

Circulardichroismus und Elektronenanregungsspektren chiraler [2,2]Metacyclophane

Von

E. Langer und H. Lehner

Aus der Lehrkanzel für organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1972)

Circulardichroism and Electron Absorption Spectra of Chiral [2,2]Metacyclophanes

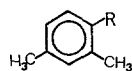
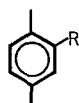
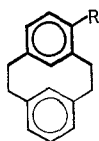
From the optical and chiroptical properties of substituted [2,2]metacyclophanes and a comparison with substituted [10]paracyclophanes as well as by symmetry arguments regarding prochiral carbophanes can be deduced that dipol—dipol coupling is not responsible for the generation of non-orthogonal electrical and magnetical moments in these compounds; presumably one is dealing with an inherently achiral aromatic chromophore mainly perturbed by vibrations. Even in the excited state the assumption of transannular π — π -interactions in [2,2]metacyclophanes is not justified as can be seen from the *CD*-spectra.

Aus den optischen und chiroptischen Eigenschaften substituierter [2,2]Metacyclophane, aus einem Vergleich mit substituierten [10]Paracyclophanen sowie aus Symmetriebetrachtungen an prochiralen Carbophanen kann geschlossen werden, daß für das Zustandekommen nicht-orthogonaler elektrischer und magnetischer Momente in diesen Verbindungen Dipol—Dipol-Kopplung nicht verantwortlich ist; vielmehr scheint es sich um eine hauptsächlich durch Schwingungen vermittelte Störung eines inhärent achiralen, aromatischen Chromophors zu handeln. Auf Grund des *CD* scheint die Annahme transannularer π — π -Wechselwirkungen in [2,2]Metacyclophanen auch im angeregten Zustand nicht gerechtfertigt.

Einleitung

Untersuchungen des Circulardichroismus (*CD*) im Verein mit den Elektronenanregungsspektren optisch aktiver Chromophore stellen ein wertvolles Hilfsmittel dar, Einblick in die Natur solcher Chromophore

zu erhalten und daraus — rückschließend — die chiroptischen Eigenschaften chromophorer Gruppen und Systeme besser zu verstehen. Kürzlich wurde über Synthese und absolute Konfiguration¹ sowie über die (im Hinblick auf elektronische Eigenschaften) weitgehende Unabhängigkeit der beiden Benzolringe in 4-substituierten [2,2]Metacyclophanen (im Grundzustand)² berichtet. Es lag nun nahe, auch die optischen und chiroptischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen und mit jenen der [10]Paracyclophane³ zu vergleichen.



R	R	R
1 H	9 H	15 H
2 COOH	10 COOH	16 COOH
3 COOCH ₃	11 COOCH ₃	17 CN
4 CN	12 CN	18 CH ₃
5 C ₂ H ₅	13 CH ₃	19 NH ₂
6 CH ₃	14 NH ₂	
7 COCH ₃		
8 NH ₂		

Die Verbindungen **3—8** sind konfiguratv mit (—)-*S_p*-**2**, **11—14** mit (+)-*R_p*-**10** verknüpft (vgl. ², ³).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den *CD* sowie die Elektronenanregungsspektren der optisch aktiven [2,2]Metacyclophane **2—8** bezüglich folgender Aspekte zu untersuchen: Erstens war eine Bandenkorellation bzw. Analyse des Bandentyps wünschenswert, zweitens sollte aus dem *CD* die Frage nach transanularen (elektronischen) Wechselwirkungen im angeregten Zustand geklärt werden; drittens sollte der Einfluß der Molekülsymmetrie und lokalen Symmetrie des Chromophors sowie der Verzerrung chromophorer Gruppen auf den *CD* und die Elektronenanregungsspektren studiert werden; schließlich — und dieser Aspekt war allen anderen übergeordnet — war der Ursprung der optischen Aktivität in planarchiralen, substituierten Carbophanen — also Verbindungen ohne Chiralitätszentrum — von Interesse.

