

Die Kristallstruktur von 1,2-Diferrocenylethanen

49. Mitt. über Stereochemie von Metallocenen¹.
66. Mitt. über Ferrocenderivate²

Helmut Paulus^a, Karl Schlögl^{*,b} und Walter Weissensteiner^b

^a Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 1. Februar 1982. Angenommen 19. Februar 1982)

The Crystal Structure of 1,2-Diferrocenylethanes

X-ray crystal structure analyses of stereoisomeric 1,2-dimethyl and diphenyl 1,2-diferrocenyl ethanes (**1**, **2**) as well as of 1,1,2,2-tetraferrocenyl ethane (**3**) showed that racemic (*threo*) and meso (*erythro*) **2** adopt conformations with antiperiplanar arrangement of the ethane H-atoms (and C_2 and C_1 symmetry, resp.), whereas **1** and **3** prefer the synclinal (skew) conformations. In **3** the torsional angle between the ethane H-atoms is increased to appr. 90° ; **3** represents a chiral structure with C_2 symmetry.

For the conformation of tetraferrocenyl ethane (**3**) in solution C_2 symmetry could be deduced from the ^{13}C -nmr. spectra.

The conformations of the diferrocenyl ethanes are discussed and compared with those of corresponding alkyl and aryl ethanes.

[*Keywords: 1,2-Diferrocenylbutane (racemic and meso); 1,2-Diferrocenyl-1,2-diphenylethane (racemic and meso); Tetraferrocenylethane; Conformations; ^{13}C -nmr spectroscopy; X-ray crystal structure*]

Einleitung

1,1,2,2-Tetraalkyl- und Tetraaryl-ethane sind sowohl wegen ihres stark unterschiedlichen konformativen Verhaltens als auch auf Grund ihrer bemerkenswerten Symmetrie interessante Modelle für stereochemische Untersuchungen³.

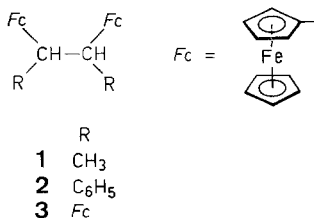
* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler (Graz) mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Tetraalkyl-ethane (sowie Tetraalkyl-disilane⁴ und -diphosphine⁵) bevorzugen bezüglich ihrer Ethan-H-Atome eindeutig die synclinal (*sc*) (*gauche*) Konformation⁶, wobei diese Präferenz mit steigender Größe der Alkylgruppen stark zunimmt^{6e,7}. So liegt Tetra(*tert.* butyl)-ethan[Di-3,4-(*tert.* butyl)-2,2,5,5-tetramethyl-hexan] ausschließlich in der *sc*-Konformation vor.

Im Gegensatz dazu dominiert bei Dialkyl-diaryl-ethanen⁸ sowie bei Tetraaryl-ethanen und -disilanen⁹ die antiperiplanare (*ap*) Konformation¹⁰. Als Ursache hierfür wird einerseits die „Scheibenform“ der Benzolringe genannt, über deren Ebene sich geminale Alkylgruppen ohne eine wesentliche Aufweitung des Bindungswinkels anordnen können^{3,8}; andererseits vermindert das „Stapeln“^{10b,10c} vicinaler Benzolringe den „sterischen Druck“ geminaler Substituenten und stabilisiert so die *ap*-Konformation, in der im Gegensatz zur *sc*-Form nur zwei vicinale Wechselwirkungen auftreten.

Eine neue, effiziente Methode zur Darstellung von Di- und Tetraarylethanen durch reduktive Kupplung der Lithiumsalze entsprechender Arylcarbinole mit TiCl_3 /Butyllithium in Gegenwart von Triethylamin¹¹ ermöglichte jetzt auch den bequemen Zugang zu 1,2- und 1,1-disubstituierten Diferrocenyl-ethanen und damit systematische Konformationsanalysen solcher Ferrocenderivate.

Der Einfluß der Ferrocenylreste mit ihrer „zylindrischen Symmetrie“, die weder jener der Phenyl- noch der Alkyl-reste entspricht, sollte einen zusätzlichen Einblick in den Zusammenhang zwischen sterischer Wechselwirkung und Konformation erlauben.



In der vorliegenden Mitteilung wird über Konformationsanalysen der Ferrocenylethane **1**–**3** im Kristall (durch Röntgenstrukturanalyse) und für **3** auch in Lösung (durch Kernresonanzspektroskopie) berichtet; die Ergebnisse werden mit den Konformationen von Alkyl- und Aryl-ethanen verglichen.

Ergebnisse

Die Ferrocenyl-ethane **1**–**3** wurden nach¹¹ durch reduktive Kupplung der entsprechenden Carbinole¹² dargestellt. Dabei entstanden **1** und **2** als etwa äquimolare Gemische von Meso- und Racem-(*erythro* und *threo*)-formen, die sich durch fraktionierte Kristallisation (aus *n*-Heptan—Toluol) trennen ließen¹³: Schmp. **1**: 115° und 146—148°; **2**: 270° (Zers.) und 230°. Die Konstitutionen und Reinheiten der isolierten Stereoisomeren wurden durch Elementaranalysen, Massenspektren sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert (siehe Tab. 1).

