

Grenzen der Anwendbarkeit regionaler Symmetrieregeln: Der aromatische 1L_b -Cottoneffekt**

Von

Hildegard Keller und Harald Lehner*

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Mai 1975)

Limitations of the Applicability of Regional Symmetry Rules: The Aromatic 1L_b -Cotton Effect

A critical examination concerning the validity of symmetry rules, which correlate the *CD* of the inherently achiral, chirally perturbed benzene chromophore in the 1L_b wavelength region with the absolute configuration is presented. It is shown, that the derivation of generally applicable symmetry rules is interdicted by fundamental arguments as is deduced by studying the origin of optical activity in the above mentioned electronic transition.

Further evidence is given, that the generation of parallel components of the electric and magnetic moment is due to a vibronic perturbation. While the electric transition moment can roughly be estimated using spectroscopic partial moments, the magnetic transition moment will depend on the properties of the σ -skeleton including both conformational rigidity and the mass distribution (which latter involves the substitution pattern). Thus the uncertainty concerning the direction of the magnetic moment prevents the deduction of a symmetry rule applicable to different molecular frames. Moreover, the relevance of such rules is shown to be limited even within distinct frames. A method is developed to find the conditions which imply the establishment of an unequivocal sector rule for a definite substitution pattern. Moreover, this may afford a tool for a rough localization of the magnetic transition moment.

Einleitung

Seit den Arbeiten von *Schellman*¹ sind für zahlreiche Chromophore regionale Symmetrieregeln (Sektorregeln) erstellt worden, die eine

* Anlässlich seines 65. Geburtstages Herrn Prof. Dr. *E. Broda* gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen bei der Tagung des Vereins Österr. Chemiker in Wien am 20. März 1975.

chiroptische Eigenschaft mit der absoluten Konfiguration des betrachteten Chiroids verknüpfen^{2, 3}. Die Berechtigung dazu liefert die algebraische Theorie der Chiralitätsfunktionen⁴, nach der es für Moleküle der Chiralitätsordnung $o = n - 1$ ($n \dots$ Anzahl der Gerüstplätze) zulässig ist, Betrag und Vorzeichen einer chiroptischen Größe auf die Beiträge einzelner Liganden eines Gerüsts zurückzuführen. Das ist eine notwendige, jedoch keineswegs hinreichende Bedingung, die chiroptischen Größen mit Hilfe von Sektorregeln zu beschreiben. Denn diese Theorie liefert keinerlei Hinweise:

1. wie eine derartige Chiralitätsregel beschaffen sein müßte (etwa Anzahl und Anordnung der Sektoren),
2. welche chiroptische Eigenschaft dafür heranzuziehen sinnvoll ist,
3. unter welchen Voraussetzungen für einen bestimmten Chromophor eine Regel erstellt werden kann, die vom Grundgerüst (z. B. Zahl der Gerüstplätze n) unabhängig ist.

Diese intensiven Studien wurden nicht zuletzt durch die außerordentliche Leistungsfähigkeit der Keton-Sektorregel^{5, 6} ausgelöst, die sich bei Anwendung auf den $n \rightarrow \pi^*$ -Cottoneffekt als ein universelles Hilfsmittel zur Bestimmung der Konformation und Konfiguration von Ketonen erwiesen hat^{2, 7}. Die breite Anwendbarkeit liegt in der Beibehaltung der — nur von der Lage der Carbonylgruppe im Molekül bestimmten — Sektoren beim Übergang zu Ketonen mit unterschiedlichen Gerüsten. Später konnten die Symmetrieebenen, die die Sektoren begrenzen, physikalisch relevant gedeutet werden^{1, 8, 9}. Erst in jüngster Zeit wurde jedoch zwischen den beiden möglichen theoretischen Deutungen — Oktanten- oder Quadrantenregel — zugunsten ersterer entschieden^{10, 11}.

Im Gegensatz dazu wurden für den inhärent achiralen, chiral gestörten Benzolechromophor* viele und zumeist nur innerhalb bestimmter Systeme gültige Sektorregeln abgeleitet², die auf den 1L_b - oder/und 1L_a -Cottoneffekt angewendet werden. Ihre beschränkte bzw. „lokale“ Verwendbarkeit läßt sich nicht aus der Theorie der Chiralitätsfunktionen (gleiche Chiralitätsordnung, aber verschiedenartige Gerüste!), sondern erst aus dem Mechanismus der optischen Aktivität für den 1L_b - bzw. 1L_a -Cottoneffekt erklären. Ein befriedigendes Verständnis für das Auftreten eines Cottoneffektes im Bereich dieser beiden längstwelligen Übergänge konnte freilich — ungeachtet des umfangreichen experimentellen Materials und zahlreicher theoretischer Ansätze — nicht erzielt werden.

Es ist daher das Ziel dieser Arbeit, zunächst den 1L_b -Cottoneffekt optisch aktiver, aromatischer Moleküle mechanistisch zu deuten und jene Faktoren, welche Betrag und Richtung des elektrischen (m_e) bzw. magnetischen Übergangsmoments (m_m) bestimmen, zu erfassen. Dann sollte es möglich sein, die aus der Theorie der Chiralitätsfunktionen

* Ausgenommen sind alle jene Fälle, die mit Hilfe des Modells der gekoppelten Oszillatoren¹⁴ erklärt werden können.

nicht abzuleitenden Voraussetzungen zur Anwendbarkeit regionaler Symmetrieregeln anzugeben: Hierher gehören die Grenzen der Anwendbarkeit innerhalb eines bestimmten Molekül-Gerüsts und die Frage nach der Ausdehnung des Anwendungsbereichs auf verschiedenartige Gerüste.

Zum Mechanismus des aromatischen 1L_b -Cottoneffekts

Ein Cottoneffekt tritt auf, wenn bei einer elektronischen Anregung elektrische und magnetische Übergangsmomente mit zueinander parallelen bzw. antiparallelen Komponenten erzeugt werden^{12, 13}:

$$R_i = m_e \cdot m_m \cdot \cos \theta,$$

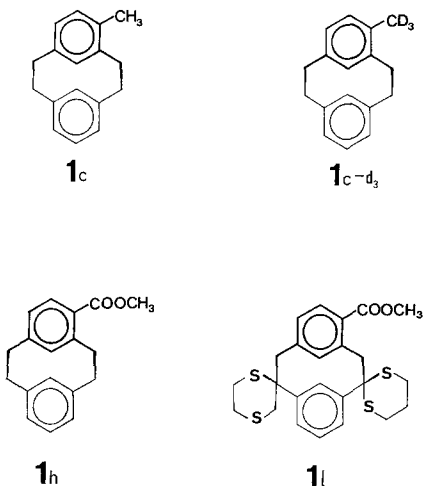
wobei R_i die Rotationsstärke und θ denjenigen Winkel bezeichnet, den m_e und m_m miteinander einschließen. Einige Ansätze¹⁵⁻¹⁸ zur Deutung des gleichzeitigen Auftretens des symmetrieverbotenen elektrischen und magnetischen Moments schreiben das Zustandekommen der dazu notwendigen Störfaktoren Schwingungen zu. So wurde die in manchen Fällen auftretende Feinstruktur der UV- und *CD*-Banden als Beweis dafür angesehen, daß die Lockerung des magnetischen Übergangsverbots in ähnlicher Weise erfolgt, wie es vom elektrischen seit langem bekannt ist: durch Koppeln der elektronischen Zustände mit geeigneten Schwingungsmodi. Einen derartigen Hinweis ergab ein Vergleich der Schwingungsprogression im UV- und *CD*-Spektrum¹⁶. Eine widerspruchsfreie Interpretation dafür wurde noch nicht gefunden*. Außerdem blieb dieses mechanische Konzept bisher auf Moleküle beschränkt, deren UV- und *CD*-Spektren eine Feinstruktur zeigen. Dies ist in der Klasse der planarchiralen Verbindungen nur sehr selten der Fall. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, die Relevanz dieses Ansatzes zu prüfen und die daraus resultierenden Konsequenzen herzuleiten.

