einstellung des Konformergleichgewichtes nur eine Art von α -Pro-

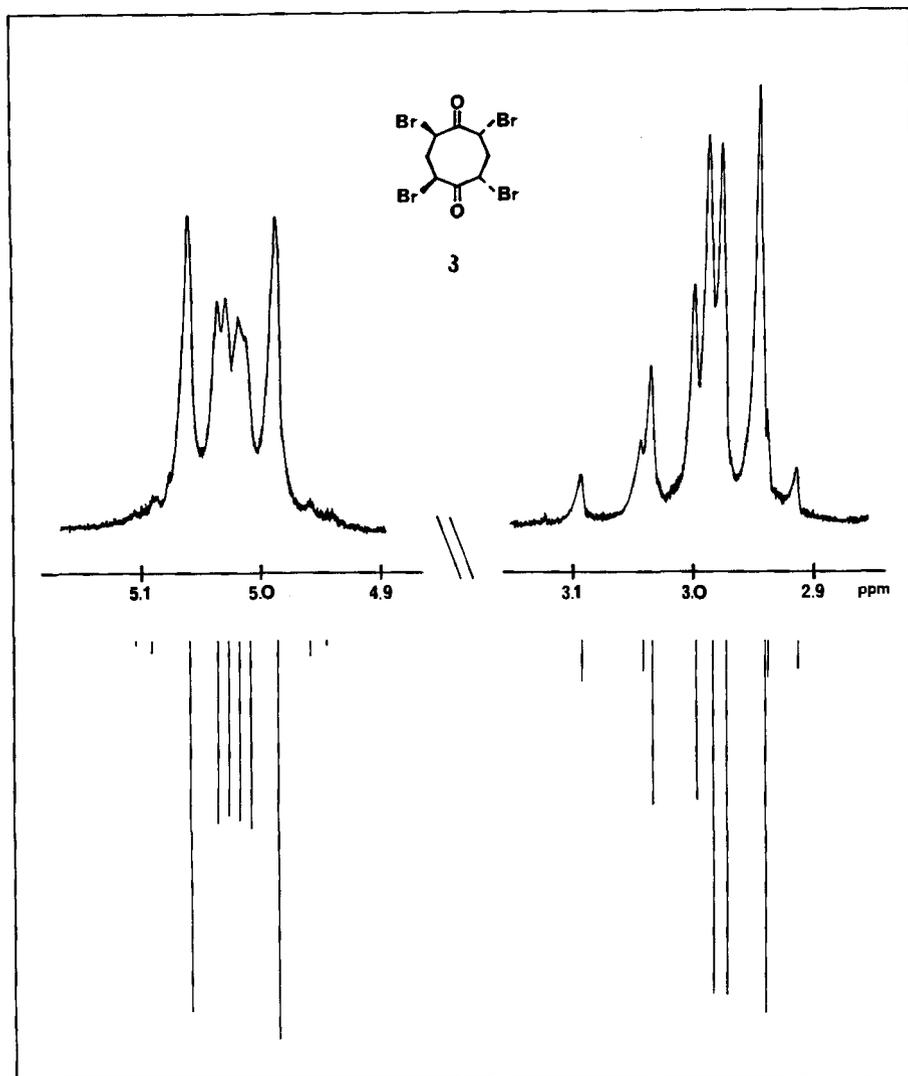
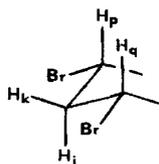


Fig. 4. 220-MHz-NMR.-Spektrum von *cis,trans,cis*-2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dion (**3**). Experimentelles Spektrum in Deuterioaceton bei Raumtemperatur (oben) und berechnetes Spektrum (unten).

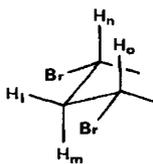
tonen, dafür aber zwei Arten von β -Protonen unterschieden werden können, wobei geminale Methylenprotonen nicht gleichwertig sind. Eine Entscheidung zwischen den Isomeren **A** und **B** ist aufgrund von Symmetriebetrachtungen nicht möglich.

Ein eindeutiges Argument für die Konfiguration von **3** ergibt sich aber aus den Kopplungskonstanten, im langsamen (unter -80°) und im raschen (über -10°) Austauschbereich. Es handelt sich hier eigentlich um eine Ableitung der Konformation, aus der sich dann die Konfiguration ergibt.