Die Konfigurationsermittlung der Diastereomeren erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse (siehe unten): Demnach handelt es sich beim höherschmelzenden Isomeren von **1** und dem tieferschmelzenden von **2** um die Racemate (siehe Tab. 1). Dies zeigt, daß weder die Schmelzpunkte^{10b} und vor allem auch nicht Kupplungsreaktionen in optisch aktiven Lösungsmitteln¹⁴ verlässliche Kriterien für die Konfigurationszuordnung sind [für **2** war aus dem Ergebnis asymmetrischer Synthesen für das höherschmelzende Isomere die Racem-(*threo*)-Form abgeleitet worden]¹⁴.

Ein Vergleich der NMR-Daten der Ferrocenderivate **1** und **2** (Tab. 1) mit den ¹H- und ¹³C-Verschiebungen entsprechender Alkyl- und Phenyl-ethane zeigt, daß die Hochfeldverschiebung der Alkyl-H-Atome offenbar kein sicheres Kriterium zur Unterscheidung diastereomerer Ferrocenyl-ethane darstellt^{6e,15}. Die Phenylprotonen von meso-**2** zeigen hingegen — wie bei den Phenyl-alkyl-ethanen — gegenüber der Racemform eine Verschiebung zu tieferem Feld. Ebenso sind die Signale der *hetero*anularen Ferrocenprotonen in meso-**2** zu tieferem Feld verschoben, nicht aber in meso-**1**.

Röntgenstrukturanalysen

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und bis zu den im experimentellen Teil angegebenen *R*-Werten verfeinert.

Racem. 2,3-Diferrocenyl-butan (threo-1)

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei räumlich getrennten Molekülhälften, die jeweils über eine zweizählige Achse miteinander verbunden sind (Abb. 1). Die unsubstituierten Fünfringe sind fehlgeordnet. Die beste Übereinstimmung wurde erhalten, wenn eine zweite Lage des Fünfringes als zu 20% besetzt angenommen wird. Bindungslängen und -Winkel sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Ethan-H-Atome sind in *syn*clinaler Position angeordnet.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen charakteristischer ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzsignale von racem. und meso-2,3-Diferrocenyl-butan (1) und 1,2-Diferrocenyl-1,2-diphenyl-ethan (2) sowie Tetraferrocenyl-ethan (3) in CDCl_3 (ppm, δ , 250 MHz)

Verbindung	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ethyl		Phenyl		Ferrocenringe		Methyl	
		^{13}C	^1H	$^{13}\text{C}^a$	^1H	subst. $^{13}\text{C}^a$	unsubst. ^{13}C	^{13}C	^1H
Racem. 1	146—148	40,78	2,58	—	—	93,75	68,37	14,25	1,04
Meso-1	115	40,70	2,62	—	—	92,61	68,28	16,29	1,14
Racem. 2	230	54,86	3,84	143,80	6,8—7,3	91,85	68,35	—	—
Meso-2	270 (Zers.)	55,20	3,87	143,90	6,9—7,4	91,70	68,45	—	—
3	300 (Zers.)	47,24	4,49	—	—	98,58	68,96	—	—
						91,77	68,65	—	3,86

^a An Ethan gebundene C-Atome.

