

CHROM. 7212

MOLEKÜLSTRUKTUR UND RETENTIONSVERHALTEN*

II. RETENTIONSVERHALTEN CYCLOALIPHATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE BEI DER GAS-ADSORPTIONS- UND GAS-VERTEILUNGSCROMATOGRAPHIE

W. ENGEWALD, K. EPSCH, J. GRAEFE und Th. WELSCH

Liebigstrasse 18, 701-Leipzig (D.D.R.)

SUMMARY

Molecular structure and retention behaviour. Retention behaviour of cycloaliphatic hydrocarbons in gas-solid chromatography and in gas-liquid chromatography

The retention indices of cycloalkanes, cycloalkenes, and some cycloalkadienes of the ring size C_6-C_{13} have been determined on a column packed with graphitized thermal carbon black, and compared with the corresponding data on squalane. The relationships between molecular structure and retention indices as well as homomorphism factors are discussed. According to the different separation principles of gas-solid chromatography and gas-liquid chromatography, respectively, the homomorphism factors are negative on graphitized thermal carbon black, but positive on squalane.

EINLEITUNG

Das Retentionsverhalten alicyclischer Kohlenwasserstoffe bei der Gas-Verteilungschromatographie (GVC) ist eingehend von Schomburg¹ untersucht worden. Er bestimmte die Retentionsindices einer grösseren Anzahl von gesättigten und ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen der Ringgrössen C_6-C_{12} auf einer apolaren und einer polaren Trennkapillare und diskutierte den Einfluss der Ringspannung auf die H - und ΔI -Werte.

Von Kouznetsov und Shcherbakova² wurden mittels Gas-Adsorptionschromatographie (GAC) die spezifischen Retentionsvolumina der Cycloalkane C_6-C_{12} an graphitiertem thermischen Russ (GTR) bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus der Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Adsorptionswärmen und den nach einem semiempirischen Nahrungsansatz berechneten Potentialenergien der Adsorption zogen die Autoren Schlüsse über die Geometrie der adsorbierten Moleküle.

Nach den Untersuchungen von Kiselev *et al.*³⁻⁸ beruht die Adsorption belie-

* 1. Mitteilung, siehe Lit. 11.

biger Moleküle auf der Oberfläche von GTR vorwiegend auf unspezifischen Anziehungskräften. Weil diese Wechselwirkungsenergien hauptsächlich vom Abstand zwischen der Graphitbasisfläche und den Atomen des adsorbierten Moleküls sowie von deren Polarisierbarkeit abhängig sind, ist die Adsorption an diesem Adsorbens besonders empfindlich bezüglich der geometrischen Struktur der untersuchten Stoffe. Sie lässt sich deshalb vorteilhaft zur Trennung und z.T. auch zur Identifizierung von Struktur- und Stereoisomeren anwenden⁷⁻¹¹. Für die analytische Praxis ist jedoch die Bestimmung absoluter Grössen wie der spezifischen Retentionsvolumina oder der Adsorptionswärmen zu aufwendig. Wir haben daher das in der GVC so erfolgreiche Retentionsindex-Konzept¹² auch in der GAC an GTR angewendet, weil die Retentionsindices relativ einfach und genügend genau gemessen werden können, weitgehend unabhängig von den apparativen Bedingungen sind und als logarithmische Grössen direkte Korrelationen zwischen Molekülstruktur und Retention erlauben^{13,14}. Darüber hinaus sollte sich damit die Möglichkeit bieten, die mittels GAC an GTR gemessenen Retentionswerte mit denen bei der GVC an unpolaren Trennflüssigkeiten zu vergleichen und so aus dem unterschiedlichen Retentionsverhalten an beiden stationären Phasen zusätzliche Informationen für die analytische Charakterisierung von Substanzen abzuleiten.

In dieser Arbeit haben wir die Retentionsindices der Cycloalkane und Cycloalkene der Ringgrösse C₆-C₁₃ sowie einiger Cycloalkadiene an einer GTR-Säule gemessen und mit den entsprechenden Squalan-Werten verglichen.

