

151. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse von prochiralen Allencarbonsäureestern mit optisch aktiven Europium-Verschiebungsreagenzien

von Robert W. Lang¹⁾ and Hans-Jürgen Hansen

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i.Ü.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *Edgardo Giovannini* in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet

(6. VI. 79)

$^1\text{H-NMR}$. Spectroscopic Analysis of Prochiral Allenic Esters Using Optically Active Europium Shift Reagents

Summary

The prochiral allenic methyl esters **1-4** (*cf. Scheme*) show in the presence of 1 mol-equiv. tris[3-(heptafluorobutyl)-(+)-camphorato]europium(III) ($\text{Eu}(\text{hfc})_3$) in 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (TCFE) induced unlike $^1\text{H-NMR}$. shift differences ($\Delta\delta$) for the enantiotopic protons and methyl groups on C(4), respectively (*cf. Fig. 2 and 3*). This effect allows to determine directly the $^2J_{\text{H,H}}$ coupling constants of the geminal protons on C(4) of the allenic esters **1** (15.5 Hz) and **2** (14.5 Hz) (*cf. Table 2*).

Vor kurzem berichteten wir [1], dass Tris[3-(heptafluorobutyl)-(+)-camphorato]europium(III) ($\text{Eu}(\text{hfc})_3$) bei chiralen Allencarbonsäureestern gut messbare paramagnetisch induzierte, unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen bei den Enantiomeren bewirkt, so dass dieser Effekt zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Allencarbonsäureester benutzt werden kann. Dies warf die Frage auf, ob optisch aktive Europium-Verschiebungsreagenzien prinzipiell auch enantiotope Lagen von Atomen oder Gruppen am Allengerüst zu differenzieren vermögen, d. h. unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$ -Werte) der enantiotopen Substituenten hervorrufen. Unseres Wissens sind bislang noch keine Untersuchungen beschrieben worden, bei denen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in Gegenwart von optisch aktiven Verschiebungsreagenzien oder anderen chiralen Medien [2] die Anisochronie enantiotoper Liganden bei Molekeln mit Prochiralitätsachsen nachgewiesen wurde.

Die experimentelle Bestätigung für die Anisochronie enantiotoper Protonen an prochiralen Zentren unter Einwirkung von Tris[3-(heptafluorobutyl)-(+)-camphorato]praseodymium(III) in einer Reihe von para-substituierten Benzylalkoholen und bei 2,2-Dimethylpropanol lieferten erstmals *Fraser et al.* [3] 1972. Weitere Untersuchungen an Molekeln mit Prochiralitätszentren [4] [5] zeigten, dass enantiotope

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg i.Ü.

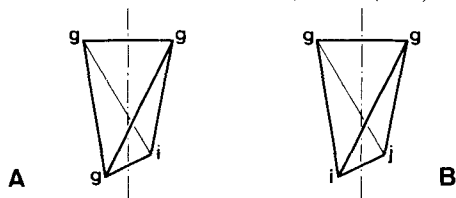
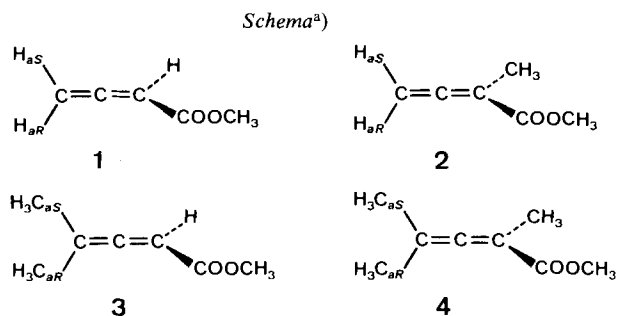


Fig. 1. Modelle für Molekeln mit Prochiralitätsachsen nach Hanson [7]

Gruppen allgemein (z.B. die Methylgruppen in Dimethylsulfoxid) unterschiedliche induzierte Verschiebungsdifferenzen aufweisen können, dass jedoch die Effekte bei Protonen, die sich direkt am Prochiralitätszentrum (hier sitzt auch der komplexierende Ligand) befinden, erwartungsgemäss am grössten sind [5].