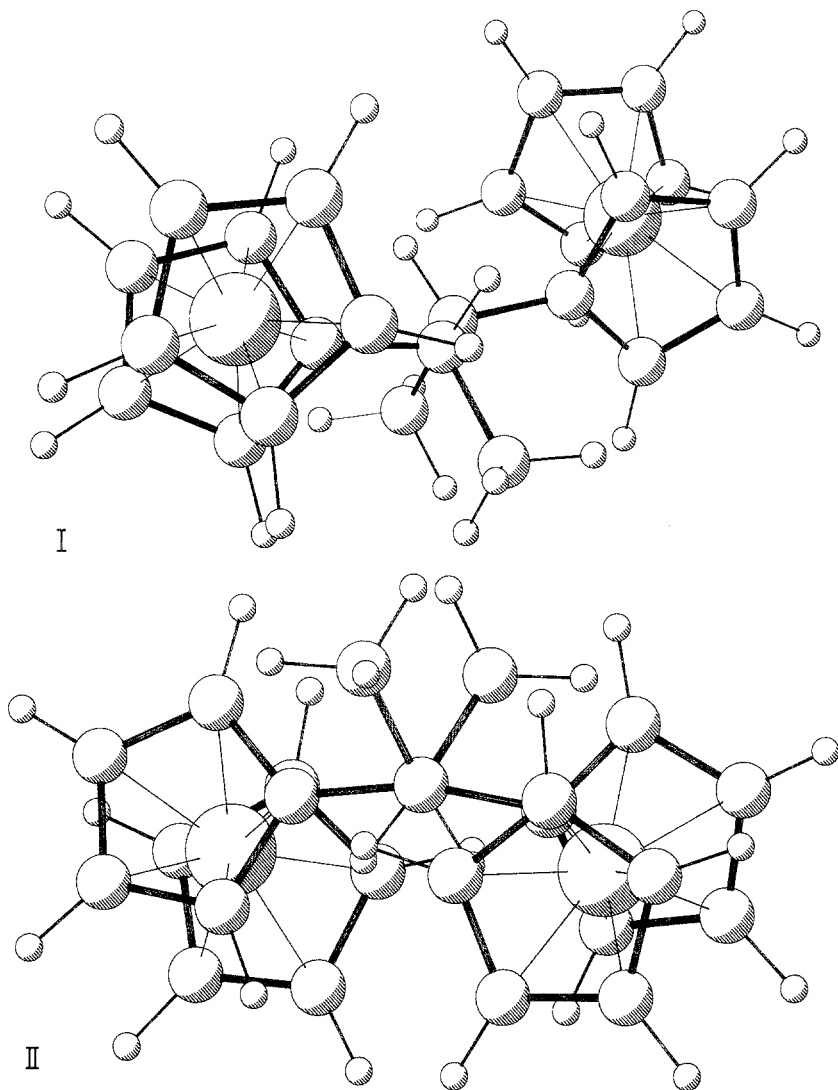


Abb. 1. Projektion von racem. 2,3-Diferrocenyl-butan (1)

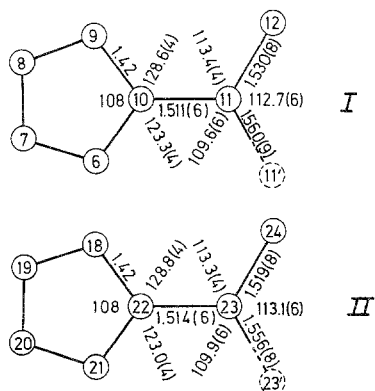


Abb. 2. Strukturdaten von racem. 2,3-Diferrocenyl-butan (1)

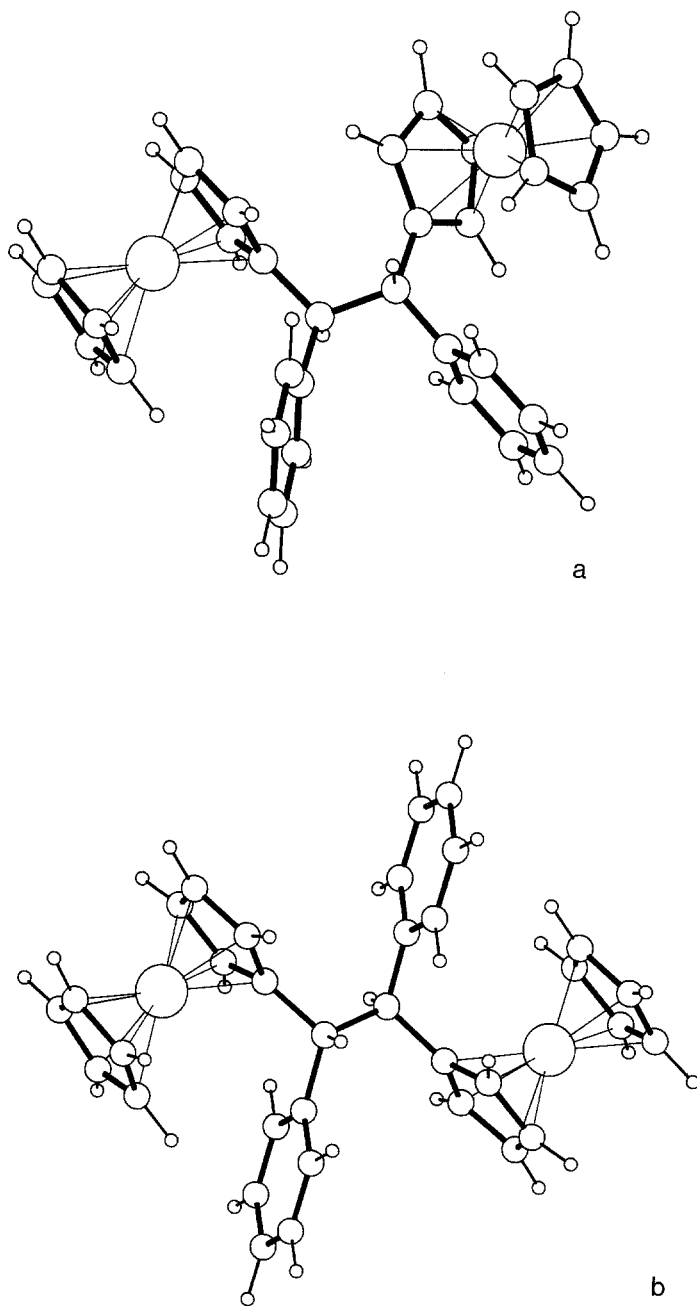


Abb. 3. Projektion von Diferrocenyl-diphenyl-ethan (**2**). *a* Racem.-**2**; *b* Meso-**2**