Aus den grossen Kopplungskonstanten von zwei der vier Methylenprotonen (H_i bzw. H_m) mit den vicinalen Methinprotonen (H_p und H_q bzw. H_n und H_o) von je 12 Hz sowie aus den kleinen Kopplungskonstanten der anderen beiden Methylenprotonen (H_k bzw. H_l) mit den gleichen vicinalen Nachbarn (H_p und H_q bzw. H_n und H_o) von 4 bzw. 3 Hz geht hervor, dass die beiden Ringteile $CBrH_p-CH_iH_k-CBrH_q$ und $CBrH_n-CH_lH_m-CBrH_o$ in den (zu **5** analogen) Partialkonformationen **10** bzw. **11** vorliegen.



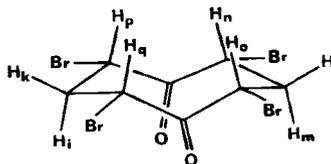
10



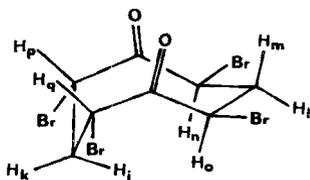
11

Die Ringteile **10** und **11** können auf drei Arten (**12–14**) zu einem Cyclooctan-1,5-dion-Ring vereinigt werden: Bei der einen Art (**12**) entsteht eine Sessel-Sessel-Konformation mit *cis,cis,cis*-Konfiguration, bei den anderen beiden (**13**) und **14**) zwei gleiche Sessel-Wanne-Konformationen mit *cis,trans,cis*-Konfiguration.

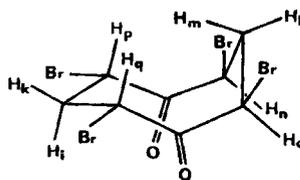
In der Sessel-Sessel-Konformation **12** sollten infolge einer durch die beiden C=O-Bindungen verlaufenden Spiegelebene alle α -Protonen, ebenso wie paarweise zwei β -Protonen, nicht unterscheidbar sein. Dies widerspricht der Beobachtung von zwei unterscheidbaren Arten von α -Protonen und vier unterscheidbaren β -Protonen im Tieftemperaturspektrum von **3**. Eine Deformation von **12**, welche eine solche Unterscheidbarkeit erzeugen und dennoch die Partialkonformationen **10** und **11** noch annähernd aufrecht erhalten würde, wäre eine Verdrillung unter Zerstörung der Symmetrieebene, welche durch die zwei Carbonylbindungen geht, aber unter Erhaltung der Symmetrieebene, welche durch die vier Methylenprotonen geht. Eine solche Deformation könnte aber aus Winkelspannungsgründen nicht sehr weit gehen und dürfte für die beobachteten Unterschiede kaum verantwortlich sein.



12



13



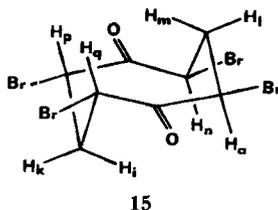
14

Auf dieser Basis haben wir die *cis,cis,cis*-Konfiguration ausgeschlossen und dem β -Isomer von 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dion, Smp. 226°, die *cis,trans,cis*-Konfiguration **B** (**3**) zugeordnet³⁾.

Die beiden Wanne-Sessel-Konformationen **13** und **14** der *cis,trans,cis*-Konfiguration sind im Einklang mit dem NMR.-Spektrum von **3**. Eine Vertauschung von H_n und H_o in **13** und **14** ist irrelevant, da die beiden Protonen isochron und damit ununterscheidbar sind. **13** und **14** sind energetisch gleichwertig (da topomer) und dürften sich bei Zimmertemperatur rasch ineinander umwandeln, was zu der beobachteten Äquivalenz der beiden Ringhälften führt.

6. Mögliche Bewegungen bei der gegenseitigen Umwandlung der zwei Wanne-Sessel-Konformationen. – In den vorangehenden Abschnitten 4 und 5 wurde abgeleitet, dass die beiden stereomeren 2,4,6,8-Tetrabrom-cyclooctan-1,5-dione **2** und **3** bevorzugt als Wanne-Sessel-Konformere existieren. Im Einklang mit den NMR.-Kopplungskonstanten waren jeweils zwei der in jedem Fall möglichen vier Wanne-Sessel-Konformationen, nämlich **8** und **9** beim α -Isomer (**2**) und **13** und **14** (topomer) beim β -Isomer (**3**). In beiden Fällen wurden die beiden anderen Wanne-Sessel-Konformationen (hier nicht aufgezeichnet) ausgeschlossen, da die Kopplungen der zu Brom geminalen Protonen bei **2** drei äquatoriale, bzw. pseudoäquatoriale Bromatome, bei **4** gar deren vier verlangen. Die so eliminierten Wanne-Sessel-Konformationen sind wahrscheinlich aus sterischen Gründen (abstossende, transannulare Wechselwirkungen) nur wenig bevölkert.