Nach *Prelog & Helmchen* [6] beruht Prochiralität im allgemeinen darauf, dass sich zwei gleiche achirale Liganden in enantiotopen Halbräumen gegenüber gleichen, zweidimensional chiralen Simplexen befinden. Das dreidimensionale Simplex des achiralen Allengerüstes ist das D_{2d} -Tetraeder, das zwei sich gegenüberliegende gleichschenklige Dreiecke mit gemeinsamer Basis als achirale zweidimensionale Simplexe enthält, die chiral werden, wenn Spitze und Basisecken mit den achiralen Liganden g und g , i bzw. g und i , j besetzt werden. Durch diese Anordnungen ergeben sich die beiden dreidimensionalen Simplexe A und B (Fig. 1), welche Prochiralität bei Molekeln mit Achsen beschreiben, was erstmals von *Hanson* [7] herausgestellt wurde (vgl. auch [8]). Verbindungen, die den Modellen A und B entsprechen, sind die Allencarbonsäure-methylester **1** und **4** bzw. **2** und **3** (*Schema*), welche sich leicht nach bekannten Methoden (vgl. [1] sowie exper. Teil) durch Umsetzung der entsprechenden Phosphonioalkylide mit Keten [9] [10] und Dimethylketen [9] [11] (**1** und **3**) bzw. mit Acetyl- und Isobutyrylchlorid [12] (**2** und **4**) herstellen lassen.

In einer ersten Messreihe (*Tab. 1*) ermittelten wir die $Eu(hfc)_3$ -Verschiebungsgradienten G [13] der Protonen in den Estern **1**–**4**, um dadurch Aufschluss über das Konformerengleichgewicht (*s-trans* \rightleftharpoons *s-cis*-Form) bezüglich der $C(1), C(2)$ -Bindung bei den Estern zu erhalten (vgl. [1]). Unter den Messbedingungen: $[Eu(hfc)_3]/[Ester] \leq 0,5$ in CCl_4 konnte in keinem Fall eine induzierte, unterschiedliche Verschiebungsdifferenz bei den enantiotopen Protonen bzw. Methylgruppen beobachtet werden. Vergleicht man die G -Werte der Ester **1**–**4** mit denjenigen von chiralen



^{a)} Die Indizes aR und aS stehen vereinfacht für *pro-aR* und *pro-aS* (vgl. dazu [7]).

Tabelle 1. *G*-Werte für die Substituenten der Allencarbonsäure-methylester 1-4^{a)}

Ester	OCH ₃	H-C(2)	H ₃ C-C(2)	2 H-C(4)	2 H ₃ C-C(4)
1	12,5	14,0		je 4,5	
2	11,0		8,0	je 4,0	
3	12,5	14,0			je 2,5
4	12,0		9,0		je 2,5

a) Aus ¹H-NMR.-Spektren bei 90 MHz; ca. 1 M Lösung der Ester in 0,5 ml CCl₄; es wurden 6 Messungen bei [Eu(hfc)₃]/[Ester] = 0,05/0,10/0,15/0,25/0,35/0,50 ausgeführt; rel. Fehler ≤ 3%.

Allencarbonsäure-methylestern (vgl. [1]²⁾), so stellt man nur geringe Differenzen in den Europium-Verschiebungsgradienten fest, was bedeutet, dass der Einfluss des Verschiebungsreagenzes (Pseudokontaktwechselwirkung) auf alle Verbindungen erwartungsgemäss ähnlich gross ist. Die bei den chiralen Allencarbonsäureestern beobachteten $\Delta\delta$ -Werte liessen sich nur gut unter der Annahme verstehen, dass bei diesen Estern die *s-cis*-Konformation in einem nicht vernachlässigbaren Anteil im Gleichgewicht vorliegt [1]. Es darf also aus den vergleichbar grossen *G*-Werten bei 1-4 und 2-Methyl-2,3-pentadiensäure-methylester [1]²⁾ geschlossen werden, dass die *s-cis*-Konformation auch bei diesen Estern 1-4 in nennenswertem Ausmass am Gleichgewicht beteiligt ist. Insbesondere sprechen dafür die für H-C(4) bzw. H₃C-C(4) beobachteten Verschiebungsgradienten. Das Fehlen einer Verschiebungsdifferenz zwischen den enantiotopen Gruppen unter den oben erwähnten Messbedingungen beruht demzufolge nicht auf Änderungen der Konformerlagen (*s-trans* oder *s-cis*), sondern vielmehr auf der zu schwachen Differenzierungsfähigkeit des Verschiebungsreagenzes bezüglich der enantiotopen Gruppen.