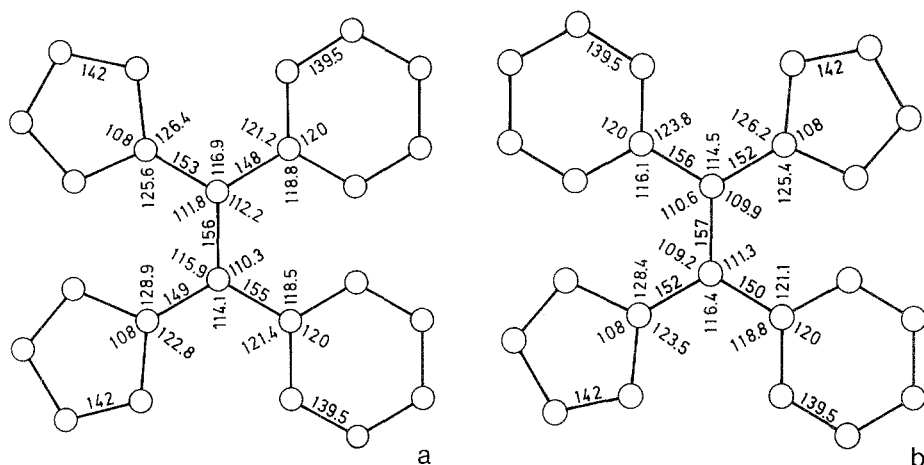


Abb. 4. Strukturdaten von Diferrocenyl-diphenyl-ethan (**2**). *a* Racem.-**2** (geschätzte Fehler: Abstände 3 pm, Winkel 2°); *b* Meso-**2** (geschätzte Fehler: Abstände 2 pm, Winkel 1,5°)

Racem. und meso-1,2-Diferrocenyl-1,2-diphenyl-ethan (threo- und erythro-2)

Racem. **2** besitzt im Kristall gleichfalls C_2 -Symmetrie, während die Mesoform nur geringe Abweichungen von der C_1 -Symmetrie aufweist (Abb. 3). Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 4 zusammengestellt. Die Ethan-H-Atome nehmen in beiden Fällen die antiperiplanare Position ein.

1,1,2,2-Tetraferrocenyl-ethan (3)

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle besteht aus einer Molekülhälfte, die über eine C_2 -Achse mit der anderen Hälfte verbunden ist. Eine Fehlordnung der Fünfringe war nicht festzustellen (Abb. 5). Der Diederwinkel zwischen den Ethan-H-Atomen beträgt etwa 90°. Für Bindungslängen und -winkel siehe Abb. 6.

Die bevorzugte Konformation in Lösung konnte vorerst nur für **3** durch Analyse der ^{13}C -Satelliten bestimmt werden. Entsprechende Daten für **1** und **2** waren auf Grund von Signalüberlagerungen nicht eindeutig auswertbar. Die Kopplungskonstante J_{HH} der vicinalen Ethanprotonen beträgt 1,5 Hz; daraus folgt, daß Tetraferrocenylethan in Lösung ebenfalls in der synclinalen Konformation vorliegt ($J_{13\text{CH}} = 133,7 \text{ Hz}$).

