

Stereochemie der Polycyclane, 1. Mitt.:

Synthese von *cis-cis-anti-cis-cis*-Hexadecahydropyren durch stereoselektive Hydrierung des [2.2]Metacyclophans

Von

Elisabeth Langer und H. Lehner*

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. April 1973)

Stereochemistry of Polycyclanes, I.: Synthesis of cis-cis-anti-cis-cis-Hexadecahydropyrene by Stereoselective Hydrogenation of [2.2]Metacyclophane

Catalytic hydrogenation of [2.2]metacyclophane yields *cis-cis-anti-cis-cis*-hexadecahydropyrene (**4**) by a trans-anular cyclization between positions 8 and 16. **4** can be isomerized to give *trans-trans-anti-trans-trans*-hexadecahydropyrene (**1**), so far the only known configurational isomer of that tetracyclane series. The configuration of **4** was established by means of $^{13}\text{C-NMR}$ - and $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy as well as by $^1\text{H-NMR}$ -studies of selectively deuterated **4** (**4-d₁₀**), accessible by catalytic deuteration of [2.2]metacyclophane.

Einleitung

Von den polycyclischen, aus sechsgliedrigen Ringen aufgebauten perhydrierten Kohlenwasserstoffen sind die konfigurationsisomeren Bicyclane (Decalin¹) und Tricyclane (Perhydroanthracen^{1, 2, 3}, Perhydrophenanthren^{1, 4, 5}, Perhydrophenalen^{6, 7, 8}) größtenteils bekannt und eingehend untersucht. Diese Studien betrafen sowohl das Reaktionsverhalten innerhalb einer Reihe von Stereoisomeren sowie deren energetischen Beziehungen als auch physikalische Eigenschaften. Über die tetracyclischen Sechsring-Kohlenwasserstoffe hingegen ist — von den Tetracyclanen Perhydrotriphenylen⁹ und Perhydrochrysen^{10, 11} abgesehen — nur sehr wenig bekannt. Der Grund dafür liegt wohl in der großen Zahl möglicher Isomere sowie in den bei solchen Studien unvermeidlichen, sehr aufwendigen Trennoperationen; außerdem ist die Zahl

* Herrn Prof. Dr. F. Hecht zum 70. Geburtstag gewidmet.

beweiskräftiger, leicht zugänglicher Methoden, die zur eindeutigen Konfigurationszuordnung und Unterscheidung von Isomeren ohne funktionelle Gruppen zur Verfügung stehen, beschränkt.

Dies führte wiederholt zu Versuchen, die Konfigurationen von Polycyclanen aus dem Vergleich physikalischer Meßgrößen herzuleiten^{8, 9, 12, 13, 14}. So wurden z. B. die Brechungsindices, Dichten, Viskositäten oder Retentionsindices der einzelnen Isomeren einer Reihe mit deren relativen thermodynamischen Stabilitäten verknüpft und mehrfach ausgezeichnete Übereinstimmung^{8, 14}, manchmal jedoch Ausnahmen gefunden^{8, 15}. Haben derartige Beziehungen auch großen heuristischen Wert, so tragen sie zur Konfigurationsermittlung einer noch nicht erschlossenen Isomerenreihe nicht wesentlich bei, da ihr Wahrheitsgehalt ja der Prüfung durch eine exakte Methode bedarf, und jede mit Hilfe eines derartigen Verfahrens getroffene Zuordnung unsicher ist.

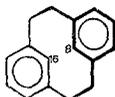


Abb. 1. [2.2]Metacyclophan

Als Methode der Wahl zur Konfigurationsermittlung erweisen sich die Röntgenbeugung sowie die ^{13}C - in Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Im Verlaufe unserer Arbeiten über chirale [2.2]Metacyclophane^{16, 17, 18, 19} haben wir durch Hydrierung von [2.2]Metacyclophan (s. Abb. 1) eines der isomeren Hexadecahydropyrene^{16, 20} erhalten, dem fälschlich²¹ die Konstitution des Dodecahydro[2.2]metacyclophans zugeordnet wurde. Dies veranlaßte uns, die Konfiguration dieses Produktes zu klären und weitere Studien über Polycyclane auszuführen.