EXPERIMENTELLES

Zur Bestimmung der Retentionsindices wurden die erforderlichen *n*-Alkane jeweils dem Substanzgemisch zugemischt¹⁵; die Totzeit wurde aus den Bruttoretenzionszeiten dreier aufeinanderfolgenden *n*-Alkane¹⁶ ermittelt. Die tabellierten Retentionsindices stellen Mittelwerte aus drei bis fünf Messungen dar.

Durchgeführte Mehrfachbestimmungen ergaben, dass bei der GAC die Reproduzierbarkeit der Indexwerte in stärkerem Masse als bei der GVC von der Probengrösse abhängt, da der lineare Bereich der Adsorptionsisothermen relativ klein ist. Daher war es auch nicht möglich, die Retentionsindices aller cyclischen Kohlenwasserstoffe bei der gleichen Temperatur zu messen. Unter Beachtung der in Lit. 15 diskutierten Faktoren konnten bei genügend kleinen Probenmengen (unter 0.01 μ l Gesamtgemisch) bis auf ± 1.5 Indexeinheiten reproduzierbare Werte erhalten werden.

Die Arbeitsbedingungen zur Bestimmung der Retentionsindices an GTR waren: Gerät, Varian Moduline 1868.4 (Varian, Palo Alto, Calif., U.S.A); Säule, Stahl, 2 m \times 1.9 mm i.D., gefüllt mit GTR T-168* der Korngrösse 0.2-0.315 mm (spez. Oberfläche $s = 6 \text{ m}^2/\text{g}$); Trennzahl, $n_{TZ(g/g)} = 5.6$; Trägergas, Stickstoff; Strömungsgeschwindigkeit, 16 ml/min; Detektor, FID.

Die Arbeitsbedingungen zur Bestimmung der Retentionsindices an Squalan waren: Gerät, Eigenbau-Kapillargaschromatograph nach Döring und Estel¹⁷; Säule, Rasotherm-Glas, 100 m \times 0.23 mm i.D., berusst und imprägniert nach Grob¹⁸; Trägergas, Stickstoff, Vordruck 1.5 atm; Trennzahl, $n_{TZ(g/g)} = 78$.

* Freundlicherweise von Frau Prof. K. D. Ščerbakova (Moskau) zur Verfügung gestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die von uns an GTR und Squalan bestimmten Retentionsindices I^{GTR} bzw. I^S sind zusammen mit den von Schomburg¹ an einer mit Squalan imprägnierten Stahlkapillare gemessenen I^S -Werten in Tabelle I zusammengefasst. Aus der Gegenüberstellung der I^{GTR} - und I^S -Werte werden grosse Unterschiede im Retentionsverhalten der cyclischen Verbindungen bei der GAC an GTR und der GVC an Squalan sichtbar.

Nach der Art der zwischenmolekularen Wechselwirkungen kann man sowohl Squalan als auch GTR als unpolare stationäre Phasen betrachten. Die für das Reten-

TABELLE I

RETENTIONSINDICES DER ALICYCLISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE AN GTR UND SQUALAN

Verbindung	Kp. (°C)	An GTR		An Squalan		
		T_{Sautle} (°C)	I^{GTR}	I^S gemessen bei 42.5°	Aus Lit. 1	
					T_{Sautle} (°C)	I^S
Cyclohexan	80.7	110	509	659.5	70	668
Cyclohexen	83.0		532	668.6		677
Cyclohexadien-(1,3)	81.5		537	651.8		655
Cyclohexadien-(1,4)	88.5		568	686.7		694
Benzol	80.1		568	636.4		644
Cycloheptan	118.8	160	606	790.9	80	804
Cyclohepten	115		607	773.5		785
Cycloheptadien-(1,3)	121.5		642	795.9		
Cycloheptadien-(1,4)	116		623	783.6		
Cyclooctan	151.1	160	688	908.3	80	925
cis-Cycloocten	114 ?		672	882.6		895
trans-Cycloocten	143		686			899
Cyclooctadien-(1c,3c)	141		674	873.8		889
Cyclooctadien-(1c,4c)	145.2		674	882.3		895
Cyclooctadien-(1c,5c)	148.4		686	907.4		915
Cyclononan	178.4	200	792		120	1049
cis-Cyclononen	170.1		767			1029
trans-Cyclononen	170		779			1024
Cyclodecan	202	200	908		120	1147
cis-Cyclodecen	195.6		870			1130
trans-Cyclodecen	193		879			1120
Cycloundecan	221	220	1019		120	1235
cis-Cycloundecen			991			1223
trans-Cycloundecen			991			1214
Cyclododecan	239	240	1149		120	1326
cis-Cyclododecen			1111			1315
trans-Cyclododecen			1099			1306
Cyclotridecan	256	280	1268			
cis-Cyclotridecen			1230			
trans-Cyclotridecen			1221			