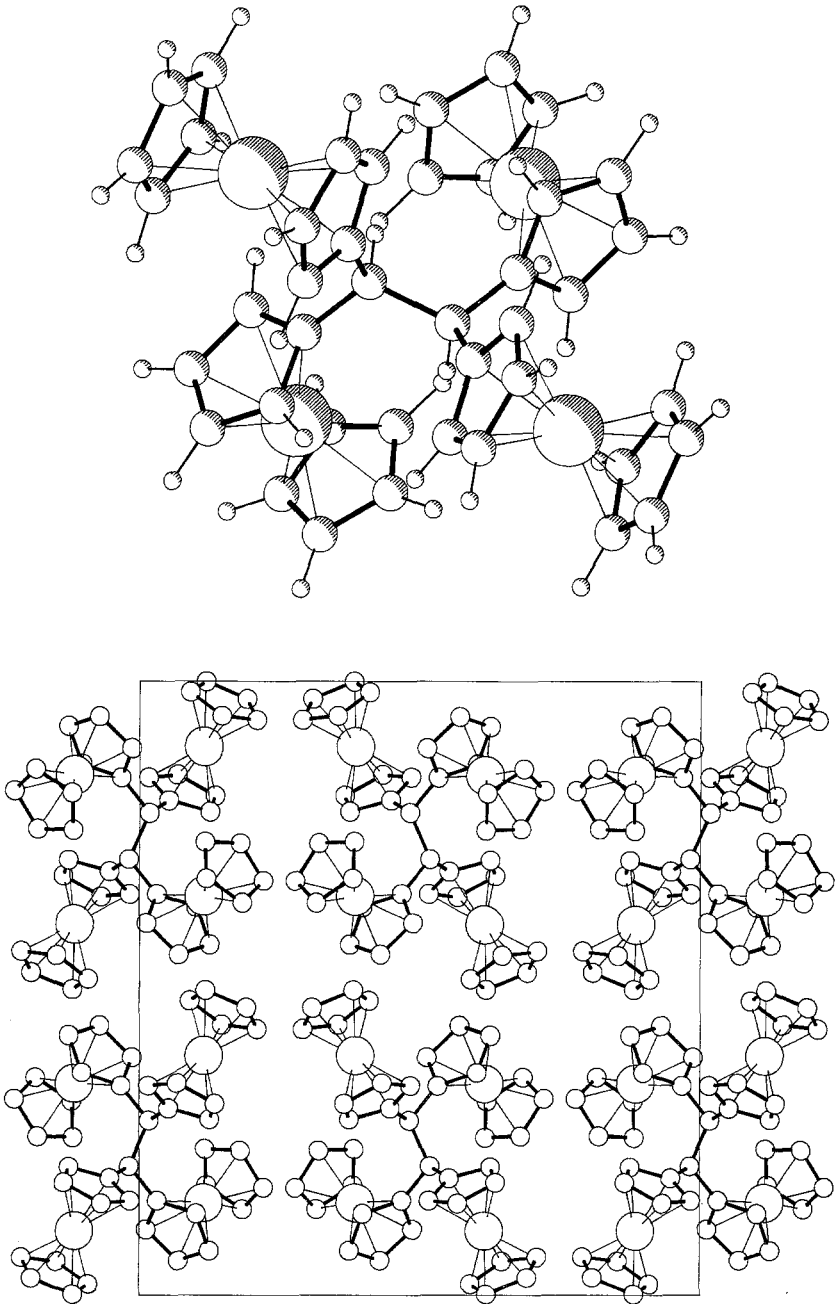


Abb. 5. Projektion von Tetraferrocenyl-ethan (3)

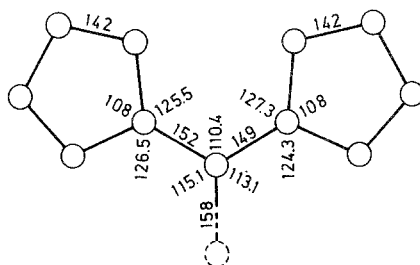


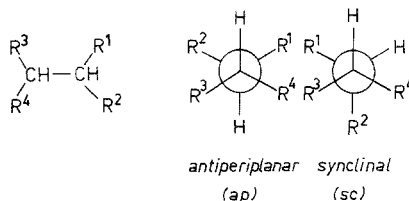
Abb. 6. Strukturdaten von Tetraferrocenyl-ethan (**3**) (geschätzte Fehler: Abstände 1 pm, Winkel 0,8°)

Diskussion

Obwohl die Kristallstrukturen nicht notwendigerweise mit den Konformationen des Grundzustandes in Lösung identisch sein müssen¹⁵, zeigen die Strukturdaten tetrasubstituierter Ethane eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit experimentellen Daten für Lösungen und die Gasphase sowie mit Kraftfeldberechnungen³. Es sollen daher die Strukturen der Ferrocenyl-ethane **1**–**3** mit den der Alkyl- und Aryl-ethane verglichen werden.

Konformationsbestimmende Faktoren lassen sich anhand der geminalen und vicinalen Wechselwirkungen demonstrieren (siehe Schema 1).

Schema 1



- | | | |
|---|--|--|
| a | $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Alkyl}$ | |
| b | $R^1 = R^3 = \text{Alkyl (groß)}$ | $R^2 = R^4 = \text{Alkyl}$ Meso (<i>erythro</i>) |
| c | $R^1 = R^4 = \text{Alkyl (groß)}$ | $R^2 = R^3 = \text{Alkyl}$ Racem (<i>threo</i>) |
| d | $R^1 = R^3 = \text{Phenyl}$ | $R^2 = R^4 = \text{Alkyl}$ Meso |
| e | $R^1 = R^4 = \text{Phenyl}$ | $R^2 = R^3 = \text{Alkyl}$ Racem |
| f | $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Aryl}$ | |

In Tetraalkyl-ethanen **a**–**c** ist die geminale Abstoßung durch Aufweitung der Winkel $R^1\text{—C—}R^2$ und $R^3\text{—C—}R^4$ verringert^{3, 6e, 6f}. Dies führt zu einer Annäherung der vicinalen Reste $R^1 R^4$ und $R^2 R^3$.