Nomenklatur, Isomerie und Stabilität der Hexadecahydropyrene

Die Konstitution des Hexadecahydropyrens bedingt die Anwesenheit zweier Arten von Chiralitätszentren (s. Abb. 2). Davon sind vier (die peripheren Zentren 3a, 5a, 8a, 10a) *zwei* Ringen und zwei (die *intra*annularen Zentren 10b, 10c) *drei* Ringen gemeinsam.

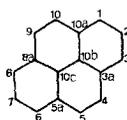
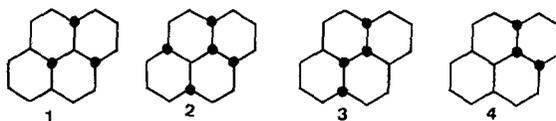


Abb. 2

Die relativen Konfigurationen zwischen peripheren und *intra*-annularen Zentren bezeichnen wir mit *cis* bzw. *trans*, die zwischen den beiden *intra*annularen selbst mit *syn* bzw. *anti*. Die Reihenfolge der Bezeichnung gibt also die relativen Konfigurationen zwischen den C-Atomen 10a—10b, 3a—10b, 10b—10c, 8a—10c und 5a—10c an (s. Schema 1). **1** wäre somit als *trans—trans—anti—trans—trans*-Hexadecahydropyren zu benennen. Diese vereinfachte Nomenklatur lehnt sich an die in dieser Stoffklasse übliche Bezeichnungsweise an (vgl.^{3, 4, 9}), ist jedoch nicht „offiziell“. Der anerkannte Name z. B. für **1** müßte (1,2,3,3*a*,4,5,5*a*t,6,7,8,8*a*t,9,10,10*a*c,10*b*t,10*c*c)-Hexadecahydropyren lauten. Im experimentellen Teil haben wir dieses Nomenklatursystem verwendet. Unter den zwanzig möglichen Stereoisomeren sind acht Mesoformen und sechs Paare von Enantiomeren. Bei den vier Isomeren **1**, **2**, **3** und **4** (s. Schema 1) (3 Mesoformen: **1**, **2**, **4** und ein Enantiomeren-Paar: **3**) liegen alle vier kondensierten Cyclohexanringe in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor. Eine Stabilitätsabschätzung im Vergleich zum thermodynamisch stabilsten Isomeren gibt Tab. 1. Hier bedeutet $\Delta\Delta G_{353}$ die freie Enthalpiedifferenz zum stabilsten Isomeren **1** bei $T = 353$ °K.

Schema 1



Die Werte für die Enthalpien ΔH wurden aus der Zahl der synclinalen Wechselwirkungen berechnet (pro synclinaler Wechselwirkung haben wir 800 cal angesetzt¹). Keines der in der Tab. 1 angegebenen Isomeren enthält 1,3-diaxiale Wechselwirkungen. Der Entropieterm ΔS_i setzt sich aus der äußeren Symmetriezahl, σ_i , und der Mischungsentropie (**3** liegt ja als rac. Gemisch vor) zusammen. Konformationsenthalpien und -entropien konnten wegen der weitgehenden konformativen Homogenität der Isomeren unberücksichtigt bleiben. Bei allen anderen Isomeren liegt zumindest ein Cyclohexanring in der — im Vergleich zur Sesselkonformation enthalpisch ungünstigen ($\Delta H = 5600$ cal), entropisch freilich günstigeren ($\Delta S \approx 5$ Cl)²² — flexiblen Wannens-Konformation vor. Somit ergibt sich im mittleren Temperaturbereich die relative thermodynamische Stabilität der Hexadecahydropyrenisomeren als **1** > **2** > **3**.