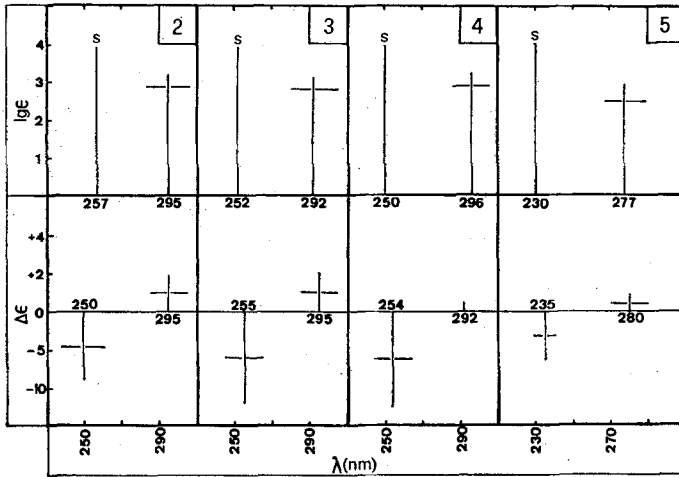


Abb. 1. UV- und *CD*-Spektren der optisch aktiven [2,2]Metacyclophane **2**, **3**, **5** (Cyclohexan) bzw. **4** (Äthanol) für die in Schema 1 gezeigte Konfiguration. Die senkrechten Striche geben die Intensitäten bzw. die Bandenlagen, die waagrecht Striche die Halbwertsbreiten wieder

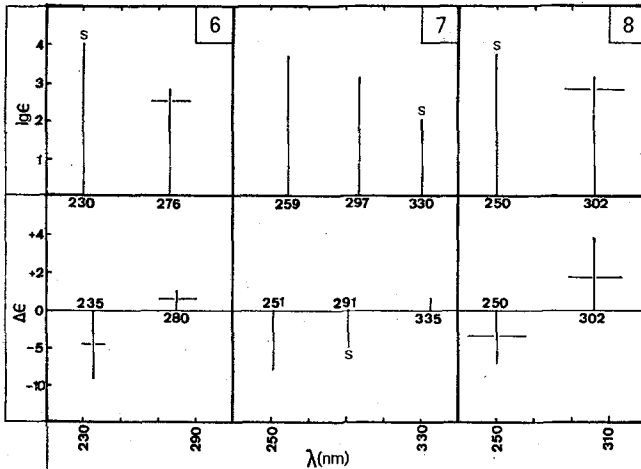


Abb. 2. UV- und *CD*-Spektren der optisch aktiven [2,2]Metacyclophane **6** (Cyclohexan) bzw. **7** und **8** (Äthanol) für die in Schema 1 gezeigte Konfiguration. Die senkrechten Striche geben die Intensitäten bzw. die Bandenlagen, die waagrecht Striche die Halbwertsbreiten wieder

Ergebnisse

Die UV- und CD-Spektren der [2,2]Metacyclophane 2—8 sind den Abb. 1 und 2 zu entnehmen; die für den Vergleich notwendigen UV-Spektren der m-Xylole 15—19 bzw. [10]Paracyclophane 9—14 finden sich in Tab. 1.

Tabelle 1. UV-Spektren der [10]Paracyclophane 9—14 bzw. der m-Xylole 15—19

Verb.	¹ L _b -Bande			¹ L _a -Bande			Q ^b
	λ _{max}	Δλ ^a	ε _{max}	λ _{max}	Δλ ^a	ε _{max}	
9 ^c	268	25	340	224		7 600	1,20
10 ^c	290	32	1 290	230	40	6 900	1,26
11 ^c	290	31	1 570	230	40	8 500	1,26
12 ^c	285	30	1 100	233	35	5 750	1,22
13 ^c	270	29	324	215	40	6 000	1,25
14 ^c	292	30	2 090	242	27	6 150	1,21
15 ^d	265	26	306	215		7 600	1,23 (1,18) ^e
16 ^d	278	28	1 131	238	27	11 450	1,17 (1,17) ^e
17 ^d	285	24	1 183	235	23	11 110	1,21 (1,18) ^e
18 ^d	266	26	760	220		7 600	1,21 (1,17) ^e
19 ^d	292	33	1 886	235	28	6 810	1,24 (1,21) ^e

^a Halbwertsbreite.

^b $Q = \lambda_{\max} \text{ } ^1L_b / \lambda_{\max} \text{ } ^1L_a$.

^c In Äthanol.

^d In Cyclohexan.

^e Q-Werte der entsprechend substituierten [2,2]Metacyclophane.