Diese „skew“-Wechselwirkung wird nun durch die Drehung um die Ethan-C—C-Bindung vermindert. So liegen alle bisher untersuchten Tetraalkyl-ethane (selbst 2,3-Dimethylbutan)^{6d,16} im Grundzustand in der *sc*-Konformation vor. In den Racematen **c** ist von den zwei möglichen *sc*-Formen jene bevorzugt, in der die stärker raumerfüllenden Reste (R^1 und R^4) den vicinalen Ethan-H-Atomen benachbart sind¹⁷.

In den Dialkyl-diphenyl-ethanen **d** und **e** hingegen wird der geminale Druck primär durch die Drehung des Benzolringes um die C-Phenyl-Achse vermindert, sodaß der Alkylrest über der Ebene des Benzolringes angeordnet ist^{6h}. [Weder meso- noch racem. 1,2-Di(*tert.* butyl)-1,2-diphenyl-ethan (**d** und **e**) zeigen eine Aufweitung des geminalen Winkels.] Da offenbar das „Stapeln“ der Phenylreste keinen nennenswerten sterischen Druck erzeugt, wird die *ap*-Konformation bevorzugt. Eine Konformationsänderung tritt nur dann auf, wenn die vicinale Wechselwirkung der Alkylgruppen sehr groß wird — wie etwa im racem. Di(*tert.* Butyl)-diphenyl-ethan^{6h}, das in der *sc*-Konformation vorliegt. Die Anordnung des Benzolringes relativ zum *tert.* Butylrest bestimmt offenbar die Molekülsymmetrie; C_2 für die Racem- und C_1 für die Mesoform. Tetraaryl-ethane (**f**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Phenyl}$ oder allgemein Aryl) bevorzugen gleichfalls die *ap*-Konformation sowie die C_2 -Symmetrie, wie kürzlich auch in Lösung experimentell nachgewiesen werden konnte¹⁸.

In der Tabelle 2 sind die Strukturdaten der Ferrocenyl-ethane **1—3** den entsprechenden Werten einiger Alkyl- und Phenyl-ethane gegenübergestellt.

Der Vergleich zeigt, daß bei keinem der Ferrocenyl-ethane **1—3** die Winkel R^1-C-R^2 zwischen den geminalen Substituenten besonders aufgeweitet sind; Tetraferrocenyl-ethan (**3**) weist mit $110,4^\circ$ sogar den kleinsten Wert auf. Die Ursache hierfür liegt sicherlich in der speziellen Geometrie der Substituenten: Der Ferrocenylrest läßt sich sowohl über der Ebene des geminalen Benzolringes (Abb. 7; **2**) bzw. des substituierten Fünfringes im Ferrocen (Abb. 7; **3**) als auch über dem Methylrest (Abb. 7; **1**) anordnen.

Die Anordnung der geminalen Ferrocenylreste verursacht jedoch unterschiedliche vicinale Wechselwirkungen, die für die Ethan-H-Atome konformationsbestimmend sind.

Racem. und meso-**2** liegen in Analogie zu den 1,2-Dialkyl-1,2-diaryl-ethanen^{6h} in der *ap*-Konformation mit C_2 - bzw. C_1 -Symmetrie vor. Die Möglichkeit des Stapelns der Phenylreste bewirkt auch hier eine Stabilisierung der *ap*-Konformation.

In **1** und **3** werden die vicinalen Wechselwirkungen durch Drehung

Tabelle 2. Bindungslängen (l) und Winkel (Φ) von Ferrocenyl-ethanen **1–3**, Diphenyl-ethanen^{6h} und Tetra(tert. butyl)-ethan^{6f}

Verbindung	$C_e-C_e^a$	l [pm]		Φ [Grad]	
		C_e-R^1	C_e-R^2	$R^1-C_e-R^2$	$H-C_e-C_e-H$
Racem. 1	156	153	151	113,4	70
Racem. 2	156	151 ^b	151 ^b	115,5 ^b	175
Meso- 2	157	153	152	115,5	179
3	158	149	152	110,4	93
Racem. 2,3-Diphenyl- butan	154,7	154,4	153,4	112,4	171,3
Racem. 2,2,5,5-tetra- methyl-3,4-diphenyl- hexan	158,9	156,9	152,6	113,1	106,4
Meso-2,2,5,5-tetra- methyl-3,4-diphenyl- hexan	157,7	159,9	154,0	109,9	177,7
2,2,5,5-tetramethyl- 3,4-di(tert. butyl)- hexan	160	159	159	119,7	101

^a C_e = Ethan-C-Atom.

^b l und Φ sind Mittelwerte.