Wir untersuchten deshalb die ¹H-NMR.-Spektren der Verbindungen 1-4 in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan (TCFE³⁾; ca. 1 M bez. Ester) in Gegenwart von 1 Mol-Äquiv. Eu(hfc)₃⁴⁾ und konnten dabei in allen vier Fällen eine induzierte Verschiebungsdifferenz der enantiotopen Gruppen nachweisen (Fig. 2 und 3).

Die Ergebnisse der Eu(hfc)₃-Verschiebungsexperimente können wie folgt zusammengefasst werden (Tab. 2):

a) $\Delta\delta$ -Werte: Sie lassen erkennen, dass die an C(2) methyl-substituierten Ester 2 und 4 grössere $\Delta\delta$ -Werte aufweisen als die entsprechenden an C(2) ein H-Atom tragenden Ester 1 und 3. Dieser Effekt, der sich in den *G*-Werten der Tabelle 1 allerdings nicht widerspiegelt, lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass unter den Messbedingungen die *s-cis*-Konformation bei den Estern 2 und 4 aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Methylgruppe an C(2) mit der Methoxycarbonylgruppe in diesen Estern im Vergleich zu den Estern 1 und 3 begünstigt wird [1].

2) *G*-Werte für 2-Methyl-2,3-pentadiensäure-methylester (analoge Messbedingungen wie in Tab. 1): OCH₃ = 11,5; H₃C-C(2) = 8,5; H-C(4) = 4,3; H₃C-C(4) = 2,5. H-C(2) in 4-Phenyl-2,3-hexadiensäure-methylester besitzt einen *G*-Wert von 14,0 [1].

3) Bei den chiralen Allenestern ergab Eu(hfc)₃ in TCFE im Vergleich zu CCl₄ die grösseren $\Delta\delta$ -Werte [1].

4) In diesem Konzentrationsbereich wird keine Linearität zwischen [Eu(hfc)₃]/[Ester] und den $\Delta\delta$ -Werten mehr beobachtet. Tris[3-(trifluoroacetyl)-(+)-camphorato]europium(III) ergab auch unter diesen Bedingungen keine Verschiebungsdifferenz zwischen den zwei enantiotopen H-C(4) in 1 (vgl. dazu [1]).

b) $\Delta\Delta\delta$ -Werte: Im Einklang mit der oben gemachten Aussage stehen auch die $\Delta\Delta\delta$ -Werte der enantiotopen Gruppen. Auch sie sind bei den an C(2) methylsubstituierten Estern grösser als bei den an C(2) ein H-Atom tragenden Estern. Der gleiche Effekt wurde auch schon bei den $\Delta\Delta\delta$ -Werten von chiralen Allen-carbonsäureestern beobachtet [1]. Dass die induzierten Verschiebungsdifferenzen