Der Einfluß, den Schwingungsmodi auf elektronische Übergänge nehmen, sollte von den Amplituden geeigneter Störschwingungen abhängen, die die Symmetrie des Chromophors (π -System) herabsetzen. Andererseits ist nicht nur das Ausmaß dieser den Chromophor verzerrenden Kraft (Störschwingung), sondern auch die Störanfälligkeit des π -Systems selbst maßgebend. Daraus ergeben sich mehrere Forderungen: So müßten die Beträge der Rotationsstärken des 1L_b -Cottoneffekts vom Ausmaß der Transmission der Störschwingung auf den Chromophor abhängen: Eine optimale Schwingungstransmission hat man bei Molekülen zu erwarten, die keinen Torsionsfreiheitsgrad^{19, 20} besitzen — also starr sind — bzw. deren Torsion zumindest stark eingeschränkt ist.

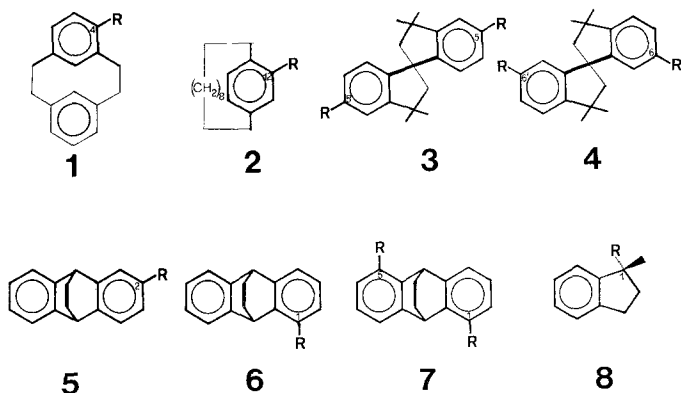
* Dies könnte durch die willkürliche Annahme der „lokalen Symmetrie“ des Chromophors erklärt werden.

Das stimmt mit der Beobachtung überein, daß offenkettige, zentrochirale Phenylmethane (vgl. z. B. ²¹, ²²) im allgemeinen wesentlich kleinere Cottoneffekte zeigen als vergleichbare Ringverbindungen mit

Schema 1



Schema 2



partieller (z. B. Tetraline²³, [*n*]Cyclophane²⁴) bzw. völliger Einschränkung der Torsionsfreiheitsgrade (z. B. Indane²², Äthanoanthracene²⁵, [2.2]Metacyclophane¹⁷)*.

* Zum überraschend kleinen Wert von 1-Methylindan (**8 c**) s. S. 1128.

Daher bietet sich folgende Einteilung des inhärent achiralen, chiral gestörten Chromophors an:

A) Das Molekül ist starr: dadurch ist die optimale Voraussetzung zur Transmission der Störschwingung gegeben.

B) Das Molekül ist flexibel, aber konformativ homogen: Die Rotationsstärken (R_t) des 1L_b -Cottoneffekts sind gegenüber vergleichbaren Verbindungen des Falls A) kleiner; die Störschwingung und somit der Einfluß der Gerüstchiralität wird nur begrenzt auf den achiralen Chromophor übertragen.

C) Das Molekül ist flexibel und konformativ inhomogen: Hier hat man eine Superposition von Cottoneffekten zu erwarten, und es sollte kaum möglich sein, Sektorregeln aufzustellen.

Tabelle 1. UV und CD von **1 c**, **1 c-d₃**, **1 h** und **1 i**

Nr.	UV			CD		
	ϵ	$\lambda \Delta$	λ (nm)	$\Delta \epsilon$	$\lambda \Delta$	λ (nm)
1 c	550	28	272	0,62	20	283
				0,58		276
1 c-d₃	552	28	272	0,67	20	283
				0,63		276
1 h	1202	26	295	1,65	19	295
1 i	1198	26	295	2,13	19	297

Wir behandeln daher im folgenden nur mehr die Klassen A) und B). Für diese Moleküle lassen sich zwar Betrag und Richtung von m_e mit Hilfe der spektroskopischen Partialmomente der Substituenten abschätzen, nicht jedoch die Lage von m_m relativ zu m_e . Die durch die Gerüständerung bedingte Lockerung von elektrischem und magnetischem Übergangsverbot erfolgt ja in ungleichem Ausmaß durch verschiedene Schwingungsrassen unterschiedlicher Polarisationsrichtung. Die sich daraus bei der Erstellung von Sektorregeln ergebenden Konsequenzen werden im nächsten Punkt diskutiert.

Weiters fordert dieses mechanistische Konzept auch einen Einfluß auf Grund einer Massenänderung innerhalb eines gegebenen Gerüsts. Hier tritt jedoch die Schwierigkeit auf, eine derartige Änderung in einem Molekül so durchzuführen, daß man zu geeigneten Verbindungspaaren gelangt, ohne auf die elektronischen Eigenschaften des Systems Einfluß zu nehmen. Die beiden Cyclophane **1 c** und **1 c-d₃** erfüllen die zu fordernden Bedingungen jedoch weitgehend, so daß die beobachteten Unterschiede in den Rotationsstärken aus einer Veränderung von m_m allein resultieren müssen. Daß diese Differenzen nur gering sind (s. Tab. 1), läßt darauf schließen, daß für die Störschwingung haupt-

sächlich die direkte (C—C-)Bindung zum Kern maßgeblich ist. Die Massenänderung eines an sich starren Gerüsts erfolgt auch beim Übergang des Esters **1 h** zu **1 l**. Man beobachtet eine Erhöhung von $\Delta \epsilon$ (s. Tab. 1), obwohl die Extinktionskoeffizienten (ϵ) für dieses Verbindepaar gleich sind.

Das UV-Spektrum des *t*-Butylcyclohexanon-propylen-thioketals zeigt bei 295 nm keine Absorption. Diese Tatsache im Verein mit dem Umstand, daß im *CD* und UV von **1 h** und **1 l** Lage und Halbwertsbreiten ($\Delta \lambda$) des 1L_b -Übergangs gleich sind (s. Tab. 1), schließt ein Zustandekommen dieser Vergrößerung durch Superposition mit aktiven S-Übergängen aus.

In diesem Fall resultiert die Vergrößerung von R_t hauptsächlich aus der Vergrößerung von $m_m \cdot \cos \theta$.