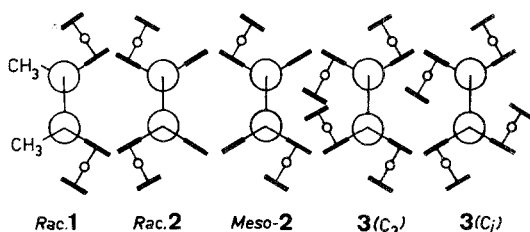


Abb. 7. Schematische Darstellung der Konformationen von Ferrocenylethanen

um die Ethan-C—C-Bindung vermindert. **1** und **3** nehmen daher die *sc*-Konformation ein, wobei in **3** der Diederwinkel H—C—C—H mit 93° besonders groß ist. Zusätzlich wird die Ethan-C—C-Bindung deutlich gestreckt. Für **1** und **3** in C_2 -Symmetrie wären zwei *sc*-Konformationen möglich, wobei die Ferrocenylreste (R^1 und R^4) entweder *sc* oder *ap* zueinander angeordnet sind (Abb. 7; **3**). Auch hier wird die *ap*-Konformation bevorzugt (Abb. 1). Damit sind die Konformationen von **1** und **3** jenen der racem. Tetraalkyl-ethane^{6f} vergleichbar.

Diferrocenyl-diphenyl-ethan (**2**) und Tetraferrocenyl-ethan (**3**) be-
weisen, daß sich die geminalen Reste sowohl über dem Benzolring als

Tabelle 3. Kristallographische Daten der Ferrocenyl-ethane 1—3

	Racem. 1	Racem. 2	Meso-2	3
Gitterkonstanten	1 347,3 (3)	2 116,3 (8)	598,3 (3)	1 781,0 (5)
in pm bzw. °	593,2 (2)	1 032,4 (6)	1 851,6 (8)	941,8 (3)
<i>a</i>	2 701,8 (6)	1 170,6 (7)	2 267,1 (9)	1 918,4 (6)
<i>b</i>	115,28 (1)	97,74 (1)	—	—
<i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbc</i> 2 ₁	<i>Pbcn</i>
β	4	4	4	4
Raumgruppe	1,45	1,44	1,45	1,58
Moleküle/EZ	$0,3 \times 0,3 \times 0,7$	$0,06 \times 0,25 \times 0,4$	$1 \times 0,17 \times 0,03$	$0,07 \times 0,23 \times 0,35$
D_x in gem^{-3}	1 908	3 000	4 538	2 812
Kristallgröße mm^3	40	42	42	40
gemessene Reflexe	1 808	2 678	2 681	1 493
2Θ (Max) in °	1 626	2 080	2 246	1 197
Symmetrie unabh.				
Reflexe mit $F > 2\sigma(F)$				
$R = \frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$	0,035	0,163	0,096	0,048
$R_{w0} = \frac{\sum \sqrt{w} F_0 - F_c }{\sum \sqrt{w} F_0 }$	0,031	0,148	0,085	0,033

auch über dem Fünfring anordnen können, ohne „sterischen Druck“ zu erzeugen. Das Stapeln der Phenylringe dürfte ebenfalls zu einer energetisch günstigen Anordnung beitragen. In **1** und **3** ist hingegen der Einfluß vicinaler Wechselwirkungen erkennbar, der die Positionen der Ethan-H-Atome bestimmt. Ein Stapeln der Fünfringe ist offenbar ungünstig.

In *Lösung* zeigt **3** C_2 -Symmetrie (C_s und C_1 können ausgeschlossen werden, da hier die Ethan-H-Atome ekliptisch bzw. *ap* — vgl. Abb. 7 — angeordnet sein müßten), wie aus der Zahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum folgt: Von den für **3** möglichen 42 Signalen sind 13 erkennbar, nämlich 1 Ethan- sowie 12 Ferrocen-signale, wovon 2 dem unsubstituierten und 10 dem substituierten Fünfring zuzuordnen sind.

Da die möglichen Isomeren mit C_2 -Symmetrie durch NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden können (vgl. hierzu^{10a}), müssen zur Zuordnung plausible Annahmen getroffen werden: Für die geminalen Ferrocenylreste sollte nur *eine* räumliche Anordnung günstig sein, die sich durch die Diederwinkel $\text{H}-\text{C}_{\text{Ethan}}-(\text{C}-1)_{\text{Ferr.}}-(\text{C}-2)_{\text{Ferr.}}$ beschreiben läßt. Nämlich jene, in der ein *Fc*-Rest über der Ebene des benachbarten substituierten Fünfrings angeordnet ist; dies entspricht auch der Kristallstruktur. Ein weiterer experimenteller Beweis (Enantiomerentrennung etwa durch Chromatographie an Triacetylcellulose, vgl.¹⁹) scheiterte an der Schwerlöslichkeit von **3**.