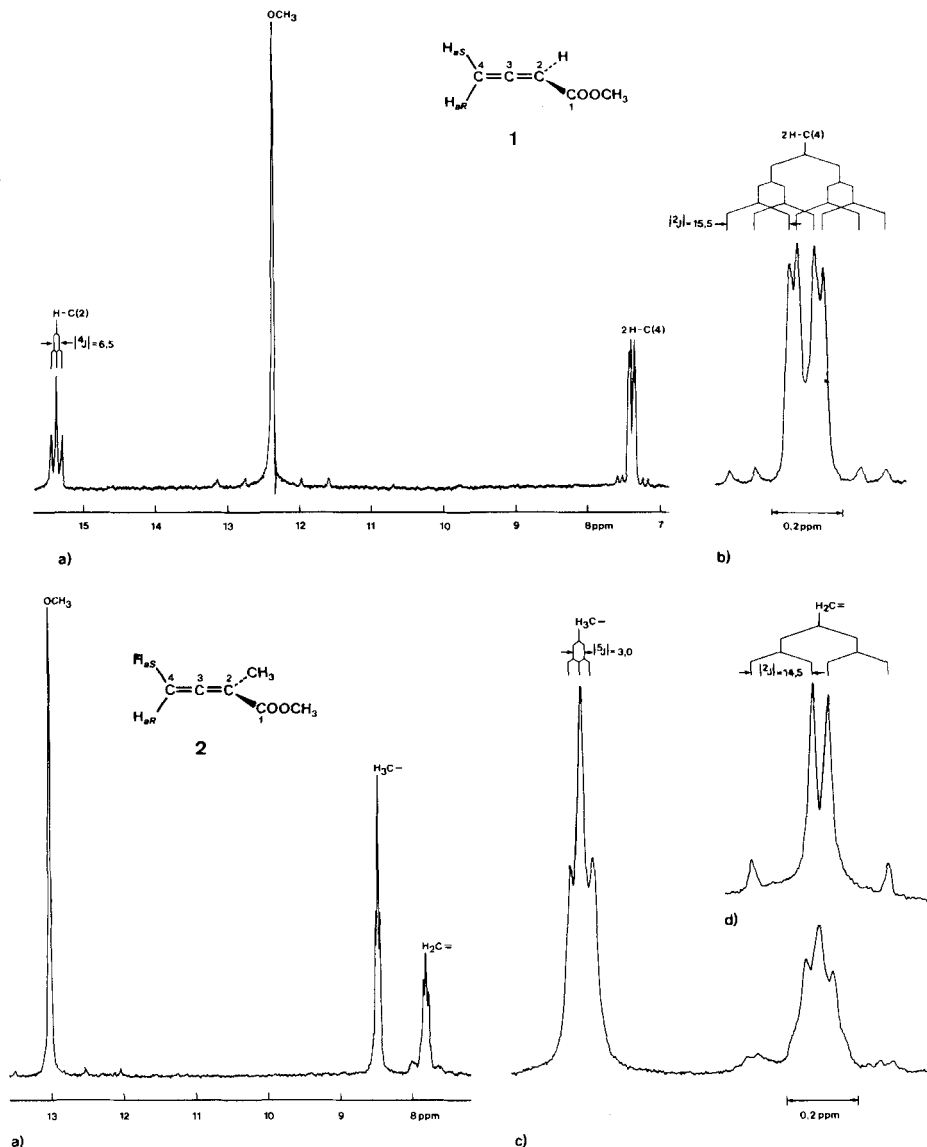


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ester 1 und 2 (90 MHz bei ca. 30°; 1M Lösung in TCFE) in Gegenwart von 1 Mol-Äquiv. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. a) Übersichtsspektren; b) Signale für 2H-C(4) in 1 bei gedehnter ppm-Skala; c) Signale für H₃C-C(2) und 2H-C(4) in 2 bei gedehnter ppm-Skala und d) bei Einstrahlung bei H₃C-C(2).

bei enantiotopen Protonen (vgl. Ester **1** und **2**) grösser sind als bei anderen enantiotopen Gruppen (vgl. Ester **3** und **4**), wurde schon von *Goering et al.* [5] beschrieben.

c) $^2J_{H,H}$: Geminale Kopplungskonstanten einfacher terminaler Allene wurden bevorzugt über die entsprechenden deuterium-substituierten Verbindungen bestimmt