tionsverhalten verantwortlichen nichtspezifischen Wechselwirkungen, die von der Grösse, Gestalt und Polarisierbarkeit der beteiligten Partner abhängen, kommen jedoch bei beiden Phasen auf unterschiedliche Weise zustande: Bei der GVC können die gelösten Moleküle nach allen Seiten mit der Trennflüssigkeit in Wechselwirkung treten, und die Retentionszeit einer Substanz ist ihrer Lösungswärme in der Trennflüssigkeit—d.h. der Summe aus Verdampfungs- und Mischungswärme— proportional. Für unpolare Trennflüssigkeiten wurde gefunden, dass die Elutionsreihenfolge weitgehend von den Dampfdrücken bzw. Molvolumina der untersuchten Stoffe bestimmt wird^{14,10}. In Übereinstimmung mit den höheren Siedepunkten weisen die Cycloalkane und Cycloalkene auf Squalan daher stets höhere Indexwerte auf als die entsprechenden *n*-Alkane gleicher C-Zahl.

Bei der GAC an einem unspezifischen Adsorbens mit ebener Oberfläche können die Moleküle nur von einer Seite an das Adsorbens herantreten, so dass ihr sterischer Bau zum ausschlaggebenden Faktor für die Stärke der Adsorptionsenergie wird. Dabei liefert jedes Atom des adsorbierten Moleküls einen inkrementellen Beitrag, der mit zunehmender Entfernung dieses Atoms vom "Gleichgewichtsabstand" zur Graphitebene abnimmt^{5,6}.

Die Indexwerte der Cycloalkane und Cycloalkene sind auf GTR in jedem Fall geringer als die der entsprechenden *n*-Alkane, weil (a) bei der Mehrzahl der alicyclischen Verbindungen eine koplanare Anordnung der Moleküle auf der Graphitebene im Gegensatz zu den Alkanen nicht ohne weiteres realisiert werden kann und (b) das Cycloalkan C_nH_{2n} im Vergleich zu dem entsprechenden *n*-Alkan C_nH_{2n+2} zwei H-Atome weniger enthält (analoges gilt für die ungesättigten Verbindungen).

Diskussion der I^{GTR} -Werte

Die Retentionsindices der *n*-Alkane betragen definitionsgemäss das Hundertfache ihrer C-Zahl. Daher folgt aus der von Kiselev *et al.*^{8,9} für die *n*-Alkane gefundenen Linearität zwischen den isosterischen Adsorptionswärmern Q_1 und der Kohlenstoffzahl *n* auch ein linearer Zusammenhang zwischen den Adsorptionswärmern und den Retentionsindices. Wie Fig. 1, in der die von uns gemessenen Retentionsindices