Diskussion

Benzol und seine Derivate zeigen im UV oberhalb von 200 nm zwei symmetrieverbotene Übergänge: eine Bande bei 254 nm (¹L_b-Bande) und eine bei 200 nm (¹L_a-Bande); die Bande bei 180 nm (¹B-Bande) ist symmetrieerlaubt⁴. Trotz großer Symmetrieänderungen beim Übergang von Benzol (*D*_{6h}) zu polysubstituierten Derivaten (niedrigste Symmetrie: *C*_s) ist das spektroskopische Verhalten dem der Stammverbindung (Benzol) sehr ähnlich: Die drei Benzolbanden bleiben erhalten und werden lediglich — je nach Art und Zahl der Substituenten — bathochrom verschoben. Die Absorptionsintensitäten werden allerdings — bedingt durch die teilweise Aufhebung der elektrischen Übergangsvorbote — oft in drastischer Weise erhöht. Da primär die lokale Symmetrie des Benzolchromophors selbst, und weniger diejenige des gesamten Moleküls für das UV-spektroskopische Verhalten von Bedeutung ist, sollte es möglich sein, auch die UV-Banden der substituierten [2,2]Metacyclophane 2—8 mit jenen des Benzols zu korrelieren. In den Abb. 1

und 2 sind die UV-Spektren der Metacyclophane 2—8 gezeigt. Zum Vergleich und insbesondere für die Zuordnung der 1L_a -Bande, die sich bei den substituierten [2,2]Metacyclophanen 2—8 nur als schwach ausgeprägte Schulter zeigt, haben wir auch die UV-Spektren der entsprechend substituierten m-Xylole 15—19 aufgenommen (s. Tab. 1). Man erkennt, daß die Absorptionsmaxima (λ_{\max}) der [2,2]Metacyclophane 1—8 gegenüber jenen der m-Xylole 15—19 im Bereich der 1L_b -Bande bathochrom verschoben sind: 2 → 16: 17 nm, 4 → 17: 11 nm, 6 → 18: 6 nm, 8 → 19: 10 nm, 1 → 15: 6 nm. Weiters zeigt die 1L_b -Bande der Verbindungen 1—8 keine Feinstruktur. Beim Vergleich von 1 mit 15 fällt ferner auf, daß die Absorptionsintensität der 1L_b -Bande von 1 ($\epsilon = 480$) weder doppelt so hoch wie bei 15 ($2 \times 306 = 612$) noch der von 1,2-Bis(3-methylphenyl)äthan ($\epsilon = 640$)⁵ gleich ist. Dies läßt sich zwanglos aus der Starrheit sowie der Ringdeformation⁶ von 1 gegenüber 15 und 1,2-Bis(methylphenyl)äthan erklären und bedarf nicht der zusätzlichen Annahme transanularer π — π -Wechselwirkungen, die auch für den angeregten Zustand ausgeschlossen werden können (s. unten, vgl. jedoch^{5, 7}). Hingegen sind die entsprechenden λ_{\max} -Werte des [10]Paracyclophans (9) (268 nm) und Bis-p-amylobenzols (270 nm) nur geringfügig (2 nm) verschoben; auch die Absorptionsintensität ist nicht vermindert. Da die „verbotene“ 1L_b -Bande des Benzols ihr Auftreten den Molekülschwingungen (welche die Symmetrie der hochsymmetrischen Verbindung stören) verdankt, sind Intensität und Lage des Absorptionsmaximums dieses Überganges von der Flexibilität des Gesamtmoleküls abhängig^{4, 8}.

Die mit Hilfe der Bandenlage der m-Xylole 15—19 vorgenommene Zuordnung wird noch durch den Umstand bestätigt, daß die Quotienten, Q , aus den λ_{\max} der 1L_b - und 1L_a -Banden bei den m-Xylole 15—19 und [2,2]Metacyclophanen 1—6 und 8 um 1,20 liegen⁹ (s. Tab. 1).