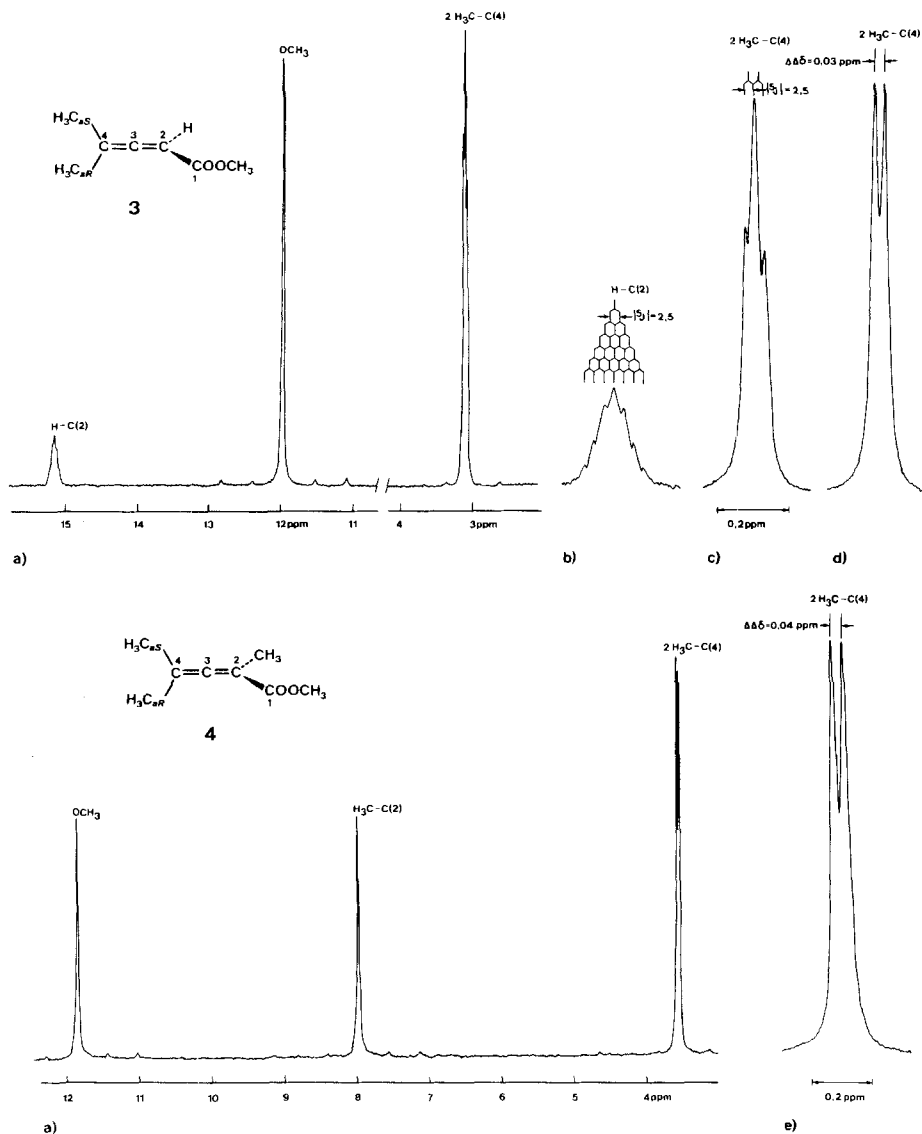


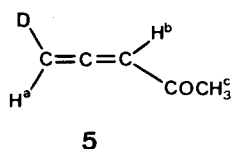
Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ester **3** und **4** (90 MHz bei ca. 30°C; 1M Lösung in TCFE) in Gegenwart von 1 Mol-Äquiv. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. Das von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ verursachte breite Singulett bei 3,1 bzw. 2,9 ppm wurde aus der Figur entfernt. a) Übersichtsspektren; b) Signal für $\text{H-C}(2)$ in **3** bei gedehnter ppm-Skala; c) Signale für $2 \text{H}_3\text{C-C}(4)$ in **3** bei gedehnter ppm-Skala und d) bei Einstrahlung bei $\text{H-C}(2)$; e) Signale für $2 \text{H}_3\text{C-C}(4)$ in **4** bei gedehnter ppm-Skala.

Tabelle 2. *Eu(hfc)₃-Verschiebungsexperimente: Analyse der enantiotopen Protonen bzw. Methylgruppen an C(4) der Allencarbonensäure-methylester 1-4*

Ester ^{a)}	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\Delta\delta$ [ppm]	$ ^2J $ [Hz]	andere Kopplungen ^{b)} [Hz]
1	2,3	0,09 ^{c)}	15,5 ^{c)}	$ ^4J = 6,5$ (6,6) ^{d)}
2	2,8	0,13 ^{c)}	14,5 ^{c)}	$ ^5J = 3,0$ (3,1)
3	1,3	0,03		$ ^5J = 2,5$ (2,8)
4	1,8	0,04		

a) Ca. 1M in TCFE; [Eu(hfc)₃]/[Ester] ca. 1.
b) In Klammern die H,H-Kopplungen bei den Estern ohne Eu(hfc)₃.
c) Ermittelt aufgrund einer Spektrum-Simulation.
d) $^4J_{H,H} = -6,65$ [14].