Die diskutierten NMR.-Daten geben keinen Aufschluss über die Bewegungen, welche die verschiedenen Konformere ineinander überführen. Es ist aber von Interesse, dass die hier bevorzugten Konformere in beiden Fällen (bei **2** und bei **3**) durch eine relativ einfache Bewegung im Modell miteinander in Verbindung stehen. Es ist dies eine symmetrische Schwenkung der beiden C=O-Bindungen auf der einen Seite (nach oben, in **8** und **13**) nach aussen, über Kolinearität (**15**), und dann auf der andern Seite (nach unten, in **9** und in **14**) wieder nach innen. Dabei würde eine Twist-Sessel-Konformation (**15**, hier mit den Protonen des Isomers **3** versehen) durchlaufen. Eine solche Bewegung kann als wahrscheinlich angesehen werden, da in ihrem Verlauf

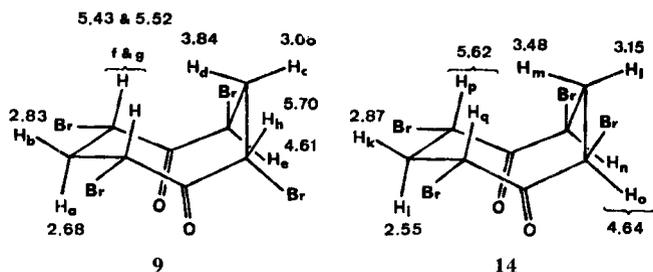


nur die vier Bindungen zu den beiden Carbonylkohlenstoffatomen einer Torsion unterworfen werden. Die Torsionsbarrieren solcher Bindungen sind bekanntlich [6] kleiner als diejenigen zwischen zwei vierbindigen Kohlenstoffatomen.

Die bei dieser Bewegung (am Isomer **3** illustriert) anfänglich zunehmende sterische Behinderung zwischen H_l , H_n und H_o in den zu **13** ähnlichen Konformationen nimmt beim Annähern an **15** wieder ab, während im zweiten Teil der Bewegung von **15** zu **14** die sterische Behinderung zwischen H_m , H_p und H_q auf der anderen Ringseite zuerst stark zunimmt, um dann beim An-

nähern an die Endkonformation **14** wieder abzunehmen. Die Abstossung zwischen den Carbonyldipolen nimmt bei der gleichen Bewegung zunächst ab, um nach einem Minimum bei **15** wieder zuzunehmen. Aufgrund dieser Überlegung könnte **15** ein Konformer von **3** darstellen. **15** kann aber nicht das energieärmste Konformer sein, da dann die vier α -Protonen sowie paarweise die Methylene protonen äquivalent wären und das NMR.-Spektrum nicht temperaturabhängig sein dürfte. Ausserdem sind in **15** die Partialkonformationen **10** und **11** nur annähernd verwirklicht. Die Tatsache, dass die NMR.-Parameter der Spektren im raschen und im langsamen Austauschbereich dieselben Mittelwerte aufweisen, deutet darauf hin, dass auch bei höheren Temperaturen (bis 100°) praktisch nur die beiden Konformere **13** und **14** vorhanden sind, dass das Konformer **15** also energetisch um einiges höher liegen muss. Es ist bekannt, dass die C—C—C-Winkel in Cyclooctanderivaten gegenüber offenkettigen Verbindungen gespreizt sind. So liegen sie z.B. in *cis*- und *trans*-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure (nach Röntgenanalysen [4b, c]) bei einem Mittelwert von $116,4^\circ$ und schwanken zwischen $114,2^\circ$ und $119,9^\circ$. An einem Modell mit C—CH₂—C-Winkeln von $118,0^\circ$ und C—CO—C-Winkeln von 123° kann gesehen werden, dass die Partialkonformationen **10** und **11** in solchen Konformationen (**13** und **14**) am besten verwirklicht werden, in denen die Carbonylebenen nicht parallel sind. Der mit dieser Aufweitung des Ringes verbundene grössere Abstand zwischen den Carbonyldipolen, ohne dass dabei bereits nennenswerte transannulare Wasserstoffabstossungen wirksam werden, könnte eine Erklärung für die beobachtete Stabilität von **13** und **14** darstellen. Analoge Überlegungen gelten auch für das Konformer **9** bei **2**.