Sektorregeln für den 1L_b -Cottoneffekt

Es erhebt sich nunmehr die Frage nach dem Gültigkeitsbereich von Sektorregeln für den 1L_b -Cottoneffekt — und zwar sowohl in bezug auf ihre universelle Anwendbarkeit als auch hinsichtlich eines einzelnen Gerüsts. Es läßt sich ableiten, daß hier die Erstellung universell anwendbarer Sektorregeln (vergleichbar der Keton-Oktantenregel zur Anwendung auf den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) nicht möglich ist. Dies wird aus den prinzipiell verschiedenen Mechanismen verständlich: Für den magnetisch-Dipol-erlaubten, elektrisch-Dipol-verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist ungeachtet der Natur der chiralen Umgebung (Gerüsts!) die Richtung von m_m allein durch die relative Lage der Carbonylgruppe im Molekül gegeben: Daher wird bei einer Strukturänderung hauptsächlich m_e geändert.* Beim Benzolchromophor sind hingegen sowohl elektrischer als auch magnetischer Übergang verboten; eine Änderung des Gerüsts ändert sowohl m_e als auch m_m . Eine Korrelation der Cottoneffekte von Systemen mit verschiedenen Gerüsten im Sinne einer Sektorregel kann also gar nicht erwartet werden; dabei muß auch der Übergang zu einem anderen Substitutionstyp als Gerüständerung angesehen werden. Es ist daher nicht zulässig, die Vorzeichen der Cottoneffekte von Verbindungen verschiedener Substitutionstypen allein aus den spektroskopischen Momenten²⁶ herzuleiten^{27, 28}. Diese Vorgangsweise ist folglich nur bei Anwendung auf gleiche Gerüste sinnvoll.

* Anmerkung während der Korrektur: Das heißt, daß eine Diskrepanz zwischen dem experimentellen und dem auf Grund der Oktantenregel ermittelten Vorzeichen des Carbonyl-Cottoneffekts relativ selten zu beobachten ist [vgl. *N. L. Allinger* und *C. K. Riew*, *J. Org. Chem.* **40**, 1316 (1975), sowie dort zitierte Literatur].

Natürlich hat die strukturelle Änderung an einem Gerüst um so weniger Einfluß, je weiter entfernt vom Chromophor sie vorgenommen wird und je geringer seine Störanfälligkeit ist. Dies ist aber a priori nicht abzusehen und entkräftet nicht die prinzipielle Unzulässigkeit dieser Methode.

Auch bei Beschränkung auf ein bestimmtes Gerüst gilt es, die Anwendbarkeit von „Sektorregeln“ für den aromatischen 1L_b -Cottoneffekt dafür zu prüfen: Hier ist zwischen Fällen zu unterscheiden, bei denen

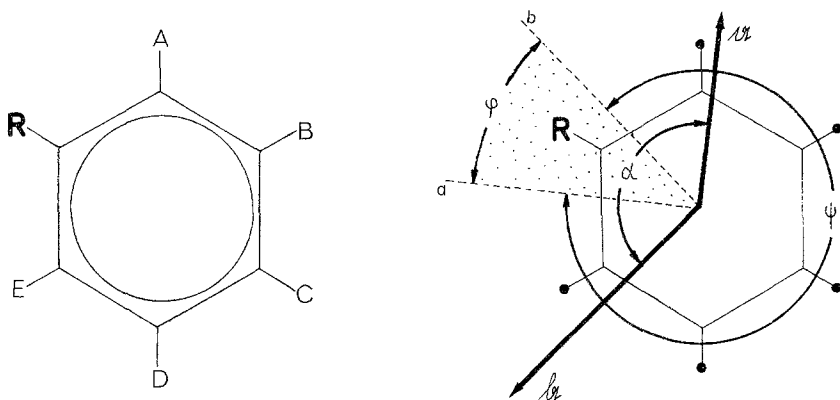


Abb. 1. Lage des elektrischen Übergangsmoments a bzw. b für den alternativen Substituenten R in einem aromatischen Chiriod. Die Substituenten A , B , C , D und E bleiben gleich und sind als fette Punkte angedeutet. Der Bereich φ ist punktiert

der Austausch eines Substituenten direkt am Kern, in seiner unmittelbaren Nähe (eine Bindungslänge entfernt) oder mehrere Bindungslängen vom Chromophor entfernt erfolgt.

Zur erstgenannten Möglichkeit veranschaulicht Abb. 1 den Sachverhalt: Die beiden Vektoren a bzw. b stellen die elektrischen Übergangsmomente für verschiedene Partialmomente zweier alternativer Substituenten R dar (A , B , C , D und E bleiben unverändert), die Strahlen a und b stehen senkrecht auf a bzw. b . Soll sich das Vorzeichen des Cottoneffekts beim Übergang von a zu b (durch Variation von R) nicht ändern, muß m_m innerhalb des von a und b eingeschlossenen Winkels liegen. Dieser Bereich (φ) beträgt $(180 - \alpha)^\circ$, jener, in dem Vorzeichenumkehr erfolgt (ψ) $(180 + \alpha)^\circ$. Für $\alpha = 90^\circ$ erreicht ψ den Wert 270° , φ hingegen 90° ; für $\alpha = 180^\circ$ gilt $\psi = 360^\circ$, jedoch $\varphi = 0$ (s. Abb. 2).

Die Gültigkeit dieser Betrachtungsweise setzt voraus, daß m_m von m_e weder der Richtung noch dem Betrag nach abhängig ist. An Hand der chiralen Carbophane **1** und **2**, 1,1'-Spirobiindane **4** und Äthano-

anthracene **5** (s. Tab. 2), die alle dem 1,2,4-Substitutionstyp angehören, zeigt sich — unabhängig von Betrag und Richtung des elektrischen Partialmoments von **R** — die Gültigkeit einer Quadrantenregel²⁹. Der 1,2,4-Substitutionstyp ist jedoch ein Sonderfall: Setzt man für die

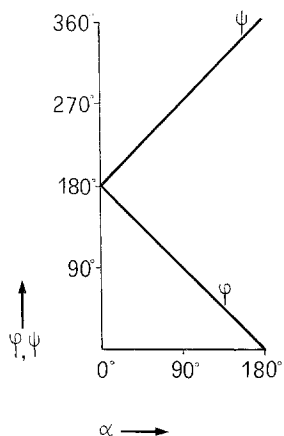


Abb. 2. Abhängigkeit des Winkels φ bzw. ψ von α

Tabelle 2. Vorzeichen des 1L_b -Cottoneffektes der Systeme **1—8**, für die im Schema 2 gezeigte Konfiguration

R Nr.	NH ₂ a	OH b	CH ₃ c	Cl d	NH ₄ ⁺ e	CH ₂ OH f	COOH g	COOCH ₃ h
1	+ ¹⁷		+		+	+	+ ¹⁷	+ ¹⁷
2 ²⁴	+		+	+		+	+	+
3 ³⁰	+		+		+		—	
4 ³⁰	+	+			+	+	+	
5			+			+	+	+ ²⁵
6	—		+		+	+ ²⁵	— ²⁵	— ²⁵
7 ³¹	—			+	+		—	—
8 ²²	+	+	—		+	+	+	