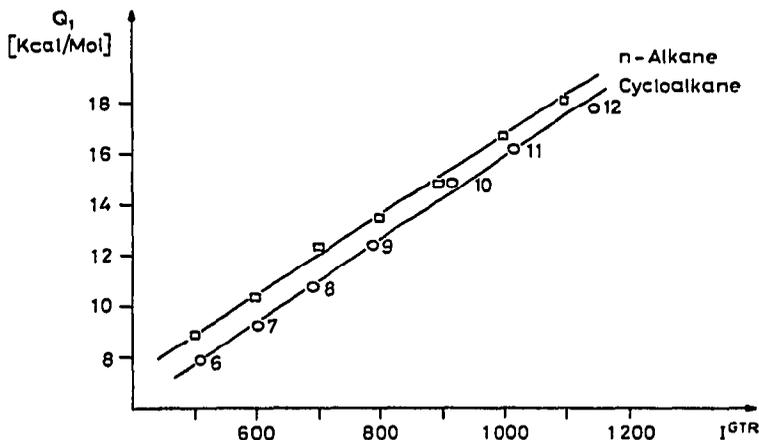


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den Retentionsindices an GTR und den isosterischen Adsorptionswärmern Q_1 für einige *n*-Alkane und Cycloalkane.

der Cycloalkane gegen die von Kouznetsov und Shcherbakova² bestimmten isosterischen Adsorptionswärmen aufgetragen sind, zeigt, gilt diese Linearität zwischen Q_1 und I^{GTR} auch für andere Stoffklassen.

Beim Vergleich der Retentionsdaten der gesättigten und ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe gleicher Ringgröße muss man in Betracht ziehen, dass die Einführung von Doppelbindungen in den Ring mit einem Verlust von Wasserstoffatomen verbunden ist und damit zu einer Verringerung der Adsorptionsenergie führen sollte, wobei die Änderung des Hybridisierungszustandes²⁰ ebenso wie die unterschiedliche sterische Anordnung der H-Atome unbeachtet bleibt. Andererseits können Doppelbindungen in vielen Fällen zu einer Einebnung des Ringes und damit zu einer günstigeren Orientierung des Moleküls auf der Graphitebene führen, so dass eine Vergrößerung der Adsorptionsenergie resultiert. Letzterer Effekt ist besonders bei den C_6 -Ring-Kohlenwasserstoffen ausgeprägt^{2,8}. Wir haben die Retentionsindices der C_6 -Ring-Kohlenwasserstoffe Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien-(1,3), Cyclohexadien-(1,4) und Benzol (vgl. Tabelle I) mit den Resultaten experimenteller und theoretischer Untersuchungen²¹⁻²⁶ über die Molekülgeometrie verglichen. Die aus spektroskopischen Daten und Konformationsberechnungen abgeleiteten Vorzugskonformationen dieser Verbindungen sind in Fig. 2 dargestellt. Ein Vergleich dieser Formen zeigt, dass vom sesselförmig gebauten Cyclohexan über Cyclohexen, Cyclohexadien-(1,3) und Cyclohexadien-(1,4) bis zum eben gebauten Benzol eine schrittweise Einebnung des Ringes erfolgt und damit eine günstigere Anordnung der Moleküle auf der Graphitebene möglich ist. Im Einklang mit diesen Vorstellungen nehmen die von uns gemessenen I^{GTR} -Werte in der gleichen Reihenfolge zu.