Die im UV beobachteten Übergänge der Verbindungen 2—6 und 8 treten auch im *CD* in Erscheinung. Die Banden sind gegenüber den entsprechenden UV-Absorptionsmaxima kaum oder nur geringfügig verschoben; ihre Entstehung durch Überschneidung nahe beieinander liegender Übergänge kann daher ausgeschlossen werden. Die 1L_b -Bande der Verbindungen 2—6 und 8 zeigt kein Couplet; die Rotationsstärke erweist sich gegenüber einer Variation des Restes R als unempfindlich, sowohl was den Betrag als auch das Vorzeichen des spektroskopischen Momentes¹⁰ dieser Reste betrifft (vgl. Abb. 1, 2 und Tab. 2). *Für das Zustandekommen der optischen Aktivität in chiralen [2,2]-Metacyclophanen ist also Dipol—Dipol-Kopplung zwischen den beiden aromatischen Chromophoren nicht verantwortlich.*

Die für die *CD*- 1L_a -Bande des Benzolchromophors charakteristische Halbwertsbreite von 10 bis 20 nm¹¹ wird auch bei den [2,2]Metacyclo-

phanen 2—6 und 8 und [10]Paracyclophanen 10—14 beobachtet (s. Abb. 1 und 2, vgl.³). Aus meßtechnischen Gründen (vor allem wegen des äußerst ungünstigen Signal—Rausch-Verhältnisses im Gebiete der 1L_a -CD-Bande) konnten wir den CD unterhalb von 225 nm nicht erfassen.

Die 1L_a -Bande des Benzols enthält einen Beitrag vom ersten erlaubten π — π^* -Übergang (1B -Bande), der die 1L_a -Bande bei kürzeren Wellen überlappt und für die verhältnismäßig große Absorptionsintensität verantwort-

Tabelle 2. Spektroskopische Momente¹⁰ (m_R) der Substituenten, Anisotropiefaktoren (g) bzw. Rotationsstärken (R) der optisch aktiven Phane 2—6, 8 und 10—14 für die 1L_b - und 1L_a -Banden

Verb.	m_R^a	$g \cdot 10^4$		$R \cdot 10^{40}{}^b$	
		1L_b	1L_a	1L_b	1L_a
2	— 28	11	11	+ 1,3	— 11,2
3	~— 28	16	15	+ 1,5	— 12,0
4	— 19	3	13	+ 0,3	— 11,2
5	+ 5	12	6	+ 0,7	— 2,8
6	+ 7	16	8	+ 0,9	— 3,5
8)> 0	30	12	+ 3,9	— 9,4
10	— 28	6	22	+ 0,6	+ 15,0
11	~— 28	7	24	+ 0,8	+ 21,0
12	— 19	~ 0	22	~ 0	+ 9,8
13	+ 5	25	11	+ 0,8	+ 6,6
14)> 0	27	20	+ 6,0	+ 12,3

^a Spektroskopisches Moment des Substituenten R (s. Schema 1).

^b erg · cm³.

lich ist⁴. Darüber hinaus muß in Betracht gezogen werden, daß funktionelle Gruppen, wie Amino, Carboxy und Carbomethoxy, im Gebiet der Benzol- 1L_a -Bande Übergänge aufweisen¹². Bei besonders starker elektronischer Wechselwirkung des Substituenten (Acetyl, Nitro, Amino) zeigen sich zudem häufig intramolekulare Charge-Transfer-Banden¹³. Diese im UV beobachteten Übergänge treten meist auch im CD der optisch aktiven Verbindungen (insbesondere im Bereich der 1L_a -Bande)^{13, 14} auf. Es scheint deshalb problematisch, bei chiralen Molekülen mit zwei aromatischen Chromophoren das Auftreten von CD-Banden verschiedenen Vorzeichens im Bereiche der 1L_a -Bande als Wechselwirkung zwischen diesen beiden Chromophoren zu deuten (vgl. jedoch¹⁵). Das in solchen Fällen beobachtete „Couplet“ könnte ja ebenso aus einer Bandenüberschneidung resultieren oder eine Substituent—Aromat—Charge-Transfer-Bande sein.