7. Vergleich der chemischen Verschiebung der Protonen in den beiden 2, 4, 6, 8-Tetrabrom-cyclooctan-1, 5-dion-Isomeren (2 und 3). – Bei tiefer Temperatur wird die Umwandlung von **13** und **14** im Isomer **3** genügend langsam, dass die NMR.-Signale des Konformers **14** (oder **13**) separat sichtbar sind. Das andere Isomer (**2**) bevölkert auch bei Zimmertemperatur hauptsächlich einen Konformationsbereich, nämlich **9**. Im folgenden werden die chemischen Verschiebungen der Protonen von **3** im langsamen Austauschbereich (bei -90° ; d. h. vom Konformer **14**) mit denjenigen von **2** im raschen Austauschbereich (bei Zimmertemperatur; d. h. vom Konformer **9**) einander gegenübergestellt.



In Analogie zur Absorption der axialen Protonen H_f und H_g in **9** bei 5,4–5,5 ppm und des pseudoaxialen Protons H_e bei 4,6 ppm entspricht die chemische Verschiebung von H_p und H_q in **14** (5,6 ppm) ihrer axialen Lage und die Absorption von H_n und H_o bei 4,6 ppm deren pseudoaxialer Lage recht gut. Auch die chemischen Verschiebungen entsprechender Methylenprotonen von **9** und **14**, besonders derjenigen in den fast identischen Sesselteilen (linker Teil) stimmen gut überein und bestätigen die Schlussfolgerung, dass die beiden Verbindungen **2** und **3** eine sehr ähnliche Konformation des Ringgerüsts bevorzugen.

Insbesondere bekräftigt diese Übereinstimmung die Annahme, dass **2** auch bei Temperaturen bis 50° fast ausschliesslich als Konformer **9** vorliegt und dass dem

Konformer **8**, welches über die im Abschnitt 6 besprochene Molekelbewegung mit **9** im Gleichgewicht stehen könnte, keine Bedeutung zukommt, da sonst Durchschnittswerte für die chemischen Verschiebungen der Protonen beobachtet werden müssten. Aus diesem Grunde ist auch bei tiefen Temperaturen keine Veränderung des NMR.-Spektrums von **2** zu erwarten.

8. IR.-Spektren. – Im Gegensatz zu **3**, das nur eine einzige Carbonylbande (1733 K) besitzt, zeigt **2** zwei gut getrennte Banden (1747 und 1724 K). Dies ist in Übereinstimmung damit, dass in **9** die beiden Carbonylgruppen nicht äquivalent sind, während sie in **14** enantiotop und damit im IR.-Spektrum ununterscheidbar sind (vgl. Tab. 1)⁷⁾.

In beiden Verbindungen **2** und **3** sind die Carbonylabsorptionen gegenüber Cyclooctan-1,5-dion (**1**) (1701 K) hypsochrom verschoben (siehe Tab. 2). Diese Verschiebung ist im Einklang mit der aus Cyclohexanoderivaten bekannten Beobachtung, dass die Carbonylabsorptionen durch α -Halogensubstituenten nach grösseren Wellenzahlen verschoben werden, und zwar maximal um 20 K pro Bromatom, wobei diese Verschiebung mit kleinerem Torsionswinkel zwischen der C=O- und der C-X-Bindung grösser wird und bei stumpfen Winkeln verschwindet [7]. Der Einfluss von Substituenten auf verschiedenen Seiten der Carbonylgruppe ist additiv.

Tabelle 2. IR.- und UV.-Absorptionen von Cyclooctan-1,5-dion (**1**) und dessen cis,cis,trans- (**2**) und cis,trans,cis-2,4,6,8-Tetrabromderivat (**3**)

	IR. (K), in CHCl ₃		UV. (nm, log ϵ), in CH ₃ OH			
	ν	$\Delta\nu$	λ	log ϵ	$\Delta\lambda$	$\Delta\log \epsilon$
1	1701	–	292	1,38	–	–
2	{ 1747 1724 }	{ +46 +23 }	322	2,07	+30	0,69
3	1733	+32	330	2,53	+38	1,15

In den Konformeren **9** und **14** von **2** resp. **3** betragen die Torsionswinkel zwischen der C–Br- und der C=O-Bindung bei äquatorialer Lage der Bromatome ca. 40°, bei pseudoäquatorialer Lage ca. 90° und bei pseudoaxialer Lage ca. 20° (siehe Fig. 5). Der zu erwartende grosse Einfluss des mit der einen Carbonylbindung einen Torsionswinkel von nur ca. 20° einschliessenden pseudoaxialen Bromatoms (Br–C(8)) in **9** (gegenüber ca. 90° beim entsprechenden pseudoäquatorialen Bromatom in **14**) ist in guter Übereinstimmung mit der hohen Frequenz der kurzwelligen Carbonylbande in **2**. In **8** würde die Bindung zum axialen Bromatom mit der C=O-Bindung einen