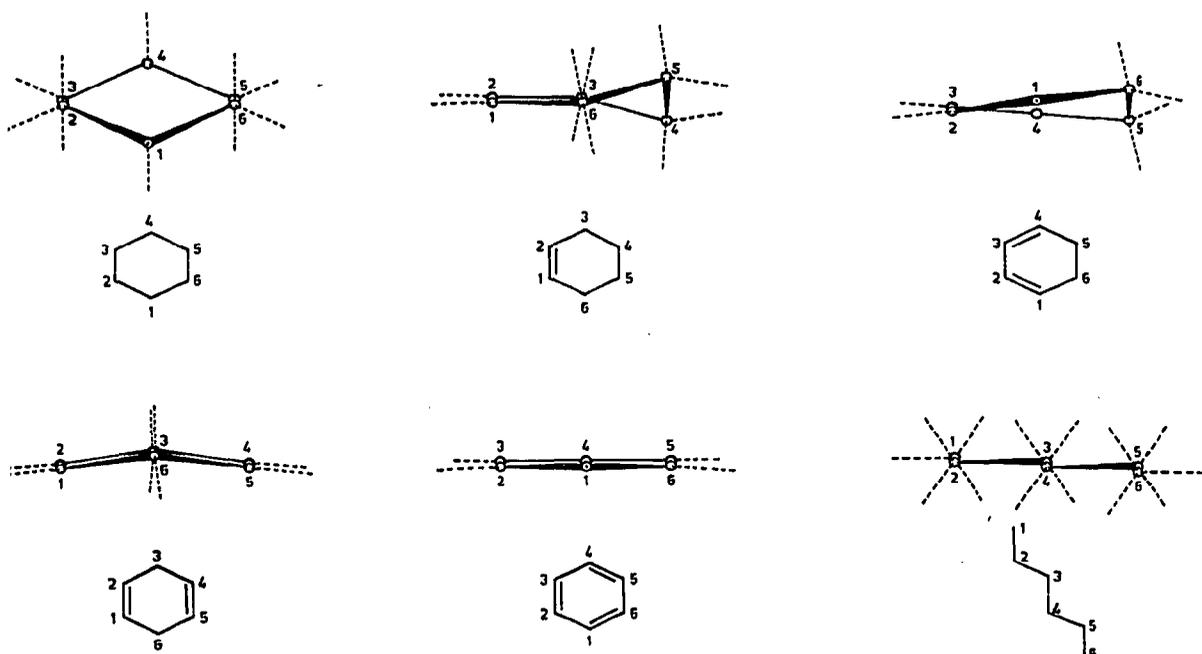


Fig. 2. Vorzugskonformationen von Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien-(1,3), Cyclohexadien-(1,4) und Benzol im Vergleich zu *n*-Hexan.

Die geringe Indexdifferenz zwischen Cyclohexen und Cyclohexadien-(1,3) sowie zwischen Cyclohexadien-(1,4) und Benzol weist darauf hin, dass jeweils der durch die Einebnung erzielte Energiegewinn durch die Abnahme der Adsorptionsenergie infolge des Verlustes zweier H-Atome nahezu kompensiert wird.

In gleicher Weise kann auch das gaschromatographische Verhalten der C₇-Ring-Kohlenwasserstoffe Cycloheptan und Cyclohepten gedeutet werden. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, besteht bei diesen kein signifikanter Unterschied zwischen den I^{GTR} -Werten. Erst die Cycloheptadiene können sich günstiger auf der Graphitebene anordnen. Im Gegensatz zu den isomeren Cyclohexadienen liegt dabei der I^{GTR} -Wert des Cycloheptadiens-(1,3) deutlich über dem des 1,4-Diens. Dieser Befund kann nur so gedeutet werden, dass Cycloheptadien-(1,3) die von Chiang und Bauer²⁷ aus Elektronenbeugungsuntersuchungen abgeleitete Konformation einnimmt, bei der keine Torsion um die C₂-C₃-Bindung vorliegt, wie sie Favini *et al.*²¹ für die thermodynamisch stabilere Form berechnet haben.

Für die untersuchten alicyclischen Kohlenwasserstoffe der Ringgrößen C₈-C₁₃ ist charakteristisch, dass auf GTR die Olefine ebenso wie in der aliphatischen Reihe⁹ vorden entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen eluiert werden. Bemerkenswert ist dabei die Retentionsfolge der *cis/trans*-isomeren Cycloalkene. Während *trans*-Cycloocten, *trans*-Cyclononen und *trans*-Cyclodocen jeweils einen höheren I^{GTR} -Wert als die entsprechenden *cis*-Cycloalkene aufweisen und sich offensichtlich vorteilhafter auf der Graphitoberfläche anordnen, haben *cis*- und *trans*-Cycloundecen den gleichen Retentionsindex und können auf GTR nicht getrennt werden; *trans*-Cyclododecen und *trans*-Cyclotridecen werden schliesslich vor ihren *cis*-Isomeren eluiert. Bei einem Vergleich der I^{GTR} -Werte innerhalb der homologen Reihen der Cycloalkane, *cis*-Cycloalkene und *trans*-Cycloalkene wird ersichtlich, dass die Zunahme der Ringgrösse nicht mit einer konstanten Vergrößerung der Indices verbunden ist. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Homomorphiefaktoren H nach Schomburg^{1,13}, d.h. die Indexdifferenzen zwischen den untersuchten Verbindungen und den n -Alkanen gleicher C-Zahl bildet:

$$H^{\text{GTR}} = I_{(\text{Substanz})}^{\text{GTR}} - I_{(n\text{-Alkan})}^{\text{GTR}} \quad (T = \text{const.})$$