Bei¹² wird die Reihenfolge **1** > **3** > **2** > **4** angegeben. Darüber hinaus basiert die an dieser Stelle vorgenommene Konfigurationszuord-

nung für **3** (Schmp. 90°) auf einer falschen Argumentation: Es wird aus einem Vergleich der Isomerisierungsgeschwindigkeiten zweier isolierter Isomere zu **1** auf deren relative thermodynamischen Stabilitäten geschlossen. Auf Grund der angegebenen Siedepunkte und Brechungsindizes würde nach unserer Meinung dem Isomeren mit dem Schmp. 90° eher die Konfiguration **2** zukommen.

1 stellt also das stabilste Hexadecahydropyren dar; die Energiedifferenz zum nächst stabilen Isomeren (**2**) ist so groß, daß die Gleichgewichtsmischung (bei 80 °C) 98% **1** und 2% **2** enthält.

Tabelle 1. Relative thermodynamische Stabilitäten der Hexadecahydropyrene **1**, **2**, **3**, **4**

	Punktgruppe	σ	Anzahl der sc-Wechselwirkungen	ΔH [cal/mol]	ΔS [Cl]	ΔG_{353} [cal/mol]	$\Delta\Delta G_{353}$ [cal/mol]
1 (<i>ttatt</i>) Meso	C_{2h}	2	0	0	— 1,38	486	0
2 (<i>ccatt</i>) Meso	C_s	1	4	3200	0	3200	2714
3 (<i>ctstc</i>) Racemat	C_2	2	5	4000	+ 1,38 — 1,38 } 0	4000	3514
4 (<i>ccacc</i>) Meso	C_{2h}	2	8	6400	— 1,38	6886	6400

Unter Äquilibrierungsbedingungen müßten also alle Hexadecahydropyrenisomeren in das thermodynamisch stabilste **1** (Schmp. 103°)¹² übergehen. Tatsächlich konnten wir sowohl ein (in seiner Zusammensetzung nicht näher untersuchtes) flüssiges Isomeregemisch (erhalten bei der Druckhydrierung von Pyren) als auch reines **4** selbst (zur Konfigurationsermittlung s. unten) mit $AlCl_3$ in siedendem Benzol nahezu vollständig zu **1** isomerisieren.

Konfigurationsermittlung des Hydrierungsproduktes

Die erste Information bezüglich der Symmetrieeigenschaften des Hydrierungsproduktes von [2.2]Metacyclophan hatte uns das ¹³C-NMR-Spektrum (¹H-entkoppelt) (s. Abb. 3) geliefert. Die fünf Resonanzsignale sind nur mit den Punktgruppen C_{2v} (**5**, **6**) bzw. C_{2h} (**1**, **4**)

(s. Schema 2) vereinbar; somit ließen sich zehn der vierzehn möglichen Konfigurationen ausschließen. Da sich die Verbindung bei der Äquilibrierung in ein neues Isomeres, nämlich **1**, überführen ließ, konnten wir für das fragliche Produkt auch die Konfiguration **1** ausschließen und das Problem somit auf die Unterscheidung zwischen den drei Konfigurationen **4**, **5** und **6** reduzieren.

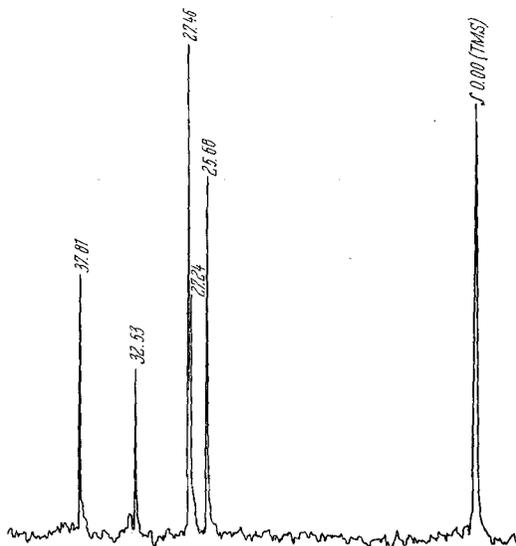
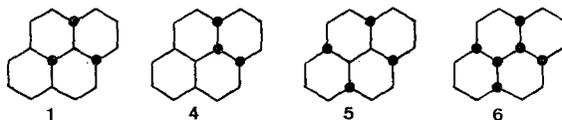
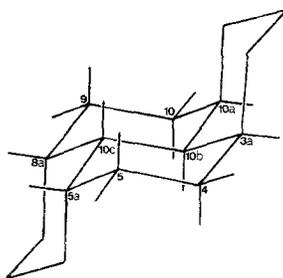