Die Anisotropiefaktoren (g) der optisch aktiven [2,2]Metacyclophane 2—6 und 8 und [10]Paracyclophane 10—14 für die 1L_b - und 1L_a -Bande liegen um 10^{-3} (vgl. Tab. 2); das bedeutet, daß diese Übergänge elektrisch- und magnetisch-Dipol „verboten“ sind^{16, 17}. In den hier unter-

suchten chiralen Carbophanen ist also eine „Störung“ des (lokal) hochsymmetrischen „Benzolchromophors“ für das Zustandekommen nicht-orthogonaler elektrischer und magnetischer Momente verantwortlich und

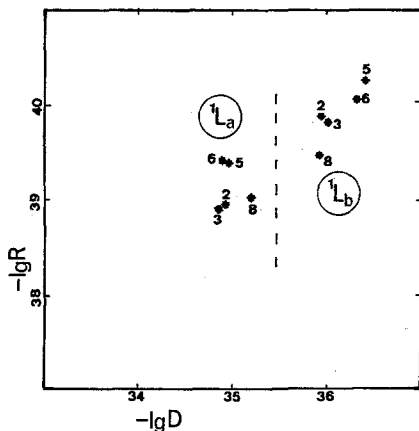


Abb. 3. „Logarithmisches Diagramm“ der optisch aktiven [2,2]Metacyclophane 2, 3, 5, 6 und 8

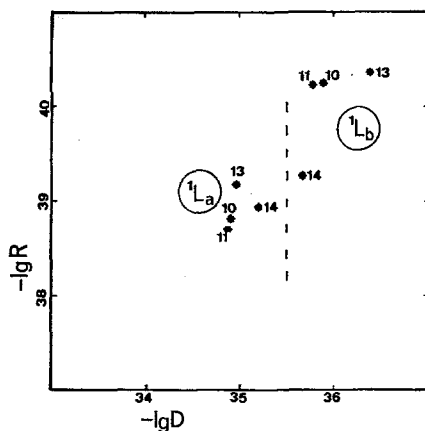


Abb. 4. „Logarithmisches Diagramm“ der optisch aktiven [10]Paracyclophane 10, 11, 13 und 14

bewirkt eine annähernd proportionale Lockerung der elektrischen und magnetischen Übergangsverbote. Dies ist aus den Abb. 3 und 4 ersichtlich, in denen $-\lg R$ (R = Rotationsstärke) gegen $-\lg D$ (D = Dipolstärke) für die 1L_a - bzw. 1L_b -Bande der [2,2]Metacyclophane 2, 3, 5, 6 und 8 und der [10]Paracyclophane 10, 11, 13 und 14 aufgetragen ist.

Es erhebt sich nun die Frage nach der Natur dieser Störung, welche die optische Aktivität in diesen Systemen verursacht. Ein elektrostatisches (chirales) Störpotential scheint nicht ausschlaggebend; in diesem Falle würde man eine Abhängigkeit des Vorzeichens oder zumindest des Betrages der CD - 1L_a - und 1L_b -Rotationsstärken von den Donor—Akzeptoreigenschaften der Substituenten R erwarten (vgl.¹⁶). Tatsächlich sind jedoch die Vorzeichen der einzelnen CD -Banden bei den [2,2]Metacyclophanen **2—6** gegenüber einer Variation des Restes R unempfindlich und relativ zueinander immer *entgegengesetzt* (s. Abb. 1 und 2); die Beträge der Rotationsstärken liegen für die 1L_b -Bande zwischen $0,3$ und $1,5 \times 10^{-40}$ erg \cdot cm³, für die 1L_a -Bande zwischen $2,8$ und $11,2 \times 10^{-40}$ erg \cdot cm³ (s. Tab. 2). Analog verhalten sich die CD -Banden der [10]Paracyclophane **10—14**; hier sind die Vorzeichen der 1L_a - und 1L_b -Bande jedoch immer *gleichsinnig* (s. Tab. 2). Eine Änderung in diesem Verhalten tritt erst dann ein, wenn der Substituent R in starke elektronische Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem des aromatischen Ringes tritt: Die Carbonylverbindung **7** fügt sich überhaupt nicht in dieses Bild (s. Abb. 2), für die Nitrile **4** und **12** ist die Rotationsstärke der 1L_b -Bande ($0,3 \times 10^{-40}$ erg \cdot cm³ bzw. 0) kleiner, für die Amine **8** und **14** ($3,9$ bzw. $6 \cdot 10^{-40}$ erg \cdot cm³) größer als in anderen Derivaten (s. Tab. 2 sowie Abb. 1 und 2); eine Vorzeichenumkehr findet nicht statt. Die Rotationsstärke der 1L_a -Bande der [2,2]Metacyclophane **2—6** und **8** und der [10]Paracyclophane **10—14** ist gegenüber der elektronischen Natur des Substituenten weniger empfindlich (s. Abb. 1 und 2 sowie Tab. 2).

Nimmt man andererseits als Symmetrie des π -Elektronensystems (des Chromophors) diejenige der prochiralen Carbophane an ([10]Paracyclophan [**9**]: C_{2v} , [2,2]Metacyclophan [**1**]: C_{2h}), so gilt in der Punktgruppe C_{2v} : der elektrisch- und zugleich magnetisch-Dipol erlaubte Übergang ($A_1 \rightarrow B_1$) besitzt ein elektrisches und ein magnetisches Moment, die zueinander orthogonal sind¹⁸, d. h. das skalare Produkt $\mu_e \cdot \mu_m = 0$; in der Punktgruppe C_{2h} hingegen sind alle elektrisch erlaubten Übergänge, die vom Grundzustand ausgehen ($A_g \rightarrow A_u$, $A_g \rightarrow B_u$) magnetisch-Dipol verboten, und der magnetisch-Dipol erlaubte Übergang ($A_g \rightarrow B_g$) elektrisch-Dipol verboten, d. h. $\mu_e \cdot \mu_m$ ist ebenfalls Null. Eine durch Molekülschwingungen vermittelte Mischung von Übergängen, wobei endliche, nicht-orthogonale, elektrische und magnetische Momente entstünden, ist unmöglich, solange das σ -Skelett die Symmetrie des Chromophors besitzt. Durch geeignete Substitution ändert sich nun die Symmetrie des π -Elektronensystems (= Chromophor) kaum, die des σ -Skeletts aber entscheidend (C_1). Es sind nunmehr nicht nur alle Normalschwingungen ($3N-6$) erlaubt, sondern auch imstande, elektrische und magnetische Übergangsverbote des inhärent achiralen

Chromophors zu lockern und eine Wechselwirkung elektronischer Zustände verschiedener Species zu bewirken, so daß das Produkt $\mu_e \cdot \mu_m$ von Null verschieden wird. Jetzt ist zu erwarten, daß jede der beiden *CD*-Banden innerhalb eines Phansystems gleiches Vorzeichen behält, und die Beträge für die einzelnen Derivate nicht sehr differieren, weil ja die σ -Skelette (innerhalb eines Phansystems) gleichartige Topologie besitzen. Dies kann natürlich nur dann gültig sein, wenn die elektronische Wechselwirkung des Restes R mit dem π -Elektronensystem des aromatischen Ringes nicht zu groß ist. Die Anwendung von Sektorregeln¹⁹ gibt die Verhältnisse in den chiralen [2,2]Metacyclophanen **2—6** und **8** und [10]Paracyclophanen **10—14** richtig wieder, obwohl einer derartigen Symmetriebetrachtung ursprünglich ein statisches Störpotential zugrunde gelegt ist. Für [2,2]Metacyclophan (**1**) (C_{2h}) ergibt sich eine „links-rechts Regel“ (bezüglich der σ_h -Ebene) und für [10]Paracyclophan (**9**) (C_{2v}) eine Quadrantenregel (hinsichtlich der beiden orthogonalen σ_v -Ebenen). Die Vorzeichen der beiden *CD*-Banden der [2,2]Metacyclophane **2—6** und **8** und [10]Paracyclophane **10—14** sind von der Wahl der Substituenten unabhängig und damit die Vorzeichen *beider* Banden (innerhalb eines Phansystems) konfigurationspezifisch.

Diesen oben erläuterten Betrachtungsweisen könnte noch eine weitere gegenübergestellt werden: ist das π -Elektronensystem selbst durch permanente Verzerrung (Änderung der Bindungswinkel und Bindungsabstände im entsprechend substituierten Carbophan) chiral (C_1 !), so sollten alle Übergänge elektrisch und magnetisch-Dipol-erlaubt sein¹⁸. Diese Verzerrung ist jedoch in den untersuchten Verbindungen gering (vgl. ⁶) — daher auch die Beträge der chiroptischen Eigenschaften. Unter diesem Gesichtspunkt (C_1 -Symmetrie) wäre freilich die Anwendung von Sektorregeln — im Gegensatz zum Sachverhalt (s. oben) — nicht möglich¹⁹.

Eine Korrelation des *CD* bzw. der Sektorregeln für die beiden Phansysteme **1** und **9** (die ja verschiedenen Punktgruppen angehören) ist derzeit wegen der doch zu geringen Zahl bekannter optisch aktiver Phane nicht möglich. Eine umfassende Betrachtungsweise der optischen Aktivität chiraler Phane soll zu gegebenem Zeitpunkt erfolgen.

Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* danken wir für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Doz. Dr. *H. Falk* sind wir für fruchtbare und anregende Diskussionen, Herrn *T. Davy* für seine tatkräftige experimentelle Mithilfe zu Dank verpflichtet. Ferner gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. *U. Schmidt* und der Stiftung „Volkswagenwerk“ für die Ermöglichung der UV-Messungen mit dem Gerät Cary Mod. 15.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit dem Gerät Cary (Modell 15) in einer 1-cm-Quarzküvette aufgenommen. Zur Bestimmung des CD verwendeten wir einen Roussel-Jouan-Dichrographen (Modell B) mit Küvetten der Schichtdicken 0,097 bis 1,000 cm. Die Eichung des Dichrographen wurde mit Epiandosteron (Lösung in Dioxan) durchgeführt. Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses der aktiven [2,2]Metacyclophane und der Gefahr des Einschleppens von Artefakten wurde die Nulllinie der CD -Kurven der optisch aktiven Verbindungen mit den entsprechenden rac. Verbindungen (gleicher Konzentrationen) festgelegt. Alle Messungen erfolgten bei 20,0 °C (Thermostatierung). Als Lösungsmittel wurde Äthanol oder Cyclohexan verwendet. Die Genauigkeit der gemessenen λ_{\max} -Werte des CD beträgt ± 2 nm, bei besonders breiten Banden ± 3 nm, die der UV-Maxima ± 1 nm. Als Lage der Schultern gilt der Wendepunkt der Kurve.

Die Darstellung von **1** erfolgte nach²⁰. Für **2**—**8** vgl.¹ für **9**—**14** vgl.³. Die Verbindungen **15**—**19** waren käufliche Produkte und wurden vor der Messung mehrmals umkristallisiert bzw. destilliert.

Literatur

- ¹ B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Ann. Chem. **766**, 16 (1972).
- ² E. Langer und H. Lehner, Tetrahedron **29**, 375 (1973).
- ³ H. Eberhardt und K. Schlögl, Ann. Chem. **760**, 157 (1972).
- ⁴ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, 5. Aufl. New York: Wiley, 1970.
- ⁵ N. L. Allinger, M. A. DaRooge und R. B. Hermann, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1974 (1961).
- ⁶ H. C. Brown, J. Chem. Soc. **1953**, 3278.
- ⁷ T. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 2360 (1972).
- ⁸ H. Rapoport und G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1171 (1960).
- ⁹ L. Doub und J. M. Vandenbelt, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2714 (1947).
- ¹⁰ J. R. Platt, J. Chem. Phys. **19**, 263 (1951); vgl. auch J. Petruska, J. Chem. Phys. **34**, 1120 (1961).
- ¹¹ L. Verbit und H. C. Price, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5143 (1972).
- ¹² S. Nagakura und J. Tanaka, J. Chem. Phys. **22**, 236 (1954); S. Nagakura, J. Chem. Phys. **23**, 1441 (1955).
- ¹³ J. C. Craig und W. E. Pereira, Jr., Tetrahedron **26**, 3457 (1970); Tetrahedron Lett. 1563 (1970).
- ¹⁴ K. M. Wellman, P. H. A. Laur, W. S. Briggs, A. Moscowitz und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 66 (1965).
- ¹⁵ S. Hagishita und K. Kuriyama, Tetrahedron **28**, 1435 (1972); S. Hagishita, K. Kuriyama, M. Hayashi, Y. Nakano, K. Shingu und M. Nagagawa, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 496 (1971).
- ¹⁶ S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc. **17**, 20 (1963).
- ¹⁷ H. Falk und H. Lehner, Tetrahedron **27**, 2279 (1971).
- ¹⁸ G. Herzberg, Molekular Spectra and Molecular Structure III. Princeton: Van Nostrand, 1966.
- ¹⁹ J. A. Schellman, J. Chem. Phys. **44**, 55 (1966); Acc. Chem. Res. **1**, 144 (1968).
- ²⁰ W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Norman, J. Chem. Soc. **1951**, 1114.