Aus den eingangs diskutierten Gründen müssen die Homomorphiefaktoren der alicyclischen Kohlenwasserstoffe an GTR stets negativ sein. In Fig. 3 sind die H^{GTR} -Werte für die Cycloalkane sowie *cis*- und *trans*-Cycloalkene gegen die Ringgrösse aufgetragen. Aus der graphischen Darstellung für die H^{GTR} -Werte der Cycloalkane wird ersichtlich, dass Cyclooctan und Cyclononan im Minimum der Kurve liegen. Diese Moleküle sollten demnach stärker gefaltet sein als andere Cycloalkane und sich nur ungünstig zu einer Ebene orientieren können. Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass eine Einebnung dieser Ringe eine starke Zunahme von Torsions-, Bindungswinkel- sowie von transannularen Spannungen zur Folge hat.

Mit zunehmender Ringgrösse erhöht sich die konformative Beweglichkeit der Cycloalkane, so dass in steigendem Masse eine relativ günstigere Anordnung auf der Graphitebene möglich wird, ohne dass jedoch die Zick-Zack-Konformation von n -Alkanen erreicht werden kann.

Analog lassen sich die Kurven für die H^{GTR} -Werte der *cis*-Cycloalkene und *trans*-Cycloalkene interpretieren.

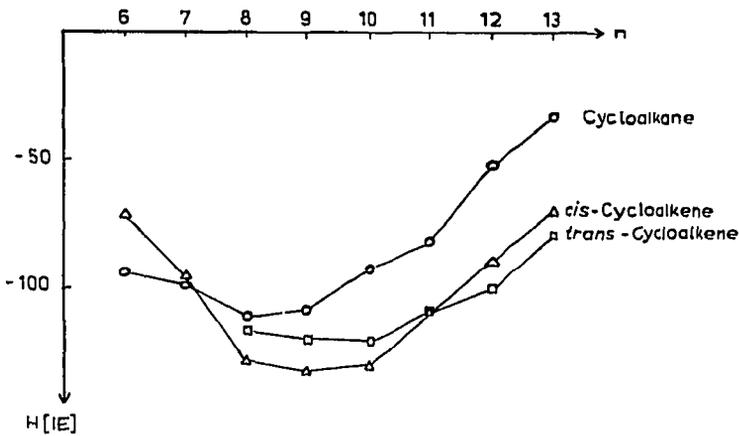


Fig. 3. Abhängigkeit der H^{GTR} -Werte der Cycloalkane und Cycloalkene von der Ringgröße n .

Diskussion der H^S -Werte

In Fig. 4 sind die von Schomburg¹ angegebenen Homomorphiefaktoren H^S der Cycloalkane sowie der *cis*- und *trans*-Cycloalkene an Squalan in Abhängigkeit von der Ringgröße dargestellt. Im Gegensatz zur GAC werden bei der GVC stets positive H^S -Werte gefunden.

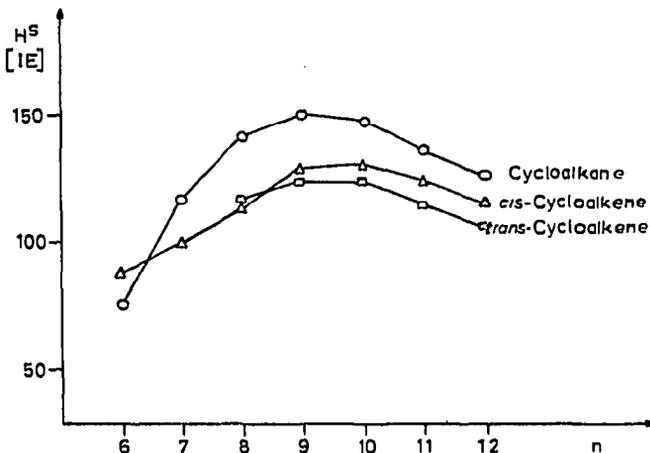


Fig. 4. Abhängigkeit der von Schomburg¹ bei 120° bestimmten H^S -Werte der Cycloalkane und Cycloalkene von der Ringgröße n .