Abb. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ von **4** in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1), 22,62 MHz, ^1H -Breitband-entkopplung. Die Zahlen über den einzelnen Resonanzsignalen geben die chemische Verschiebung (ppm) relativ zum *TMS*-Signal an

Schema 2



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) ist im Vergleich zur Struktur des Moleküls einfach, läßt es doch Teile eines $AA'BB'$ -Spektrums vermuten; dieses Partialspektrum könnte nur von den Protonen an C-4, C-5 bzw. C-9, C-10 herrühren. Es kann aber andererseits nur dann ein Spektrum dieses Typs erwartet werden, wenn die Kopplungskonstanten zwischen diesen und den an den tertiären C-Atomen 3a, 5a bzw. 8a, 10a befindlichen Protonen klein (0–2 Hz) sind. Diese Forderung erfüllt nur **4**



4

Abb. 4

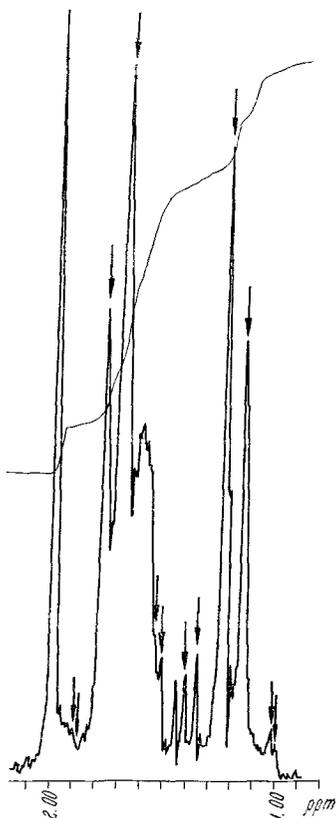


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ - von deuteriertem **4** in CDCl_3 , 100 MHz; die Parameter des errechneten $AA'BB'$ -Spektrums der Protonen an C-4—C-5 bzw. C-9—C-10 sind: $\delta_{4\text{äqu}} = \delta_{5\text{äqu}} = 169,1$ Hz, $\delta_{4\text{ax}} = \delta_{5\text{ax}} = 120,9$ Hz; $J_{4\text{ax}-5\text{ax}} = 14,5$ Hz, $J_{4\text{ax}-5\text{äqu}} = J_{5\text{ax}-4\text{äqu}} = 3,7$ Hz, $J_{4\text{äqu}-4\text{ax}} = J_{5\text{äqu}-5\text{ax}} = -12,9$ Hz, $J_{4\text{äqu}-5\text{äqu}} = 2,4$ Hz; gleiches gilt für das $AA'BB'$ -Spektrum der Protonen an C-9 und C-10. Die Pfeile über den Resonanzsignalen geben das $AA'BB'$ -Partialspektrum an

(s. Abb. 4), dessen Torsionswinkel zwischen den axialen bzw. äquatorialen Protonen an C-4 und dem tertiären Proton an C-3a gleich sind und 60° betragen.