⁷⁾ In gewissen symmetrischen Cycloalkandionen ist die Carbonylbande trotz der Äquivalenz der Carbonylgruppen aufgespalten. So zeigen z.B. Cyclohexan-1,4-dion, sowie auch *anti*- und *syn*-Bishomochinon zwei Carbonylbanden [1]. Diese Aufspaltung ist vermutlich auf eine Schwingungskopplung zwischen den Carbonylgruppen zurückzuführen. Cyclooctan-1,5-dion (**1**) und sein *cis,trans,cis*-2,4,6,8-Tetrabromderivat (**3**) besitzen dagegen nur eine Carbonylbande, sodass beim Achtring offenbar keine starken Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen auftreten, vermutlich infolge des grösseren Abstandes zwischen den Carbonylgruppen. Das Erscheinen von zwei Carbonylbanden in **2** wird deshalb auf die Diastereotopie der Carbonylgruppen zurückgeführt.

Torsionswinkel von ca. 150° einschliessen, so dass dieser Effekt dort nicht zu erwarten wäre, was eine Bestätigung der bevorzugten Konformation **9** für **2** darstellt.

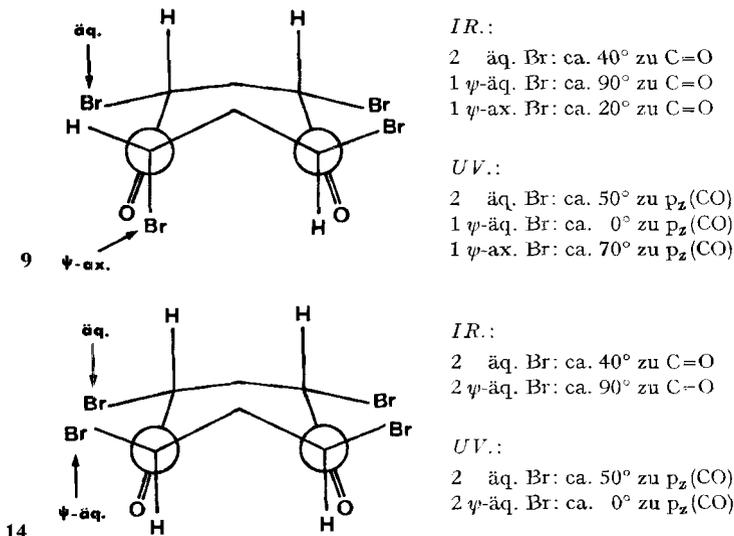


Fig. 5. Torsionswinkel zwischen den C-Br-Bindungen und den C=O-Bindungen (für Korrelation mit den IR.-Spektren) bzw. den C-Br-Bindungen und den Carbonyl- p_z -Orbitalen (für Korrelation mit den UV.-Spektren) in den Konformationen **9** und **14** (Ansicht von der Wanne-Seite; äq. = äquatorial, ψ -äq. = pseudoäquatorial, ψ -ax = pseudoaxial).

9. UV.-Spektren. – Es ist bekannt, dass polare Substituenten in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe in axialer Lage die $n\text{-}\pi^*$ -Absorption der Carbonylgruppe bathochrom verschieben und zugleich verstärken [8]. Bei *trans*-4-(*t*-Butyl)-2-brom-cyclohexanon z. B. betragen die Unterschiede zur unbromierten Verbindung: $\Delta\lambda_{\text{max}} = +25$ nm, $\Delta\log\epsilon = 0,78$ [9]. Der Effekt wird mit der Stabilisierung des π^* -Orbitals der Carbonylgruppe infolge Überlappung dieses Orbitals mit leeren Orbitalen des axialen Elektronenakzeptors erklärt [8].