Die Kurve für $H^S_{\text{Cycloalkan}}$ durchläuft ein Maximum in Bereich der mittleren Ringe. Diese "gaschromatographische Polarität" wird von Schomburg¹ auf eine durch Deformation der Valenzwinkel und Änderung der Torsionswinkel bedingte Änderung der Polarisierbarkeit zurückgeführt. Der Verlauf der Kurve ähnelt der Abhängigkeit der Verbrennungswärmen H_c der Cycloalkane pro Methylengruppe, die allgemein als Mass für die Ringspannung, d.h. für die thermodynamische Stabilität des Ringes gilt²⁸. Wie Fig. 5 zeigt, ergibt sich daher auch ein grober linearer Zu-

sammenhang zwischen den H^S -Werten der Cycloalkane und ihren Verbrennungswärmen pro Methylengruppe.

Mit Ausnahme von Cyclohexen, das entsprechend seinem höheren Siedepunkt einen grösseren Retentionsindex als Cyclohexan aufweist, werden die Cycloalkene ebenso wie die Alkene¹³ vor den jeweiligen gesättigten Kohlenwasserstoffen eluiert; sie sind deshalb auch durch kleinere H^S -Werte charakterisiert. Sieht man von dem Paar *cis/trans*-Cycloocten ab, so besitzen dabei jeweils die *cis*-Cycloalkene grössere I^S - und H^S -Werte als die *trans*-Isomeren.

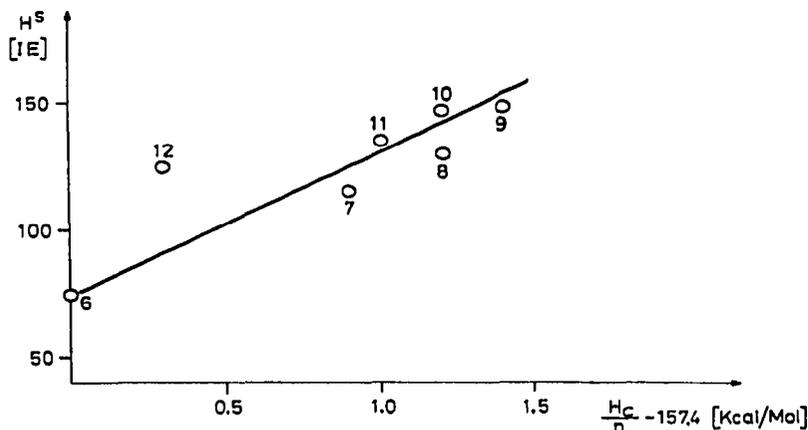


Fig. 5. Graphische Darstellung der H^S -Werte der Cycloalkane gegen die Verbrennungswärmen H_c pro Methylengruppe.

Während bei den Cyclohexadienen und Cyclooctadienen—wie bereits von Schomburg¹ festgestellt— die 1,3-Diene niedrigere I^S - und H^S -Werte als die 1,4-Diene aufweisen, fanden wir für die Cycloheptadiene eine umgekehrte Reihenfolge: In Übereinstimmung mit seinem höheren Siedepunkt besitzt das Cycloheptadien-(1,3) einen höheren H^S -Wert als das 1,4-Dien.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die aus den Retentionsindices an GTR und Squalan erhaltenen Homomorphiefaktoren H^{GTR} und H^S lassen nicht nur die unterschiedlichen Trennprinzipien beider stationärer Phasen, sondern auch die strukturellen Besonderheiten der einzelnen alicyclischen Kohlenwasserstoffe gut erkennen. Die Untersuchungen zeigen, dass die I^{GTR} - bzw. H^{GTR} -Werte ebenso wie die in der GVC angewandten Retentionsindices und Indexdifferenzen ($\Delta I, H$) charakteristische Grössen darstellen und sowohl zur Diskussion von Struktureinflüssen auf das Retentionsverhalten als auch zur Identifizierung von Komponenten herangezogen werden können. Ein Vergleich des Retentionsverhaltens auf Squalan und GTR ist besonders in solchen Fällen nützlich, in denen die aus GVC-Retentionsdaten und der GC-MS-Kopplung erhaltenen Informationen noch nicht zur sicheren Strukturaufklärung ausreichen (vgl. Lit. 11).