Das gleiche gilt für die Torsionswinkel der Protonen an C-5—C-5a, C-9—C-8a und C-10—C-10a (s. Abb. 4). Das entspricht den Kopplungskonstanten $J_{4ax-3a} = J_{4äqu-3a} = 1,8$ Hz und bedeutet, daß die Protonen an C-3a, C-5a, C-8a und C-10a äquatoriale Lage einnehmen. Wenn es also gelingen sollte, die Protonen an C-3a, C-5a, C-8a und C-10a durch Deuterium zu ersetzen, so müßte das $AA'BB'$ -Spektrum erhalten bleiben, und die Resonanzsignale müßten wegen $J_{HH} > J_{HD}$ schärfer werden. Deshalb haben wir [2.2]Metacyclophan unter denselben Bedingungen, unter denen die Hydrierung erfolgte, in Essigsäure- d_1 mit D_2 katalytisch deuteriert.

Im 1H -NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung (s. Abb. 5) ließ sich nicht nur das $AA'BB'$ -Spektrum durch das Wegfallen einiger Resonanzsignalüberlagerungen deutlicher erkennen, sondern auch die erwartete Verschärfung der Signale beobachten. Zudem zeigte sich, daß das etwas breite Resonanzsignal bei 2,0 ppm, das von den Protonen an C-10b und C-10c herrührt, erhalten geblieben war (kein Einbau von Deuterium, s. Abb. 5) und ebenfalls schärfer wurde. Bei einer Inspektion des Stereomodells von 4 (s. Abb. 4) wird dies verständlicher: Der Torsionswinkel der Protonen an C-10b zu C-3a bzw. C-10a (dasselbe gilt für C-10c zu C-5a bzw. C-8a) ist ebenfalls $\approx 60^\circ$, daher ist $J_{10b-3a} = J_{10b-10a} = J_{10c-5a} = J_{10c-8a} = 1,8$ Hz, die Protonen an C-10b und C-10c müssen also axial angeordnet sein. Der Erhalt der Protonen an C-10b und C-10c bei der Deuterierung des [2.2]Metacyclophans beweist, daß dem transanularen Ringschluß *keine* Dehydrierung vorangeht. Über den Reaktionsverlauf soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Die Parameter des $AA'BB'$ -Spektrums der Protonen an C-4—C-5 bzw. C-9—C-10 wurden aus dem aktuellen Spektrum mit Hilfe eines Rechenprogramms (LAOCOON III)²³ ermittelt und finden sich in der Legende zur Abb. 4.

Dank

Für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. K. Schlögl zu größtem Dank verpflichtet. Fr. Ch. Seidl danken wir für die wertvolle experimentelle Mithilfe, Herrn Doz. Dr. H. Falk für anregende Diskussionen. Weiters haben wir zu danken: Herrn Dr. A. Hochrainer, Elektrochemie Turgi, für die Überlassung von Deuterium, Herrn Dr. E. Pretsch, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums, Fr. Dr. U. Wagner,

Universität Wien, für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und den Herren Dr. A. Nikiforov und H. Bieler, Univ. Wien, für Massenspektren. Dem *Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien* danken wir für die Zuteilung von Rechenzeit, Herrn Prof. Dr. U. Schmidt und dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Ermöglichung der $^1\text{H-NMR}$ -Messungen mit dem Gerät *Varian XL 100*.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (Schmp.) wurden am *Kofler*-Mikroskopheiztisch (Thermometerablesung) ermittelt und sind korrigiert. Zur Charakterisierung und Strukturermittlung verwendeten wir die folgenden Geräte: *Varian XL-100* ($^1\text{H-NMR}$), *Varian MAT CH-7* (*MS*) und *Perkin Elmer 237* (*IR*). Für die Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid (Aktiv.-Stufe II—III, *Merek*) verwendet. Zur Gaschromatographie (*GC*) diente das Gerät *Varian 1400* mit Flammenionisationsdetektor und *SCOT*-Säulen ($100' \times 0,04''$, SE 30, 200° isotherm; 4 ml N_2/min , Teilung 1:15). Die Analysen wurden von Herrn *Bieler*, Organ. Chem. Institut, ausgeführt.