[15-17]. Unsere Messungen zeigen eine Alternativmethode für die Direktbestimmung⁵⁾, setzen aber voraus, dass Verschiebungsreagenzien mit dem Substrat in Wechselwirkung treten (vgl. dazu [19]). *Martin et al.* [16a] bestätigten 1968 erstmals die für Allensysteme [20], die Elektronenakzeptoren tragen, mittels MO-Berechnungen postulierten, aussergewöhnlich grossen geminalen Kopplungen⁶⁾ am Beispiel der Verbindung **5** und bestimmten das negative Vorzeichen. Diese Resultate werden durch unsere Messungen auf unabhängigem Wege ergänzt (vgl. *Tab. 2*). Im Vergleich zu 4J in **1** und 5J in **2**, welche nur geringe Abweichungen gegenüber den Messungen ohne Verschiebungsreagenz aufweisen, können wir annehmen, dass der Fehler für die 2J -Kopplungen ebenfalls $\leq 3\%$ betragen dürfte.



$$\begin{aligned}
 |^2J_{H^a,D}| &= 2,30 \\
 |^4J_{H^b,D}| &= 1,00 \\
 |^4J_{H^a,H^b}| &= 6,50 \\
 |^4J_{H^b,H^c}| &= 0,50 \\
 J_{H,H} &= 6,51 \quad J_{H,D} \\
 |^2J_{H,H}| &= 15,0
 \end{aligned}$$

d) $^4J_{H,H}$: Im Gegensatz zu den geminalen sind die weitreichenden Kopplungen in Allenen sehr leicht zugänglich und dementsprechend intensiv untersucht worden [14-16] [21-26]. Unser Wert $|^4J| = 6,6$ entspricht den Angaben in [14]; bez. dem negativen Vorzeichen vgl. [14] [16] [23].

e) $^5J_{H,H}$: Die Abnahme der Kopplungskonstanten von **2** (3,1 Hz) nach **3** (2,8 Hz) ist bei Einbezug der $^5J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten von 2-Methyl-2,3-pentadiensäure-methylester (2,9 Hz) [1] eher einem elektronischen als einem sterischen Einfluss zuzuschreiben. Eine vergleichbare Abnahme der $^5J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten

- 5) $^2J_{H,H}$ -Kopplungen im prochiralen Allengerüst lassen sich 1H -NMR-spektroskopisch auch über chirale Substituenten an C(1) bestimmen (d. f. diastereotope Liganden; vgl. z.B. [16b]). *Fraser et al.* [3] bestimmten $^2J_{H,H}$ -Kopplungen in Benzylalkoholen wie erwähnt erstmals mit optisch aktiven Verschiebungsreagenzien und wiesen darauf hin, dass auf diesem Wege auch noch so kleine Isotopeneffekte ausgeschlossen würden. Messungen an den α -Methylenprotonen in Campher mit Europium-Verschiebungsreagenzien zeigen jedoch, dass bei äquimolaren Verhältnissen Abweichungen in den Kopplungskonstanten bis zu 12% möglich sind [18].
- 6) Vgl. dazu $^2J_{H,H}$ in Keten = $\pm 15,8 \pm 0,4$ [17].

wird auch beim Wechsel von 1,2-Butadien (3,45 Hz) nach 2,3-Pentadien (3,20 Hz) festgestellt⁷⁾ [25]. Das positive Vorzeichen dieser Kopplungskonstanten wird in [16] und [23] diskutiert.

Die Einfachheit der Anwendung von optisch aktiven Verschiebungsreagenzien zur ¹H-NMR.-spektroskopischen Analyse enantiotoper Gruppen in Molekeln mit Prochiralitätsachsen und die Vielfalt der daraus gewonnenen Informationen regen zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete an.

Wir danken Herrn F. Nydegger, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i.Ü., für die Ausführung der Elementaranalysen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [1]. Die Bereitung von Keten bzw. Dimethylketen erfolgte durch thermische Spaltung der entsprechenden, leicht zugänglichen Dimeren⁸⁾ in einer zur kombinierten Anwendung modifizierten Ketenapparatur [27]. Die Synthese der verwendeten Phosphonioalkylide wurde in [1] beschrieben.