Die bei **2** und **3** gegenüber Cyclooctan-1,5-dion (**1**) festgestellte bathochrome Verschiebung des $n\text{-}\pi^*$ -Überganges von 30 (bei **2**) bzw. 38 nm (bei **3**) und die gleichzeitige Erhöhung des $\log\epsilon$ -Wertes um 0,69 (bei **2**) bzw. 1,15 (bei **3**) ist auf die gleiche Ursache zurückzuführen (siehe Tab. 2). Die Torsionswinkel zwischen den Carbonyl- p_z -Achsen und den C-Br-Bindungen in den Konformeren **9** und **14** betragen bei äquatorialer Lage der Bromatome ca. 50° , bei pseudoäquatorialer Lage ca. 0° und bei pseudoaxialer Lage ca. 70° (siehe Fig. 5). Charakteristisch ist dabei der kleinere Effekt bei **2**, dessen eine Carbonylgruppe in α -Stellung in Konformation **9**, statt eines pseudoäquatorialen, ein pseudoaxiales Bromatom besitzt; seine C-Br-Bindung bildet mit der p_z -Achse der Carbonylgruppe einen Winkel von ca. 70° statt ca. 0° wie in Konformation **14** von **3**, wo das Bromatom pseudoäquatorial liegt. Dieser Unterschied zu **3** kann allerdings, sofern von einer Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen abgesehen wird, nur für den kleineren ϵ -Wert von **2** gegenüber **3** eine Erklärung geben, da ja die Verhältnisse bei der anderen Carbonylgruppe praktisch identisch sind. Die kurz-

welligere Absorption in **2** könnte dagegen einer leichten Änderung der Konformation, die auch bei der anderen Carbonylgruppe zu einer schlechteren Orbitalüberlappung führt, zuzuschreiben sein.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Die IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes (Leitung *H. Frohofer*). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in unserem Kernresonanz-Laboratorium (Leitung Prof. *W. v. Philipsborn*) z.T. von *K. Hermann*, die Massenspektren in unserem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung Prof. *M. Hesse*) aufgenommen. Die NOE-Experimente bei **2** wurden von *M. Korpj* ausgeführt. Die 220-MHz-NMR.-Spektren von **2** und **3** wurden von *R. Hollenstein* mit Hilfe des Computerprogrammes LAOKOON II berechnet.

Beschreibung der spektroskopischen Daten: UV.-Spektren (*Beckman DU* und *DK-2* Spektrometer): UV. (Lösungsmittel): Maximum oder Schulter, Wellenlänge in nm (Extinktion ϵ). IR.-Spektren (*Perkin-Elmer 21* und *257* Spektrometer): IR. (Aufnahmetechnik): Wellenzahl in K , Intensität s = stark, m = mittel, w = schwach (Interpretation). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (*Varian A-60*, *HA-100* und *HR-220* Spektrometer): NMR. (Frequenz; Lösungsmittel): δ -Wert in ppm (TMS intern = 0 ppm)/Multiplizität s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = nicht interpretierbares Multiplett (Kopplungskonstanten in Hz), aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl Pr (Interpretation). *Entkopplungsexperimente*: Einstrahlen bei Feld in ppm (Interpretation): Beobachtetes Signal in ppm/Multiplizität (Interpretation). *NOE-Experimente* (Spektrometer, Lösungsmittel): Einstrahlen bei Feld in ppm: Beobachtetes Signal in ppm/Multiplizität, relative Intensität (Interpretation); NOE in %. *Massenspektren* (*CEC* Spektrometer Typ 21-110b): MS.: Masse des Ions m/e (Intensität in % des Basispiks) (Interpretation).