Brücken der [2.2]Metacyclophane (**1**), 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracene (**5**) und [10]Paracyclophane (**2**) die spektroskopischen Momente (m) + 5, für **R** + 25 bzw. — 25 (in praxi liegen die spektroskopischen Gruppenmomente innerhalb dieser Grenzen²⁶), so ergibt sich für die beiden erstgenannten Systeme $\alpha = 160^\circ$, $\varphi = 20^\circ$ und für die [10]Paracyclophane (**2**) $\alpha = 140^\circ$, $\varphi = 40^\circ$ (s. Abb. 3). Da man für diese drei Systeme beim Übergang von **R** = NH₂ zu **R** = COOH keine Vorzeichenumkehr des 1L_b -Cottoneffekts beobachtet (s. Tab. 2), liegt m_m

bei den Verbindungspaaren **1 a/1 g** und **5 a/5 g** innerhalb dieses Bereiches $\varphi = 20^\circ$, bei **2 a/2 g** innerhalb $\varphi = 40^\circ$ (s. Abb. 3). Das bedeutet, daß in den betrachteten Systemen bei einer großen Änderung des elek-

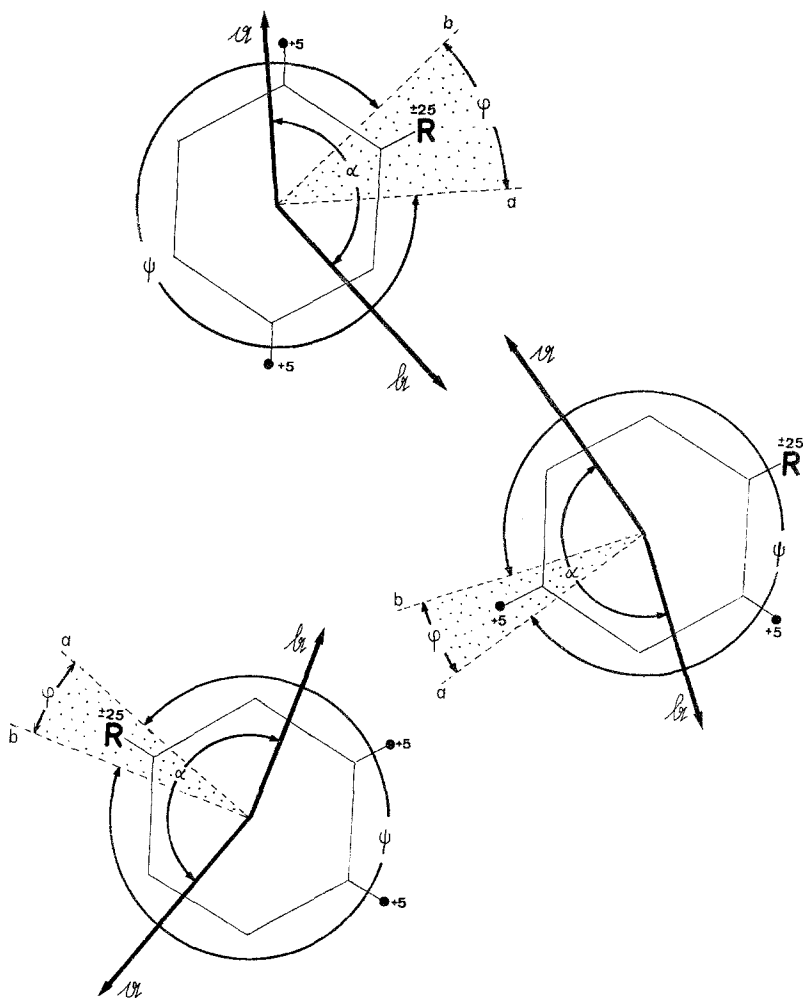


Abb. 3. Lage des elektrischen Übergangsmoments α bzw. β des alternativen Substituenten **R** für drei verschiedene 1,2,4-Substitutionstypen. Die bei den Substituenten stehenden Zahlen geben die für die Konstruktion verwendeten spektroskopischen Momente (m) an [$\alpha: m(\mathbf{R}) > 0$; $\beta: m(\mathbf{R}) < 0$].

Für die Systeme **1**, **2** und **5** liegt m_m innerhalb des Bereiches φ

trischen Übergangsmoments (m_e) die Richtungsänderung von m_m maximal 20° bzw. 40° beträgt.

Liegt andererseits m_m außerhalb dieser Grenze φ , so hat man für das gewählte Paar der Substituenten **R** verschiedene Vorzeichen der Cottoneneffekte zu erwarten. Dies ist bei 5,5'-disubstituierten 1,1'-Spirobi-

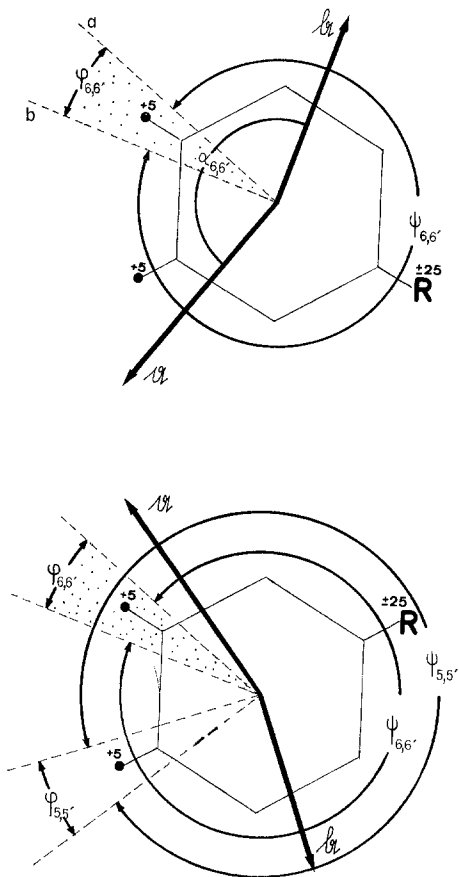


Abb. 4. Lage des elektrischen Übergangsmoments \mathbf{a} bzw. \mathbf{b} des alternativen Substituenten **R** in 6,6'-disubstituierten 1,1'-Spirobiindanen **4** (oben). Die Richtung von m_m liegt bei 5,5'-disubstituierten 1,1'-Spirobiindanen **3** (unten) außerhalb von $\varphi_{5,5'}$ innerhalb $\varphi_{6,6'}$. Die bei den Substituenten stehenden Zahlen geben die für die Konstruktion verwendeten spektroskopischen Momente (m) an [$\mathbf{a}: m(\mathbf{R}) > 0$; $\mathbf{b}: m(\mathbf{R}) < 0$]

indanen **3**³⁰ der Fall, während bei den gleichfalls dem 1,2,4-Typ angehörenden 6,6'-disubstituierten Derivaten **4**³⁰ keine Vorzeichenumkehr eintritt (s. Tab. 2). Diese Divergenz überrascht nicht, da bereits das zugrunde liegende Gerüst (1,1'-Spirobiindan) chiral und die Richtung

von m_m a priori dadurch determiniert ist. Der Einfluß der Positionsänderung von R beim Übergang von **3** nach **4** ist daher zu vernachlässigen. Da bei **4 a** und **4 g** die Cottoneffekte gleiches Vorzeichen