DANK

Frau Prof. K. D. Ščerbakova und Herrn Prof. A. V. Kiselev von der Staatlichen Moskauer Lomonosov Universität danken wir für die gewährte Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Retentionsindices von Cycloalkanen, Cycloalkenen und einigen Cycloalkadienen der Ringgrößen C_6 – C_{13} wurden an einer mit graphitierterm thermischen Russ gepackten Säule bestimmt und mit den entsprechenden Werten an Squalan verglichen. Die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Retentionsindices sowie Homomorphiefaktoren werden diskutiert. Entsprechend den unterschiedlichen Trennprinzipien der Gas-Adsorptionschromatographie und der Gas-Verteilungschromatographie werden an GTR negative, an Squalan dagegen positive Homomorphiefaktoren gefunden.

LITERATUR

- 1 G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 23 (1966) 18.
- 2 A. V. Kuznetsov und K. D. Shcherbakova, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 21.
- 3 A. V. Kiselev und Ya. I. Yashin, *Gas-Adsorption-Chromatography*, Plenum Press, New York, 1969.
- 4 A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und Ya. I. Yashin, *Zh. Struct. Khim.*, 10 (1969) 951.
- 5 A. V. Kiselev, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 84.
- 6 N. N. Avgul und A. V. Kiselev, in P. L. Walker (Herausgeber), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6, Marcell Dekker, New York, 1970, S. 1.
- 7 K. D. Shcherbakova, *Sovremennye Problemi Fizicheskoi Khimii*, Band IV, Moskau, 1970, S. 467.
- 8 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, R. S. Petrova und K. D. Shcherbakova, *Chromatographia*, 4 (1971) 495.
- 9 O. G. Eisen, A. V. Kiselev, A. E. Pilt, S. A. Rang und K. D. Shcherbakova, *Chromatographia*, 4 (1971) 448.
- 10 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und I. S. Zamanskaja, *Chromatographia*, 5 (1972) 278.
- 11 W. Engewald, J. Graefe, A. V. Kiselev, K. D. Ščerbakova und Th. Welsch, *Chromatographia*, im Druck.
- 12 E. Sz. Kováts und A. Wehrli, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 13 G. Schomburg, *Chromatographia*, 4 (1971) 286.
- 14 L. Rohrschneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 77 (1973) 197.
- 15 R. Kaiser, *Chromatographia*, 3 (1970) 388.
- 16 R. Kaiser, *Chromatographia*, 2 (1969) 219.
- 17 C. E. Döring und D. Estel, *NV-FE 68-14*, VEB Leuna-Werke, Merseburg.
- 18 K. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1362.
- 19 L. Rohrschneider, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 11 (1968) 146.
- 20 A. V. Kiselev, D. P. Poshkus und A. Ya. Afreimovich, *J. Chem. Soc. Faraday*, im Druck.
- 21 G. Favini, F. Zuccarello und G. Buemi, *J. Mol. Struct.*, 3 (1969) 385.
- 22 N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5734.
- 23 N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3893.
- 24 H. Oberhammer und S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 10.
- 25 M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 2305.
- 26 G. Favini, G. Buemi und M. Raimondi, *J. Mol. Struct.*, 2 (1968) 137.
- 27 J. F. Chiang und S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 420.
- 28 E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag-Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966, S. 231.