1. 2,3-Butadiensäure-methylester (1). In Anlehnung an [10] wurde durch eine Lösung von 8,36 g (25 mmol) (Triphenylphosphonio)-(methoxycarbonyl)methylid in 50 ml CH₂Cl₂ bei RT. unter N₂ während 25 Min. ein kräftiger Ketenstrom geleitet. Nach Aufarbeitung [10] und Destillation bei 45°/20 Torr resultierten 1,43 g (58,5%) 1; GC. ≥ 99%. - IR. (Film): 1965/1940 (C=C=CH₂), 1725 (C=O). - ¹H-NMR. (90 MHz, CCl₄, vgl. [11]): 5,65-5,35 (X-Teil des A₂X-Systems, ⁴J_{A,X} = 6,6, H-C(2)); 5,25-5,00 (A-Teil des A₂X-Systems, ⁴J_{A,X} = 6,6, 2 H-C(4)); 3,68 (s, 3 H, CH₃O).

C₅H₆O₂ (98,10) Ber. C 61,21 H 6,16% Gef. C 61,27 H 6,18%

2. 2-Methyl-2,3-butadiensäure-methylester (2). In Anlehnung an [12] wurden 17,40 g (50 mmol) (Triphenylphosphonio)-(1-methoxycarbonyl)äthylid zusammen mit 1,96 g (25 mmol) Acetylchlorid⁹⁾ in 60 ml CH₂Cl₂ während 5 Std. unter Rückfluss (N₂) gekocht. Nach Aufarbeitung [12] und Destillation bei 50°/12 Torr resultierten 0,60 g (21,5%) 2; GC. ≥ 99%. - IR. (Film): 1970/1940 (C=C=CH₂), 1720 (C=O). - ¹H-NMR. (90 MHz, CCl₄, vgl. [29]): 4,98 (A-Teil des A₂X₃-Systems, ⁵J_{A,X} = 3,1, 2 H-C(4)); 3,68 (s, 3 H, CH₃O); 1,83 (X-Teil des A₂X₃-Systems, ⁵J_{A,X} = 3,1, 3 H, H₃C-C(2)).

C₆H₈O₂ (112,13) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 63,98 H 7,17%

3. 4-Methyl-2,3-pentadiensäure-methylester (3). Die Umsetzung von 16,72 g (50 mmol) (Triphenylphosphonio)-(methoxycarbonyl)methylid in 100 ml CH₂Cl₂ mit ca. 50 mmol Dimethylketen (vgl. [11]) bei RT. unter N₂ lieferte nach Aufarbeitung [10] und Destillation bei 65°/14 Torr 1,35 g (21,5%) 3; GC. ≥ 99%. - IR. (Film): 1965 (C=C=C), 1720 (C=O). - ¹H-NMR. (90 MHz, CCl₄): 5,35 (Heptett, J = 2,8, H-C(2)); 3,68 (s, 3 H, CH₃O); 1,80 (d, J = 2,8, 6 H, H₃C-C(4) und 3 H-C(5)).

C₇H₁₀O₂ (126,16) Ber. C 66,65 H 7,99% Gef. C 66,66 H 8,01%

4. 2,4-Dimethyl-2,3-pentadiensäure-methylester (4). In Anlehnung an [12] wurden 17,40 g (50 mmol) (Triphenylphosphonio)-(1-methoxycarbonyl)äthylid zusammen mit 2,66 g (25 mmol) Isobutyrylchlorid⁹⁾ in 65 ml Toluol während 1 Std. unter Rückfluss (N₂) gekocht. Nach Aufarbeitung [12] und Destillation

- ⁷⁾ Man kann annehmen, dass auch für die Abnahme von |²J| bei 2 gegenüber 1 analoge Effekte verantwortlich sind; der im Vergleich zu H sich auswirkende σ-Donor-Effekt einer Methylgruppe vermindert den elektronenziehenden Einfluss der Methoxycarbonylgruppe auf das gleiche Zentrum.
- ⁸⁾ Diketen wurde bei der *Fa. Fluka* bezogen; das Dimethylketen-Dimere nach [28] aus Isobutyrylchlorid in 46% Ausbeute erhalten (Smp. 112,5-113,5°; Lit. [28] 115-116°; IR. (KBr): 1745 und 1715 (C=O in 4-Ring-Diketonen), 1455 (CH₃), 1375/1360 und 1265 (C(CH₃)₂); ¹H-NMR. (90 MHz, CCl₄): 1,30 (s, 12 H)).
- ⁹⁾ Für die Versuche 2 und 4 wurden die im Handel erhältlichen Säurechloride frisch destilliert eingesetzt.