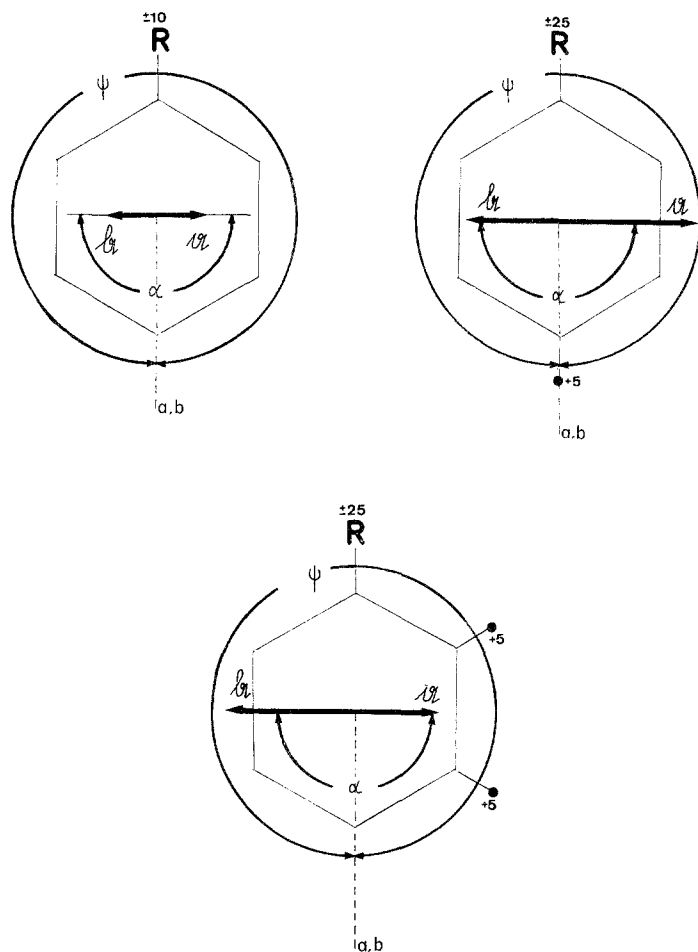


Abb. 5. Lage des elektrischen Übergangsmoments a bzw. b für den 1-, 1,4- und 1,2,3-Substitutionstyp. Die bei den Substituenten stehenden Zahlen geben die für die Konstruktion verwendeten spektroskopischen Momente (m) an [$a: m(R) > 0$; $b: m(R) < 0$]. φ ist für alle drei Fälle gleich 0° , $\alpha = 180^\circ$. Liegt beim 1,4- bzw. 1,2,3-Substitutionstyp a und b in der gleichen Richtung ($\alpha = 0^\circ$), so ergibt sich $\varphi = 180^\circ$ (nicht gezeichnet)

haben, muß m_m im Bereich von $\varphi = 20^\circ$ liegen (s. Abb. 4). Das impliziert für die 5,5'-disubstituierten 1,1'-Spirobindane **3 a**, **3 c**, **3 e** und **3 g**

bei großen negativen Partialmomenten einen Vorzeichenwechsel (**3 g**, vgl. Tab. 2 und Abb. 4).

Beim 1,2,4-Substitutionstyp ist es somit prinzipiell möglich, für eine große Zahl verschieden substituierter Derivate Cottoneffekte gleichen Vorzeichens zu erhalten.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen bei den Substitutionstypen 1-, 1,4-, 1,2,3- und 1,2- vor. Bei monosubstituierten Phenylmethanen ist $\varphi = 0$ (s. Abb. 5). Hier wäre ein Vergleich jedenfalls problematisch, da beim Austausch eines Liganden am Chiralitätszentrum mit einer Konformationsänderung gerechnet werden muß.

Beim 1,4-Substitutionstyp sind die Vorzeichen der Cottoneffekte zweier Derivate nur dann gleich, wenn die Richtung des Gesamtmoments (m_e) nicht umkehrt ($\varphi = 0$ oder 180° , s. Abb. 5). 1-substituierte Äthanoanthracene **6** bzw. **7** gehören dem 1,2,3-Substitutionstyp an. Je nach Größe der beiden Partialmomente ergibt sich $\varphi = 0$ oder 180° (s. Abb. 5, nur für $\varphi = 0$ gezeichnet). Für (dem Betrag nach) kleine Momente von **R** (**6 c**, **6 e** und **6 f** bzw. **7 d** und **7 e**) beobachtet man, wie erwartet, gleiche Vorzeichen (s. Tab. 2).

Wegen einer möglichen Wechselwirkung der beiden Chromophore³¹ bei Substituenten **R** mit großen Partialmomenten (NH_2 , COOH) scheint dieses Verfahren auf die Verbindungen **6 a**, **6 g** und **6 h** sowie **7 a**, **7 g** und **7 h** nicht anwendbar.

Der 1,2-Typ wird durch α -substituierte Indane **8**²² repräsentiert. Hier gilt $\varphi = 90^\circ$ für die Partialmomente (m) + 5 bzw. -5 von **R** (s. Abb. 6). Die für **8 c** beobachtete, sehr geringe Rotationsstärke und die Vorzeichenumkehr gegenüber **8 a**, **8 b**, **8 e**, **8 f** und **8 g** sind vermutlich eine Folge davon, daß m_m im Bereich ψ in der Nähe von **b** liegt (s. Abb. 6 und Tab. 2).

In allen jenen Fällen, wo die Änderung von **R** mehrere Bindungslängen entfernt vom Chromophor vorgenommen wird, sollte man keine Beeinflussung des elektrischen Übergangsmoments mehr erwarten. Da auch m_m konstant bleibt, darf man mit gleichem Vorzeichen der 1L_b -Cottoneffekte rechnen. Dies trifft tatsächlich für eine große Zahl von Naturstoffen^{7, 32-34} mit nahezu identischem Gerüst zu, sofern keine Änderung von Substituenten am aromatischen Ring oder in Benzylstellung erfolgt.

Synthese, Racematspaltung und absolute Konfiguration

Die Synthese von (\pm)-**1 k** erfolgte durch Lithionierung und anschließende Carboxylierung von (\pm)-**1 i**. Die Enantiomerentrennung von (\pm)-**1 k** scheiterte bei Verwendung von α -Phenäthylamin, Amphetamin, Brucin und

Chinin, gelang hingegen mit Dehydroabietylamin. Das Salz wurde bis zur konstanten Drehung umkristallisiert. Die Bestimmung der optischen Reinheit bzw. absoluten Konfiguration ergab sich aus der Korrelation mit **1 h**³⁵, gewonnen durch Entschwefelung von aktivem **11** zu (+)-(*S*)_p. **1 m** bzw. **1 m-d**₂ erhielt man aus **1 f** bzw. **1 f-d**₂ durch Behandeln mit einer kalten benzol. HBr-Lösung. Reduktion von **1 m** bzw. **1 m-d**₂ mit LiAlH_4 (*LAH*) bzw. LiAlD_4 (*LAD*) ergab **1 c** bzw. **1 c-d**₃. Diese Reaktionen erfolgten durchwegs bei 20°, so daß eine partielle Racemisierung³⁶ ausgeschlossen werden kann.