Eine ausführliche Präsentation und Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der hier besprochenen und verwandter Ethanderivate ist in Vorbereitung.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die Unterstützung im Rahmen des Projektes 4009, Herrn Dr. *W. Robien* für ^{13}C -NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Zur Synthese der Ferrocenyl-ethane **1** bis **3** vgl.¹¹. Zur Trennung der Stereoisomeren von **1** und **2** siehe S. 769. Schmp. siehe Tab. 1.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät WM 250 (Fa. Bruker) gemessen, die Röntgenstrukturen mit monochromatischer MoK -Strahlung auf einem STOE Vierkreis-Diffraktometer ermittelt.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und bis zu den in Tabelle 3 angegebenen *R*-Werten verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Bei der Verfeinerung wurden die 5- und 6-Ringe als starre Gruppen behandelt und die H-Punktlagen aus der Molekülgeometrie berechnet und verfeinert.

Die Kristalle von racem. **2** sind systematisch verzwilligt; auch der vermessene Kristall enthielt einen Anteil eines zweiten Individuums. Die Strukturparameter dieser Verbindung sind daher weniger genau.

Literatur

- ¹ 48. Mitt.: *Eyer M., Schlögl K., Schölm R.*, Tetrahedron **37** 4239 (1981).
- ² 65. Mitt.: *Haslinger E., Robien W., Schlögl K., Weissensteiner W.*, J. Organometal. Chem. **218**, C-11 (1981).
- ³ Review: *Rüchardt C., Beckhaus H. D.*, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Intern. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).
- ⁴ *Baxter S. G., Dougherty D. A., Hummel J. P., Blount J. F., Mislow K.*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 7795 (1978).
- ⁵ *Schweig A., Thon N., Vermeer H.*, J. Electron. Spectrosc. relat. Phenom. **15**, 65 (1979). C. A. **90**, 167915 x (1979).
- ⁶ a) *Allinger N. L., Hirsch J. A., Miller M. A., Tyminski I. J., VanCattedge F. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1199 (1968); b) *Bartell L. S., Boates T. L.*, J. Mol. Struct. **32**, 379 (1976); c) *Brownstein S., Dunogues J., Lindsay D., Ingold K. U.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 2073 (1977); d) *Lunazzi L., Macciantelli D., Bernardi F., Ingold K. U.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4573 (1977); e) *Beckhaus H. D., Hellmann G., Rüchardt C., Kitschke B., Lindner H. J., Fritz H.*, Chem. Ber. **111**, 3764 (1978); f) *Beckhaus H. D., Hellmann G., Rüchardt C.*, Chem. Ber. **111**, 72 (1978); g) *Heinrich F., Lüttke W.*, Chem. Ber. **110**, 1246 (1977); h) *Baxter S. G., Fritz H., Hellmann G., Kitschke B., Lindner H. J., Mislow K., Rüchardt C., Weiner S.*, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 4493 (1979); i) *Hounshell W. D., Dougherty D. A., Mislow K.*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3149 (1978).
- ⁷ *Osawa E., Shirahama H., Matsumoto T.*, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 4824 (1979).
- ⁸ *Beckhaus H. D., McCullough K. J., Fritz H., Rüchardt C., Kitschke B., Lindner H. J., Dougherty D. A., Mislow K.*, Chem. Ber. **113**, 1867 (1980) und darin zitierte Literatur.
- ⁹ *Baxter S. G., Mislow K., Blount J. F.*, Tetrahedron **36**, 605 (1980).
- ¹⁰ a) *Finocchiaro P., Gust D., Hounshell W. D., Hummel J. P., Maravigna P., Mislow K.*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4985 (1976); b) *Dougherty D. A., Llort F. M., Mislow K., Blount J. F.*, Tetrahedron **34**, 1301 (1978); c) *Dougherty D. A., Mislow K., Blount J. F., Wooten J. B., Jacobus J.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 6149 (1977); d) *Finocchiaro P., Hounshell W. D., Mislow K.*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4952 (1976).
- ¹¹ *Schlögl K., Weissensteiner W.*, Synthesis **1982**, 50.
- ¹² *Schlögl K., Falk H.*, in Methodicum Chemicum (*Korte F.*, Hrsg.), Bd. 8, S. 433. Stuttgart: G. Thieme. 1974; S. 469. New York: Academic Press. 1976.
- ¹³ a) *Cais M., Eisenstadt A.*, J. Org. Chem. **30**, 1148 (1965); b) *Fitzgerald W. P.*, Diss. Abstr. **24**, 2687 (1974).
- ¹⁴ *Goldberg St. I., Bailey W. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5685 (1969).
- ¹⁵ a) *Minobe M., Yoshida M., Fujimoto M., Suzuki K.*, J. Org. Chem. **41**, 1935 (1976); b) *Bothner-By A. A., Naar-Colin C.*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 743 (1962).
- ¹⁶ *Allinger N. L.*, Adv. in Phys. Org. Chem. **13**, 32 (1976).
- ¹⁷ *Ritter W., Hull W., Cantow H. J.*, Tetrahedron Lett. **1978**, 3093.
- ¹⁸ *Schlögl K., Weissensteiner W., Widhalm M.*, in Vorbereitung.
- ¹⁹ *Schlögl K., Widhalm M.*, Chem. Ber., im Druck.