bei 70°/12 Torr resultierten 1,22 g (35%) 4; GC. \geq 99%. - IR. (Film): 1965 (C=C=C), 1720 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CCl_4): 3,68 (s, 3 H, CH_3O); 1,81 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,79 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ und 3 H-C(5)).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140,18) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,58 H 8,80%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. W. Lang & H.-J. Hansen, *Helv.* 62, 1025 (1979).
- [2] W. H. Pirkle, S. D. Beare & R. L. Muntz, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 4575 (1969); W. H. Pirkle, R. L. Muntz & I. C. Paul, *ibid.* 93, 2817 (1971).
- [3] R. R. Fraser, M. A. Petit & M. Miskow, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 3253 (1972).
- [4] M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle & S. D. Beare, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5924 (1972).
- [5] H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner & Ch. J. Latimer, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1493 (1974).
- [6] V. Prelog & G. Helmchen, *Helv.* 55, 2581 (1972).
- [7] K. R. Hanson, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2731 (1966).
- [8] H. Hirschmann & K. R. Hanson, *J. org. Chemistry* 36, 3293 (1971).
- [9] G. Wittig & A. Haag, *Chem. Ber.* 96, 1535 (1963).
- [10] Z. Hamlet & W. D. Barker, *Synthesis* 1970, 543.
- [11] S. D. Andrews, A. C. Day & R. N. Inwood, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2443.
- [12] H.-J. Bestmann & H. Hartung, *Chem. Ber.* 99, 1198 (1966).
- [13] A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden & D. M. Rackham, *Chem. Rev.* 73, 553 (1973).
- [14] W. Runge, *Z. Naturforsch.* 33b, 932 (1978).
- [15] W. Brügel, «Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution», Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1967.
- [16] a) M. L. Martin, G. J. Martin & R. Couffignal, *J. chem. Physics* 49, 1985 (1968); b) *idem*, *J. chem. Soc. (B)* 1971, 1282.
- [17] E. L. Allred, D. M. Grant & W. Goodlett, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 673 (1965).
- [18] B. L. Shapiro, M. D. Johnston, jr. & R. L. R. Towns, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 4381 (1972).
- [19] B. C. Mayo, *Chem. Soc. Rev.* 2, 49 (1973); M. D. McCreary, D. W. Lewis, D. L. Wernik & G. M. Whitesides, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1038 (1974); K. A. Kime & R. E. Sievers, *Aldrichimica Acta* 10, 54 (1977); G. R. Sullivan, 'Topics in Stereochemistry', Vol. 10, Herausgeber E. L. Eliel & N. L. Allinger, Interscience, New York 1978, S. 287.
- [20] J. A. Pople & A. A. Bothner-By, *J. chem. Physics* 42, 1339 (1965).
- [21] E. B. Whipple, J. H. Goldstein & L. Mandell, *J. chem. Physics* 30, 1109 (1959).
- [22] G. S. Reddy, L. Mandell & J. H. Goldstein, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4729 (1961).
- [23] S. L. Manatt & D. D. Elleman, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1579 (1962).
- [24] E. I. Snyder & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1582 (1962).
- [25] D. F. Koster & A. Danti, *J. phys. Chemistry* 69, 486 (1965).
- [26] D. R. Taylor, *Chem. Rev.* 67, 317 (1967).
- [27] W. E. Hanford & J. C. Sauer, 'Organic Reactions', Vol. 3, Herausgeber R. Adams, John Wiley & Sons, London 1947, S. 108ff.; vgl. D. Borrmann in Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», Vol. 7 (4), Herausgeber E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 53ff.
- [28] L. L. Miller & J. R. Johnson, *J. org. Chemistry* 1, 135 (1936); H. L. Herzog & E. R. Buchman, *ibid.* 16, 99 (1951).
- [29] W. Runge, *Z. Naturforsch.* 32b, 1296 (1977).