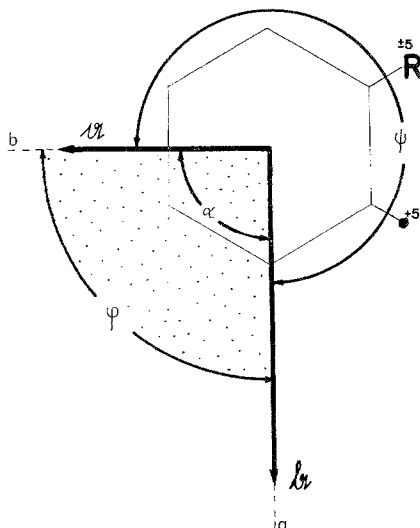


Abb. 6. Lage des elektrischen Übergangsmoments α bzw. β beim 1,2-Substitutionstyp. Für die 1-substituierten Indane **8** liegt m_m etwas außerhalb des Bereiches von φ nahe bei β . Die bei den Substituenten stehenden Zahlen geben die für die Konstruktion verwendeten spektroskopischen Momente (m) an. [$\alpha: m(\text{R}) > 0$; $\beta: m(\text{R}) < 0$]

In Analogie zu **1 c** und **1 f** wurden die Äthanoanthracene **5 c**, **5 f** und **6 c** dargestellt. Der Curtiusabbau von **6 h** zu **6 k** wurde in üblicher Weise vorgenommen, das Benzylurethan **6 k** hydrogenolytisch (Pd/C) zu **6 a** bzw. **6 e** verseift.

Für die großzügige Förderung und Ermöglichung dieser Untersuchungen möchten wir Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* herzlich danken. Für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren bzw. Massenspektren schulden wir Herrn *H. Bieler*, Frau *H. Martinek*, Herrn Dr. *A. Nikiforov* sowie Herrn Dr. *W. Silhan* großen Dank.

Dem „Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ danken wir für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte 1010 und 1635, der Stiftung „Volkswagenwerk“ für die Bereitstellung des UV-Gerätes (Cary-15).

Experimenteller Teil

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen verwendeten wir folgende Geräte: Kofler-Heiztisch-Mikroskop (Schmp.), Perkin-Elmer 237 (IR), Varian A-60 A bzw. XL-100 ($^1\text{H-NMR}$), Varian-MAT CH-7 (MS). Alle Reaktionen wurden unter Argon ausgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurde Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), für die Säulenchromatographie Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II—III, Merck) verwendet. Die zur Chromatographie verwendete Petroläther-(*PÄ*)-Fraktion hatte einen Siedebereich von 60—70°. Für die Gaschromatographie (GC) kam das Gerät Varian 1400 mit FID zum Einsatz. Die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (LC) haben wir mit dem Gerät UFC-1000/06 (Hupe und Busch) mit einem UV-Monitor (254 nm) bei 20° ausgeführt. Sie diente vor allem zur Reinheitskontrolle. Trennbedingungen: SiO₂ (30—50 μ)-Säule, 1/8" \times 2 m; *n*-Hexan als Elutionsmittel; 0,4 ml/min; Eingangsdruck: 60 kp/cm².

Die optischen Drehungen wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter (Perkin-Elmer 141) in einer 1 dm-Küvette bei $20 \pm 0,1^\circ$ (Thermostatierung) gemessen. Die *CD*- bzw. UV-Daten ermittelten wir mit einem Roussel-Jouan-Dichrographen (Modell B) bzw. Cary 15; die Messungen erfolgten bei $20 \pm 0,1^\circ$ in Äthanol (*Ä*) oder Cyclohexan (*Cy*) und 1 cm Quarzküvetten. Die Null-Linien der *CD*-Kurven wurden mit Hilfe der entsprechenden *rac.* Verbindungen gleicher Konzentration ermittelt. Alle Konzentrationen wurden spektroskopisch an Hand von Eichkurven überprüft.

Die Synthese der [2.2]Metacyclophane **1 c**, **1 c-d₃**, **1 f** und **1 f-d₂** sowie der Äthanoanthracene **5 c** und **5 f** bzw. **6 a**, **6 c**, **6 e**, **6 i** und **6 k** erfolgte aus den optisch reinen Ausgangsverbindungen: **1 h**, **5 g** und **6 g**.

(\pm)-4-Brom-1,10-dioxo[2.2]metacyclophan-bis-propylenthioke^{tal} [(\pm)-**1 i**]

Die Darstellung erfolgte wie bei³⁵ beschrieben.

NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,08, 7,50, 6,79 (*A₂BX*-System, J_{AB} = 8 Hz, J_{AX} = 2 Hz, J_{BX} \approx 0; 4 H, H an C-12 und C-14, C-13, C-16), 7,30, 6,90, 3,80 (*ABX*-System: J_{AB} = 9 Hz, J_{AX} \approx 0, J_{BX} = 3 Hz; 3 H, H an C-5, C-6, C-8), 4,09, 2,37 (*AB*-System; J_{AB} = 13 Hz; 2 H, H an C-2), 3,34, 2,28 (*AB*-System; J_{AB} = 14 Hz; 2 H, H an C-9), 3,20—1,80 (Signalhaufen der übrigen Protonen).

(\pm)-4-Carboxy-1,10-dioxo[2.2]metacyclophan-bis-propylenthioke^{tal} [(\pm)-**1 k**]

Eine Lösung von 2,5 g (5 mMol) **1 i** in 30 ml *THF* wurde bei -10° mit 15 mMol *n*-Butyl-Lithium (2*n*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt, und die Mischung nach 10 Min. auf Trockeneis gegossen. Man ließ 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen, entfernte das Lösungsmittel im Vak. und setzte H₂O, verd. H₃PO₄ sowie Äther zu. Die organ. Phase wurde zweimal mit wäßr. Na₂CO₃ extrahiert, und die Säure mit verd. HCl freigesetzt. Filtrieren und Trocknen lieferte 1400 mg (61% d. Th.) (\pm)-**1 k**. Schmp. 310—320° (Zers.).

C₂₃H₂₄O₂S₄ (460,68). Ber. S 27,84. Gef. S 27,60.

MS (*m/e*): 460 (20, Molekülion), 416 (2), 355 (4), 314 (3), 313 (9), 312 (12), 311 (100), 279 (5), 239 (3), 238 (6), 234 (2), 221 (2), 203 (4), 202 (7).

NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8,02, 7,70, 6,65 (*A₂BX*-System; J_{AB} = 8 Hz, J_{AX} = 2 Hz, J_{BX} \approx 0; 4 H, H an C-12 und C-14, C-13, C-16);

7,68, 7,22, 3,95 (ABX -System; $J_{AB} = 8$ Hz, $J_{AX} \approx 0$, $J_{BX} = 2$ Hz; 3 H, H an C-5, C-6, C-8), 4,62, 3,34 (AB -System; $J_{AB} = 12$ Hz; 2 H, H an C-2), 3,44, 2,38 (AB -System; $J_{AB} = 13$ Hz; 2 H, H an C-9), 3,0—1,8 (Signalhaufen der übrigen Protonen).

(+)-(S)_p-4-Methoxycarbonyl-1,10-dioxo[2.2]metacyclophan-bis-propylen-thioke t al (**1**)

900 mg (1,95 mMol) (\pm)-**1** k und 62 mg (2,17 mMol) Dehydroabietylamin ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +43^\circ$, $c = 5,3$, CHCl_3) wurden in 50 ml CHCl_3 gelöst und das Lösungsmittel langsam im Vak. entfernt. Das so erhaltene Salz (*A*) haben wir bis zur konstanten Drehung aus Äthanol umkristallisiert (Fraktionen *B*, *C*, *D*, siehe Tab. 3).