(1,2,3,3*ar*,4,5,5*at*,6,7,8,8*at*,9,10,10*ac*,10*bc*,10*ct*)Hexadecahydropyren (4)

300 mg (1,45 mMol) [2.2]Metacyclophan²⁴ wurden in 15 ml Essigsäure (97%) gelöst und mit PtO_2 24 Std. (20° , Normaldruck) hydriert. Sodann wurde der Lösung 70 ml Wasser zugesetzt, filtriert und durch anschließendes Lösen in Äther vom Katalysator abgetrennt. Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. ergab 300 mg Rohprodukt, das dreimal aus Äthanol umkristallisiert wurde und laut *GC* einheitlich war: 153 mg (50% d. Th.) Schmp. 174° , $^{13}\text{C-NMR}$ s. Abb. 3.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,00$ (s, 2 H; Protonen an C-10b und C-10c), 1,69 und 1,21 (*AA'*/*BB'*m, $J_{AA'} = 2,4$ Hz, $J_{BB'} = 14,5$ Hz, $J_{AB} = -12,9$ Hz, $J_{AB'} = 3,7$ Hz, 8 H; Protonen an C-4, C-5, C-9 und C-10), 1,60 (m, 8 H), 1,10 (m, 4 H) ppm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ (218,4). Ber. C 88,00, H 12,00. Gef. C 88,03, H 11,93.

Molgew. (massenspektrom.): 218.

IR (KBr): 2925 (s), 2880 (s), 2865 (m), 2855 (m), 1455 (w), 1442 (w), 1300 (vw), 1278 (vw), 1209 (vw), 1145 (vw), 1039 (vw) cm^{-1} .

Katalytische Deuterierung des [2.2]Metacyclophans (4-d₁₀)

Die katalytische Deuterierung wurde in Essigsäure- d_1 (99,5% Deuterierungsgrad) mit D_2 ausgeführt, sonst waren die Bedingungen die gleichen wie bei der Hydrierung (s. oben), auch die Aufarbeitung erfolgte analog. Aus 350 mg (1,68 mMol) [2.2]Metacyclophan erhielt man 170 mg (44% d. Th.) 4- d_{10} , Schmp. $170\text{--}176^\circ$ (aus Äthanol).

Der Deuterierungsgrad wurde *NMR*-spektroskopisch mit Naphthalin als Standard bestimmt und ergab sich zu 9,7 Mol Deuterium pro Mol Verbindung.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Abb. 5.

Intensivster Peak der Molgewichtsgruppe bei $m/e = 228$.

Mischung der isomeren Hexadecahydropyrene

2,5 g (12,4 mMol) Pyren wurden in 15 ml Äthanol (96%) mit 5 g Raney-Ni (Aktivitätsstufe T₁)²⁵ in einem 0,1 l-Rührautoklaven bei 140° 400 Stdn. hydriert. (Der Anfangsdruck bei 20° betrug 90 atm.) Sodann wurde Benzol zugesetzt, filtriert, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und zur Abtrennung von partiell hydrierten Verbindungen chromatographiert. (Hexan als Laufmittel, Säulendimension 4 × 40 cm.) Ausb. 1,5 g eines Öls, das aus mindestens 5 Isomeren bestand (GC—MS-Kopplung).

Äquilibrierungsexperimente

(1,2,3,3ar,4,5,5at,6,7,8,8at,9,10,10ac,10bt,10cc)-Hexadecahydropyren (1)

a) *aus 4*: 104 mg (0,5 mMol) **4** (Schmp. 174°) wurden in 2 ml absol. Benzol gelöst, mit 67 mg (0,5 mMol) AlCl₃ versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 5 ml 2*n*-HCl und 15 ml CH₂Cl₂ wurde die organ. Phase abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Trocknen über Na₂SO₄ und Verdampfen des Lösungsmittel im Vak. ergab 80 mg eines gelben Öls, das zur Abtrennung von Dehydrierungsprodukten an einer Al₂O₃-Säule (5 × 1 cm) chromatographiert wurde. Eindampfen des Eluats und Kristallisation aus absol. Äthanol lieferte 40 mg (40% d. Th.) **1**, Schmp. 103°; das Produkt war laut GC einheitlich.

C₁₆H₂₆ (218,4). Ber. C 88,00, H 12,00. Gef. C 88,05, H 12,10.

Molgew. (massenspektrom.) 218.

IR (KBr): 2920 (s), 2900 (s), 2850 (s), 1455 (w), 1448 (w), 1360 (vw), 1342 (vw), 1230 (vw), 1221 (vw), 1168 (vw), 1070 (vw), 1040 (vw) cm⁻¹.

b) *aus einem Isomerengemisch*: wie bei a) angegeben erhielt man aus 0,5 g (2,5 mMol) des aus Pyren gewonnenen Isomerengemisches 250 mg (50% d. Th.) **1**, Schmp. 103 °C.

Der Mischschmp. des nach a) und b) erhaltenen Hexadecahydropyrens zeigte keine Depression; beide Substanzen waren laut GC identisch.

Literatur

- ¹ W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1498 (1953).
- ² J. W. Cook, N. A. McGinnis und S. Mitchell, J. Chem. Soc. **1944**, 286; R. L. Clarke und W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5706 (1959); R. L. Clarke, *ibid.* **83**, 965 (1961).
- ³ N. L. Allinger und M. T. Wuesthoff, J. Org. Chem. **36**, 2051 (1971).
- ⁴ N. L. Allinger, B. J. Gorden, I. J. Tyminski und M. T. Wuesthoff, J. Org. Chem. **36**, 739 (1971).
- ⁵ R. P. Linstead, W. E. Doering, S. B. Davis, P. Levine und R. R. Whetstone, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1985, 1991, 2003, 2006, 2009, 2014 (1942); J. Chem. Soc. **1950**, 1425, 1428.
- ⁶ A. Schneider, R. W. Warren und E. J. Janoski, J. Org. Chem. **31**, 1617 (1966).
- ⁷ S. Landa und J. Vaněk, Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 3733 (1970).
- ⁸ J. Vaněk, B. Podroužková und S. Landa, J. Chromatog. **52**, 77 (1970).
- ⁹ M. Farina und G. Audisio, Tetrahedron **26**, 1827 (1970); M. Farina, G. Audisio, P. B. Bianchi, Chim. e Ind. (Mailand) **50**, 446 (1968).
- ¹⁰ W. S. Johnson, E. R. Rogier und J. Ackerman, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6278, 6322 (1956).

- ¹¹ *H. Adkins* und *G. F. Hager*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2965 (1949).
- ¹² *K. Smeykal* und *G. Zimmermann*, *J. prakt. Chem.* **15**, 105 (1962).
- ¹³ *K. v. Auwers*, *Ann. Chem.* **420**, 84 (1920); *A. Skita*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **56**, 1014 (1923).
- ¹⁴ *N. L. Allinger*, *Experientia* **10**, 328 (1954).
- ¹⁵ *E. L. Eliel*, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie (1966).
- ¹⁶ *B. Kainradl*, *E. Langer*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
- ¹⁷ *E. Langer* und *H. Lehner*, *Tetrahedron* **29**, 375 (1973).
- ¹⁸ *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **104**, 644 (1973).
- ¹⁹ *E. Langer*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Tetrahedron* **29**, im Druck.
- ²⁰ *E. Langer* und *H. Lehner*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1143.
- ²¹ *N. L. Allinger*, *M. A. DaRooge* und *R. B. Hermann*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1974 (1961); vgl. auch: *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Angew. Chem.* **84**, 75 (1972).
- ²² *E. L. Eliel*, *N. L. Allinger*, *S. J. Angyal* und *G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, Wiley-Interscience (1965).
- ²³ *A. A. Bothner-By* und *S. M. Castellano* (in: *D. F. Detar*: *Computer Programs for Chemistry*, Bd. I). New York: Benjamin, 1968.
- ²⁴ *W. Baker*, *J. F. W. McOmie* und *J. M. Norman*, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114.
- ²⁵ *X. A. Dominguez*, *I. C. Lopez* und *R. Franco*, *J. Org. Chem.* **26**, 1625 (1961).