2. *Eigenschaften von cis, cis, trans-2,4,6,8-Tetrabromcyclooctan-1,5-dion (2, α -Isomer), Smp. 196–198°. Die Herstellung wurde früher [1] beschrieben. UV. (Methanol): Max. 322 (177). IR. (KBr): 3378 w (C=O); 2899 w (CH); 1736 s & 1718 s (C=O). – IR. (CHCl_3 , wegen geringer Löslichkeit mit elektronischer Verstärkung aufgenommen): 1747 s & 1724 s (C=O). – NMR. (100 MHz; CDCl_3)⁸⁾: 4 Signalgruppen mit einem Integralverhältnis von 3:1:1:3, $\delta = 5,70/d \times d$ ($J = 5$ & 3), (H_h); $5,52/d \times d$ ($J = 11$ & 5), (H_g); $5,43/d \times d$ ($J = 11$ & 5), (H_f); $4,61/d \times d$ ($J = 12$ & 4), (H_e); $3,84/d \times d \times d$ ($J = -16$ & 12 & 3), (H_d); $3,06/d \times d \times d$ ($J = -16$ & 5 & 4), (H_c); $2,83/d \times d \times d$ ($J = -13$ & 5 & 5), (H_b); $2,68/d \times d \times d$ ($J = -13$ & 11 & 11), (H_a). NMR. (100 MHz; CD_3SOCD_3): $\delta = 5,90/d \times d$ ($J = 5$ & 3), 1 Pr (H_h); $5,57/d \times d$ ($J = 12$ & 4), 1 Pr (H_g); $5,38/d \times d$ ($J = 12$ & 4), 1 Pr (H_f); $4,46/d \times d$ ($J = 12$ & 4), 1 Pr (H_e); $3,81/d \times d \times d$ ($J = -16$ & 12 & 3), 1 Pr (H_d); $3,0-2,2/m$, 3 Pr (H_c , H_b , H_a). *NOE-Experimente* (100 MHz, CD_3SOCD_3): Ca. 10proz. Lösung von **2** in CD_3SOCD_3 im HV. sorgfältig entgast und im NMR.-Röhrchen eingeschmolzen. Die folgenden Integrale sind Mittelwerte von je 10 Messungen. 1a) Einstrahlen bei $\delta = 6,22$: $\delta = 4,1-3,5/m$, $1,00 \pm 0,01$ Pr (H_d); 1b) Einstrahlen bei $\delta = 5,47$ (H_g , H_f): $\delta = 4,1-3,5/m$, $1,20 \pm 0,01$ Pr (H_a); NOE = $20 \pm 2\%$. 2a) Einstrahlen bei $\delta = 3,30$: $\delta = 6,05-5,75/m$, $1,00 \pm 0,005$ Pr (H_b); $5,75-5,23/m$, $2,00 \pm 0,005$ Pr (H_g , H_f); 2b) Einstrahlen bei $\delta = 3,80$ (H_d): $\delta = 6,05-5,75/m$, $1,06 \pm 0,006$ Pr (H_b); NOE = $6 \pm 1\%$; $5,75-5,23/m$, $2,22 \pm 0,02$ Pr (H_g , H_f); NOE = $11 \pm 1\%$. – NMR. (220 MHz; CD_3COCD_3): (vgl. Fig. 1) $\delta = 5,69/d \times d$ ($J = 4,5$ & 3,4), 1 Pr (H_h); $5,51/d \times d$ ($J = 11,7$ & 3,9), 1 Pr (H_g); $5,43/d \times d$ ($J = 11,7$ & 3,7), 1 Pr (H_f); $4,62/d \times d$ ($J = 12,4$ & 4,3), 1 Pr (H_e); $3,85/d \times d \times d$ ($J = -16,1$ & 12,4 & 3,4), 1 Pr (H_d); $3,10/d \times d \times d$ ($J = -16,1$ & 4,5 & 4,3), 1 Pr (H_c); $2,87/d \times d \times d$ ($J = -11,8$ & 3,9 & 3,7), 1 Pr (H_b); $2,76/d \times d \times d$ ($J = -11,8$ & 11,7 & 11,7), 1 Pr (H_a). – MS.: 460/458/456/454/452 (0,2/0,6/0,8/0,6/0,2, M^+); 379/377/375/373 (1/3/3/1, $M^+ - \text{Br}$); 352/350/348/346 (3/10/10/4, $M^+ - \text{CH}_2\text{CHBr}$); 271/269/267 (4/8/5, 352/346 – Br); 270/268/266 (6/11/5, 352/346 – HBr); 243/241/239 (2/4/2, 271/267 – CO); 189/187 (4/4, 270/268/266 – Br); 161/159 (3/3, 189/187 – CO); 39 (100).*

3. *Eigenschaften von cis, trans, cis-2,4,6,8-Tetrabromcyclooctan-1,5-dion (3, β -Isomer), Smp. 225–226°. Die Herstellung wurde früher [1] [2] beschrieben. UV. (Methanol): Max. 330 (340).*

⁸⁾ Bezeichnung der Protonen wie im Text, so z.B. in Formel 9.

IR. (KBr): 3534 *w* (C=O); 2976 *w* (CH); 1727 *s* (C=O). – *IR.* (CHCl₃): 3008 *w* & 2975 *w* (CH); 1733 *s* (C=O). – *NMR.* (60 MHz; CD₃COCD₃)⁹⁾: $\delta = 5,2-4,8/m$, 4 Pr (H_q, H_p, H_o, H_n); 3,2–2,8/*m*, 4 Pr (H_m, H_l, H_k, H_i). – *NMR.* (100 MHz; CD₃COCD₃, bei –90°): $\delta = 5,62/d \times d$ ($J = 12 \text{ \& } 4$), 2 Pr (H_q, H_p); 4,64/ $d \times d$ ($J = 12 \text{ \& } 4$), 2 Pr (H_o, H_n); 3,51/ $d \times d \times d$ ($J = 14 \text{ \& } 12 \text{ \& } 12$), 1 Pr (H_m); 3,4–2,8/*m*, 2 Pr (H_l, H_k); 2,55/ $d \times d \times d$ ($J = 12 \text{ \& } 12 \text{ \& } 12$), 1 Pr (H_i). – *Entkopplungsexperimente* (100 MHz; CD₃COCD₃, bei –90°): Einstrahlen bei $\delta = 5,62$ (H_q, H_p): $\delta = 3,51/d \times d \times d$ ($J = 14 \text{ \& } 12 \text{ \& } 12$), (H_m, unverändert); 3,4–2,4/*m*, (H_l, H_k, H_i, Veränderung der Signale von H_k und H_i). 2) Einstrahlen bei $\delta = 4,64$ (H_o, H_n): $\delta = 3,8-2,8/m$, (H_m, H_l, H_k, Veränderung der Signale von H_m und H_l); 2,55/ $d \times d \times d$ ($J = 12 \text{ \& } 12 \text{ \& } 12$), (H_m, unverändert). *NMR.* (220 MHz; CD₃COCD₃): (vgl. Fig. 4) $\delta = 5,02/X_2$ -Teil eines ABX₂-Spektrums ($J = 12,3 \text{ \& } 4,0$), 4 Pr (H_q, H_p, H_o, H_n); 3,00/B-Teil eines ABX₂-Spektrums ($J = 12,3 \text{ \& } -12,9$), 2 Pr (H_m, H_l); 2,96/A-Teil eines ABX₂-Spektrums ($J = 4,0 \text{ \& } -12,9$), 2 Pr (H_l, H_k). *MS.*: 379/377/375/373 (0,7/2/2/0,7, M⁺ – Br); 352/350/348/346 (1/3/3/1, M⁺ – CH₂CHBr); 271/269/267 (1,5/3/1,5, 352/346 – Br); 270/268/266 (1/2/1, 352/346 – HBr); 243/241/239 (1/2/1, 271/267 – CO); 189/187 (6/6, 270/268/266 – Br); 161/159 (1/1, 189/187 – CO); 39 (100).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Yogev, J. Heller & A. S. Dreiding, *Chimia* **23**, 411 (1969); *Helv.* **55**, 1003 (1972).
 [2] J. E. Heller & A. S. Dreding, *Helv.* **56**, 413 (1973).
 [3] a) N. L. Allinger & S. Greenberg, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5733 (1959); b) J. Allinger & N. L. Allinger, *ibid.* **81**, 5736 (1959); c) N. L. Allinger, S. P. Jindal & M. A. DaRooge, *J. org. Chemistry* **27**, 4290 (1962); d) F. A. L. Anet & J. S. Hartman, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1204 (1963); e) F. A. L. Anet & M. St. Jacques, *ibid.* **88**, 2585, 2586 (1966); f) M. St. Jacques, M. A. Brown & F. A. L. Anet, *Tetrahedron Letters* **1966**, 5947; g) G. Ferguson, D. D. McNicol, W. Oberhänsli, R. A. Raphael & J. A. Zabkiewicz, *Chem. Commun.* **1968**, 103; h) J. E. Anderson, E. S. Glazer, D. L. Griffith, R. Knorr & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1386 (1969); i) F. J. Weigert & J. D. Roberts, *ibid.* **92**, 1347 (1970); k) F. A. L. Anet, M. St. Jacques & P. M. Henricks, *Intra-science Chem. Rep.* **4**, 251 (1970).
 [4] a) P. Groth, *Acta chem. scand.* **19**, 1497 (1965); b) M. Dobler, J. D. Dunitz & A. Mugnoli, *Helv.* **49**, 2492 (1966); c) H. B. Bürgi & J. D. Dunitz, *ibid.* **51**, 1514 (1968).
 [5] a) N. L. Allinger, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5727 (1959); b) J. B. Hendrickson, *ibid.* **86**, 4854 (1964); c) K. B. Wiberg, *ibid.* **87**, 1070 (1965); d) J. B. Hendrickson, *ibid.* **89**, 7036, 7043, 7047 (1967); e) N. L. Allinger, M. T. Tribble & M. A. Miller, *Tetrahedron* **28**, 1173 (1972).
 [6] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, «Conformational Analysis», Interscience, New York, 1965, S. 140.
 [7] L. J. Bellamy, «Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution», S. 110, Dietrich Steinkopf, Darmstadt, 1955.
 [8] R. C. Cookson, *J. chem. Soc.* **1954**, 282. Reference [6], S. 150, 466.
 [9] N. L. Allinger & J. Allinger, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5476 (1958).

⁹⁾ Bezeichnung der Protonen wie im Text, so z.B. in Formel **13** und **14**.