Tabelle 3. Racematspaltung von (\pm)-**1** k

Fraktion	mg	Schmp., °C	$[\alpha]_{\lambda}^{20}$ (CHCl_3)		
			589	550	500
<i>A</i>	1400	—	—	—	—
<i>B</i>	900	150	+ 17	+ 20	+ 26
<i>C</i>	400	170	+ 21	+ 25	+ 31
<i>D</i>	220	170	+ 20	+ 25	+ 32

Die Fraktion *D* wurde in 10 ml H_2O suspendiert, mit 0,3 ml konz. HCl versetzt und 2 Stdn. bei 20° gerührt. Die daraus freigesetzte Säure **1** k haben wir filtriert (150 mg), mit CH_2N_2 verestert und aus Benzol—Cyclohexan umkristallisiert. Das Kristallisat (40 mg) erwies sich als racemisch. Der in der Mutterlauge verbliebene Ester wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels mittels *DC* (Benzol—*PÄ* = 1:1) gereinigt. Man erhielt 100 mg (+)-(S)_p-**1** l.

$[\alpha]_{20}^{\text{D}} = +20^\circ$ ($c = 0,7$, CHCl_3), korr. auf $p = 100\%$: $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = +60^\circ$.
CD (Ä): λ ($\Delta \epsilon$) = 297 (+ 0,71) korr. auf $p = 100\%$: + 2,13.
 UV (Ä): λ (ϵ) = 295 (1198).

Entschwefelung von (+)-(S)_p-**1** l: (—)-(S)_p-[2.2]metacyclophan-4-carbonsäure-methylester (**1** h)

30 mg (0,07 mMol) **1** l [$\Delta \epsilon$ (297) = + 0,71] in 10 ml *THF* wurden zusammen mit 2 g Raney-Nickel (Akt.-Stufe T-1) 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Durch *DC* (Benzol—*PÄ* = 1:1) erhielt man 15 mg (81% d. Th.), laut *LC* einheitliches **1** h. Schmp., *MS*, IR, NMR waren in Übereinstimmung mit³⁵.

CD (Ä): λ ($\Delta \epsilon$) = 295 (+ 0,55), das entspricht einer optischen Reinheit von $p = 33,3\%$.

UV (Ä): λ (ϵ) = 295 (1202).

(+)-4-Hydroxymethyl[2.2]metacyclophan (1 f)

72 mg (0,27 mMol) **1 h** [$\Delta \epsilon$ (295) = + 1,65, p = 100%] in 3 ml absol. Äther versetzte man mit 20 mg (0,58 mMol) *LAH* und rührte bei Raumtemp. Übliche Aufarbeitung und *DC* (Benzol) ergab 57 mg (89% d. Th.) Carbinol (**1 f**) mit den bei³⁵ angegebenen Eigenschaften.

CD (\dot{A}): λ ($\Delta \epsilon$) = 273 (< 0).

UV (\dot{A}): λ (ϵ) = 273 (770).

4-Bromomethyl[2.2]metacyclophan (1 m)

50 mg **1 f** wurden mit 2 ml einer HBr-gesätt. Benzol-Lösung übergossen. Nach 2 Min. wurde die Mischung im Vak. bei 30° eingeeengt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit haben wir auf die weitere Reinigung verzichtet: Ausb. 55 mg (86% d. Th.) **1 m**. Schmp. 92—105° (Zers.); C₁₇H₁₇Br.

NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 6,45—5,9 (5 H; arom. Protonen an C-5, C-6, C-12, C-13, C-14), 3,67—3,35 (2 H; H an C-8, C-16), 3,58 (2 H; H an —CH₂Br), 2,5—1,9 (8 H; H an C-1, C-2, C-9, C-10).

4-(Bromo-dideuteromethyl)[2.2]metacyclophan (1 m-d₂)

Die Darstellung von **1 m-d₂** erfolgte analog **1 m**. Aus 80 mg (0,3 mMol) **1 h** und 25 mg (0,7 mMol) *LAD* erhielt man 59 mg **1 m-d₂**, das mit benzol. HBr zu **1 m-d₂** reagierte: Ausb. 60 mg (66% d. Th.), Schmp. 95—105° (Zers.), C₁₇H₁₅D₂Br.

(+)-4-Methyl[2.2]metacyclophan (1 c)

48 mg (0,16 mMol) **1 m** wurden mit 10 mg (0,29 mMol) *LAH* in 10 ml absol. Äther 1 Stde. bei 20° gerührt. Zersetzen mit wäßr. Äther und Filtrieren lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels und *DC* (*P* \dot{A}) 22 mg **1 c** (70% d. Th.). Das Produkt war einheitlich (*GC*, 50 ft. SCOTSE 30, 180° isotherm, 2,5 ml N₂/min). Schmp. 84—86°; [α]_D²⁰ = + 25° (c = 0,5, \dot{A}) IR, MS, NMR in Übereinstimmung mit³⁵.

CD (*Cy*): λ ($\Delta \epsilon$) = 283 (+ 0,62), 273 (+ 0,58).

UV (*Cy*): λ (ϵ) = 276s (535), 272 (550), 270s (535), 260s (445).

(+)-4-Deuteromethyl[2.2]metacyclophan (1 c-d₃)

Die Darstellung von **1 c-d₃** erfolgte analog **1 c**. Aus 45 mg (0,15 mMol) **1 m-d₂** und 10 mg (0,28 mMol) *LAD* erhielt man 25 mg **1 c-d₃** (80% d. Th.), das laut *GC* (Bedingungen s.³⁵) einheitlich war. Schmp. 80—85°; Deuterierungsgrad 97% (massenspektrometrisch, 14 eV), [α]_D²⁰ = + 25° (c = 0,5, \dot{A}).

CD (*Cy*): λ ($\Delta \epsilon$) = 283 (+ 0,67), 276 (+ 0,63).

UV (*Cy*): λ (ϵ) = 276s (535), 272 (550), 270s (535), 260s (445).

(+)-2-Hydroxymethyl-9,10-dihydro-9,10-äthanoanthracen (5 f)

Darstellung nach²⁵.

CD (*Cy*): λ ($\Delta \epsilon$) = 276 (+ 2,04).

UV (*Cy*): λ (ϵ) = 276 (1830), 271 (1570), 267 (1480).

(+)-2-Methyl-9,10-dihydro-9,10-äthanoanthracen (5 c)

Die Darstellung erfolgte, wie für **1 c** (s. o.) beschrieben. Aus 45 mg **5 f** erhielt man 30 mg (72% d. Th.) **5 c**, mit den bei²⁵ angegebenen Eigenschaften.

CD (Cy): $\lambda (\Delta \epsilon) = 274 (+ 1,78), 269 (+ 1,54)$.

UV (Cy): $\lambda (\epsilon) = 276 (2130), 271 (1850)$.

(-)-1-Methyl-9,10-dihydro-9,10-äthanoanthracen (6 c)

Die Darstellung von **6 c** erfolgte wie für **1 c** beschrieben. Aus 45 mg **6 h** erhielt man 30 mg (72% d. Th.) **5 c**, mit den bei²⁵ angegebenen Kenndaten.

CD (Cy): $\lambda (\Delta \epsilon) = 274 (+ 2,2), 257 (+ 1,27)$.

UV (Cy): $\lambda (\epsilon) = 271 (1080), 264 (1060)$.

(-)-9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen-1-carbonsäureazid (6 i)

350 mg (1,32 mMol) **6 g**²⁵ wurden in 15 ml Benzol und 1 ml Oxalylchlorid gelöst, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und sodann zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Säurechlorid wurde in 7 ml Aceton aufgenommen und unter Rühren und Kühlen (0°) mit 350 mg NaN₃ (in 0,7 ml H₂O gelöst) versetzt. Nach 30 Min. wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Äther zugesetzt und 2 × mit wäßr. NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organ. Phase trocknete man über Na₂SO₄ und entfernte das Lösungsmittel im Vak.: 290 mg (80% d. Th.) **6 i**, Schmp. 97° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -322^\circ (c = 0,3, \text{CHCl}_3)$.

IR (CCl₄): 2140 cm⁻¹ (ν —N₃).

(-)-9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen-1-carbonsäure-benzylester (4 k)

Eine Lösung von 280 mg (1,02 mMol) **6 i** in 15 ml Benzylalkohol erhitzte man langsam auf 140° und engte sodann bei 0,1 mm ein. Man erhielt 285 mg (80% d. Th.) **6 k**; Schmp. 163—166° (aus \bar{A}) $[\alpha]_D^{20} = -125^\circ (c = 0,3, \bar{A})$.

IR (CCl₄): 2440 cm⁻¹ (ν —NH).

(+)-1-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthanoanthracen-hydrochlorid (6 e)

Die Verseifung von **6 k** erfolgte durch Hydrogenolyse: Man löste 180 mg (0,51 mMol) **6 k** in 25 ml Äthanol, setzte Pd/C (10% Pd) zu und hydrierte 1 Stde. bei 20° unter Normaldruck. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde absol. Äther zugesetzt, HCl eingeleitet und filtriert. Man erhielt 125 mg (96% d. Th.) **6 e**. Schmp. 201—230° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = + 81^\circ (c = 0,4, \bar{A})$.

C₁₆H₁₆ClN. Ber. Cl 13,75, N 5,43. Gef. Cl 13,61, N 5,35.

CD (Ä): $\lambda (\Delta \epsilon) = 272 (+ 0,82)$.

UV (Ä): $\lambda (\epsilon) = 271 (1610), 264 (1310)$.

(-)-1-Amino-9,10-dihydro-9,10-äthanoanthracen (6 a)

Die Freisetzung des Amins erfolgte durch Zusatz von 5proz. NaOH zu 120 mg **6 e** und Extraktion mit Äther. Man erhielt nach Trocknen und

Abdampfen des Äthers 92 mg (90% d. Th.) **6 a**, Schmp. 150° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -159^{\circ}$ ($c = 0,4$, Ä).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ (221,29). Ber. N 6,33. Gef. N 6,25.

IR (CCl_4): 3890, 3470 cm^{-1} ($\nu - \text{NH}_2$).

MS (m/e) = 221 (Molekülion, 24), 194 (16), 193 (100), 192 (8), 167 (7), 166 (27), 165 (5), 164 (5), 94 (19).

CD (Ä): λ ($\Delta \epsilon$) = 292 ($-2,28$).

UV (Ä): λ (ϵ) = 288 (1770), 270 (2020), 264 (2050).

Literatur

- ¹ J. A. Schellman, Acc. Chem. Res. **1**, 144 (1968); J. Chem. Phys. **44**, 55 (1966).
- ² P. Crabbé, in: An Introduction to the Chiroptical Methods in Chemistry. Mexico: Syntex. 1971.
- ³ F. Ciardelli und P. Salvadori (Hrsg.), in: Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism. London: Heyden. 1973.
- ⁴ E. Ruch, Acc. Chem. Res. **5**, 49 (1972) und dort zitierte Literatur.
- ⁵ W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4013 (1961).
- ⁶ J. Hudec, Chem. Commun. **1970**, 829; M. T. Hughes und J. Hudec, *ibid.* **1971**, 805; G. P. Powell und J. Hudec, *ibid.* **1971**, 806.
- ⁷ P. Crabbé, in: Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry. San Francisco: Holden-Day. 1965.
- ⁸ A. Moscowitz, Adv. Chem. Phys. **4**, 67 (1972).
- ⁹ E. G. Höhn und O. E. Weigang, Jr., J. Chem. Phys. **48**, 1127 (1968).
- ¹⁰ D. N. Kirk, W. Klyne und W. P. Mose, Tetrahedron Lett. **1972**, 1315.
- ¹¹ D. A. Lightner und T. C. Chang, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3015 (1974).
- ¹² L. Rosenfeld, Z. Phys. **52**, 161 (1928).
- ¹³ S. F. Mason, Quart. Rev. [Chem. Soc.] **17**, 20 (1963).
- ¹⁴ W. Hug und G. Wagnière, Tetrahedron **28**, 1241 (1972).
- ¹⁵ J. Horwitz, E. H. Strickland und C. J. Billups, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 184 (1969).
- ¹⁶ H. E. Smith und T. Ch. Willis, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2282 (1971).
- ¹⁷ E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **104**, 644 (1973).
- ¹⁸ J. H. Brewster und R. T. Prudence, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1217 (1973).
- ¹⁹ J. D. Dumitz, J. Chem. Ed. **47**, 488 (1970).
- ²⁰ H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 895 (1974).
- ²¹ P. Crabbé, in: Topics in Stereochemistry, Bd. 1 (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.). Wiley. 1967.
- ²² J. H. Brewster und J. G. Buta, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2233 (1966).
- ²³ E. Dornhege und G. Snatzke, Tetrahedron **26**, 3059 (1970); J. Barry, H. B. Kagan und G. Snatzke, *ibid.* **27**, 4737 (1971).
- ²⁴ H. Eberhardt und K. Schlögl, Ann. Chem. **760**, 157 (1972).
- ²⁵ J. Paul und K. Schlögl, Mh. Chem. **104**, 274 (1973).
- ²⁶ J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 484 (1949); **19**, 263 (1951); J. Petruska, *ibid.* **34**, 1120 (1961).
- ²⁷ G. Snatzke, M. Kajtár und F. Snatzke, in: Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism. London: Heyden. 1973.

- ²⁸ G. Snatzke und P. C. Ho, *Tetrahedron* **27**, 3645 (1971).
²⁹ E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Tetrahedron* **29**, 2473 (1973).
³⁰ S. Hagishita, K. Kuriyama, M. Hayashi, Y. Nakano, K. Shingu und M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 496 (1971); S. Hagishita, K. Kuriyama, K. Shingu und M. Nakagawa, *ibid.* **44**, 2177 (1971).
³¹ S. Hagishita und K. Kuriyama, *Tetrahedron* **28**, 1435 (1972).
³² G. G. DeAngelis und W. C. Wildman, *Tetrahedron* **25**, 5099 (1969).
³³ K. Kuriyama, T. Iwata, M. Moriyama, K. Kotera, Y. Hamada, R. Mitsui und K. Takeda, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 46.
³⁴ P. Crabbé und A. Bowers, *J. Org. Chem.* **32**, 2921 (1967).
³⁵ B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
³⁶ C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **105**, 907 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich