

## Zur konformativen Anordnung dipolarer Substituenten in 5-Stellung von 1,3-Dioxanen

Erich Kleinpeter\*, Claus-Peter Maschmeier und Hermann Matschiner

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4010 Halle (Saale),  
Deutsche Demokratische Republik

### Conformational Arrangement of Dipolar Substituents in 5-Position of 1,3-Dioxanes

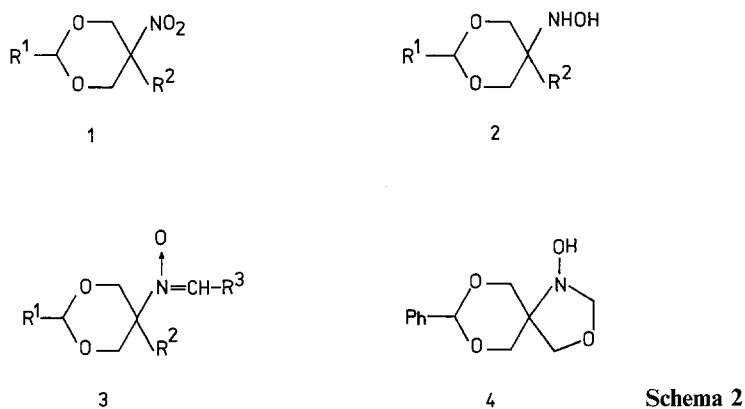
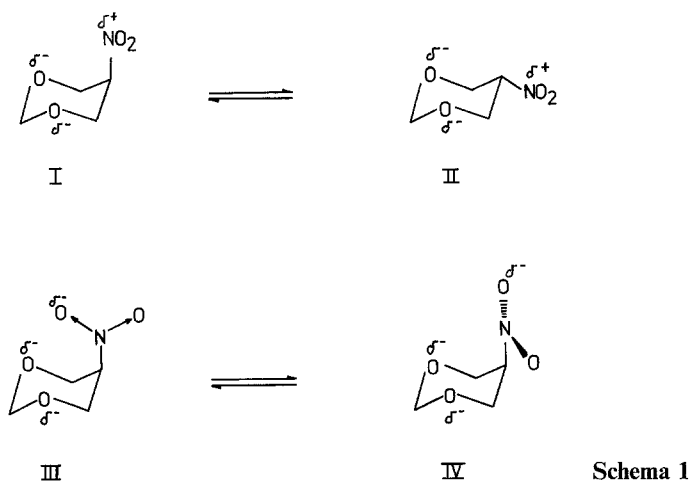
**Summary.** The conformation of a series of 5-nitro-1,3-dioxanes, 1,3-dioxane-5-hydroxylamines and the corresponding nitrones, obtained from the latter, has been studied by NMR spectroscopy. In the case of the nitrones, a preferred conformation of the  $-N(O)CHR^3$  substituent to the  $C^5$ , N single bond was found, and it was concluded therefrom on the identical conformational behaviour of the nitro analogues. A structurally similar spiro compound confirms the suggestions given. In the case of the spiro compound, the intramolecular N-inversion process could be studied by dynamic NMR spectroscopy; the free energy of activation is given.

**Keywords.** Conformational analysis; NMR spectroscopy; 1,3-Dioxanes.

### Einleitung

Ein Grundelement der Konformationsanalyse substituierter gesättigter 6-Ringe ist die bevorzugte equatoriale Anordnung der Substituenten infolge von 1,3-diaxialen Wechselwirkungen, die die axiale Lage sterisch destabilisieren. Ansteigende Polarität des Substituenten erhöht allerdings den Anteil des axialen Konformeren [1]; bei Vorhandensein von Ringsauerstoffatomen (Oxane) beobachtet man in 2-Stellung eine weitere Zunahme des axialen Konformeren unter Einfluß des anomeren Effektes [2]. Für 5-dipolar substituierte 1,3-Dioxane kommen zusätzlich intramolekulare, elektrostatische Wechselwirkungen hinzu [3, 4], die die Lage des Konformationsgleichgewichtes wesentlich beeinflussen können. So können sich elektrostatisch das positive Ende des axialen 5-Substituentendipols und die partiell negativen Ringsauerstoffatome sehr viel besser anziehen — I — als bei dessen equatorialer Anordnung — II (s. Schema 1). Zum anderen sollten Wechselwirkungen der Ringsauerstoffatome mit dem negativen Ende des axialen Substituentendipols destabilisierend wirken [5] und wenigstens zu dessen Ausweichen nach Konformation IV führen.

Für eine Reihe von 5-substituierten 2-Phenyl-5-nitro-1,3-dioxanen **1**, daraus dargestellter Hydroxylamine **2** und Nitrone **3** bzw. einer Spiroverbindung **4** [6] standen derartige Betrachtungen im Mittelpunkt der konformativen und konformationellen Strukturanalyse. Diesbezügliche Untersuchungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sind Gegenstand dieser Arbeit (Schema 2).



## Ergebnisse und Diskussion

Die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen der untersuchten 1,3-Dioxane sind verbindungsklassenweise in den Tab. 1 – 3 geordnet. Beginnend mit den untersuchten 2,5-disubstituierten 5-Nitro-1,3-dioxanen **1** (Tab. 1) sind die nachfolgend formulierten möglichen Isomeren V und VI zu unterscheiden (die gleichfalls möglichen Isomeren mit axialem Phenylsubstituenten sind infolge der starken Bevorzugung dieses Substituenten für eine equatoriale Anordnung auszuschließen) (s. Schema 3).

Die Ansicht der NMR-Spektren läßt erkennen, daß ein Isomeres wesentlich überwiegt. Hierbei sollte es sich wegen der erheblich stärkeren Bevorzugung der axialen Lage durch die stark polare Nitrogruppe gegenüber Ethyl oder Hydroxymethyl [4] um V handeln. Gleiches wird für 2,5-disubstituierte 5-Nitro-1,3-oxazine berichtet [7]. Die axiale Lage der Nitrogruppe wird durch die extreme Tieffeldverschiebung der 4,6-equatorialen Protonen mit z. B. für **1a**  $\delta_{4,6-equ} = 4.95$  ppm gegenüber  $\delta_{4,6-axial} = 4.21$  ppm bestätigt [8]. Im Falle von VI sind die chemischen Verschiebungen der 4,6-axialen und equatorialen Protonen ähnlich und im erwarteten Bereich (vergl. **1r, s**). Eine mögliche Interpretation dieser beobachteten extremen Tieffeldverschiebung infolge einer konformativen Anordnung der

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 5-Nitro-1,3-dioxane **1** in Aceton-*d*<sub>6</sub>

Nr.	<i>R</i> <sup>1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>	Chemische Verschiebungen δ (ppm)				H-2	<i>R</i> <sup>2</sup> (CH <sub>2</sub> )	(OH)	(Sonstige)
			H <sub>a</sub> <sup>a</sup>	H <sub>e</sub> <sup>a</sup>	<i>R</i> <sup>1</sup>	H-2				
<b>1a</b>	<i>Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.21	4.95	7.24–7.50	5.62	3.98	4.70		
<b>1b</b>	4-OH, 3- <i>OMe-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.16	4.92	6.86–6.98	5.52	3.82	5.05		
<b>1c</b>	4-OH, 3- <i>OEt-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.18	4.90	8.03 (OH), 3.83 ( <i>OMe</i> ) 6.82–6.96	5.51	3.87	4.62		
<b>1d</b>	2-OH- <i>Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.29	4.94	7.50 (OH), 4.06 (CH <sub>2</sub> ) 1.35 ( <i>Me</i> ) 6.80–7.44	5.92	4.01	4.87		
<b>1e</b>	4-OH- <i>Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.19	4.89	8.13 (OH) 6.77–7.35	5.51	3.87	4.70		
<b>1f</b>	4- <i>N(Me)<sub>2</sub>-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.15	4.89	8.42 (OH) 6.62–7.27	5.49	3.87	4.60		
<b>1g</b>	4- <i>Cl-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.22	4.98	2.92 ( <i>Me</i> ) 7.28–7.47	5.61	3.92	4.69		
<b>1h</b>	4- <i>NO<sub>2</sub>-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.32	5.01	7.59–8.22	5.77	3.96	4.70		
<b>1i</b>	2- <i>NO<sub>2</sub>-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.33	4.97	7.93–7.49	6.21	3.94	4.70		
<b>1k</b>	3- <i>NO<sub>2</sub>-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.33	5.01	7.59–8.22	5.78	3.94	4.70		
<b>1l</b>	4- <i>CN-Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.26	4.92	7.48–7.72	5.62	3.87	4.75		
<b>1m</b>	1-Naphthyl	CH <sub>2</sub> OH	4.32	5.07	7.28–8.29	6.17	3.94	4.76		
<b>1n</b>	Propyl	CH <sub>2</sub> OH	3.99	4.78	0.88 ( <i>Me</i> ) 1.17–1.62 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	4.64	3.80			
<b>1o</b>	<i>Ph-CH=CH-</i>	CH <sub>2</sub> OH	4.19	4.90	7.25–7.55 6.12, 6.75 (CH=CH)	5.29	3.90	4.77		
<b>1p</b>	<i>Ph</i>	H	4.38	4.89	7.20–7.41	5.63			4.61 (H)	
<b>1r<sup>b</sup></b>	<i>Ph</i>	<i>Me</i>	4.15	4.87	7.32–7.43	5.65			1.44 ( <i>Me</i> )	
<b>1s<sup>c</sup></b>	<i>Ph</i>	<i>Me</i>	3.81	4.00					1.56 ( <i>Me</i> )	
<b>1t</b>	<i>Ph</i>	<i>Et</i>	4.10	4.81					0.86 ( <i>Me</i> )	
<b>1u</b>	<i>Ph</i>	<i>Ph</i>	4.57	5.42	7.26–7.50	5.62	1.79			
<b>1v</b>	<i>Ph</i>	Br	4.54	5.11	7.33–7.45	5.82				
<b>1w</b>	<i>Ph</i>	NO <sub>2</sub>	4.91	5.24	7.42	5.88				
					7.36	5.89				

<sup>a</sup> Die geminale Kopplungskonstante beträgt generell <sup>2</sup>*J*<sub>ac</sub> = 12–13 Hz<sup>b</sup> Entspricht Konformation V mit axialer NO<sub>2</sub>-Gruppe<sup>c</sup> Entspricht Konformation VI mit equatorialer NO<sub>2</sub>-Gruppe

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 1,3-Dioxan-5-hydroxylaminen **2**

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	LM <sup>a</sup>	Chemische Verschiebungen δ (ppm)				H-2	NHOH	R <sup>2</sup>
				H <sub>a</sub> <sup>b</sup>	H <sub>c</sub> <sup>b</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>			
<b>2a</b>	<i>Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	A	3.98	4.15	7.33–7.62	5.43	6.68	5.92	3.48 (CH <sub>2</sub> )
<b>2b</b>	4-Cl- <i>Ph</i>	CH <sub>2</sub> OH	A	3.97	4.14	7.38, 7.50	5.50	6.65		3.47 (CH <sub>2</sub> )
<b>2c</b>	<i>Ph</i> -CH=CH-	CH <sub>2</sub> OH	A	3.84	4.07	7.26–7.49, 6.21, 6.76 (CH=CH) <sup>c</sup>	5.10			3.44 (CH <sub>2</sub> )
<b>2d</b>	<i>Ph</i>	<i>Me</i>	D	3.69	3.97	7.31–7.46	5.46	7.24	5.67	0.82 ( <i>Me</i> )
<b>2e</b>	<i>Ph</i>	<i>Et</i>	A	3.74	4.13	7.32–7.49	5.47			1.35 (CH <sub>2</sub> ), 0.87 ( <i>Me</i> ) <sup>d</sup>
<b>2f</b>	<i>Ph</i>	<i>Ph</i>	A	4.26	4.48	7.28–7.68	5.71		6.43	

<sup>a</sup> Lösungsmittel, A = Aceton-*d*<sub>6</sub>, D = DMSO-*d*<sub>6</sub>

<sup>b</sup> <sup>2</sup>J<sub>ac</sub> = 10.5–12 Hz

<sup>c</sup> <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz, J = CH-, H-2 = 4.6 Hz

<sup>d</sup> <sup>3</sup>J<sub>CH<sub>2</sub></sub>, CH<sub>3</sub> = 7.5 Hz

Tabelle 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Nitrone 3

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	LM <sup>a</sup>	Chemische Verschiebungen δ (ppm)			N(O)CH	Substituenten R <sup>1</sup> und R <sup>3</sup>	(CH <sub>2</sub> )	R <sup>2</sup>
				H <sub>a</sub> <sup>b</sup>	H <sub>c</sub> <sup>b</sup>	H-2				
3a	Ph	Ph	A	4.25	4.86	5.71	8.14	7.30–7.45, 8.45	3.86	
3b	Ph	2-OH-Ph	A	4.30	4.88	5.73	8.37	6.82–6.89, 7.32–7.47, 12.74 (OH)	3.91	4.61 (OH)
3c	Ph	4-OH-Ph	A	4.23	4.83	5.70	8.05	7.30–7.40, 6.89, 8.35	3.82	
3d	Ph	4-OMe-Ph	A	4.24	4.84	5.70	8.05	7.21–7.42, 6.99, 8.44, 3.85 (OMe)	3.84	
3e	Ph	4-OH, 3-OMe, Ph	A	4.24	4.84	5.70	8.02	7.30–7.45, 6.88, 7.70, 8.53, 3.86 (OMe)	3.84	4.71 (OH)
3f	Ph	4-Cl-Ph	A	4.26	4.85	5.71	8.16	7.30–7.43, 7.46, 8.49	3.86	4.50 (OH)
3g	Ph	4-NO <sub>2</sub> -Ph	A	4.30	4.90	5.74	8.27	7.30–7.45, 8.34, 8.70	3.89	4.52 (OH)
3h	4-CN-Ph	4-OMe-Ph	A	4.28	4.90	5.82	8.01	7.77, 7.63, 6.98, 8.43, 3.84 (OMe)	3.85	4.63 (OH)
3i	4-Cl-Ph	4-OMe-Ph	A	4.24	4.85	5.72	8.02	7.37–7.47, 6.99, 8.43, 3.85 (OMe)	3.83	
3k	Ph	Et	A	4.06	4.59	5.60	7.23	7.34, 2.45 (CH <sub>2</sub> ), 1.06 (Me)	3.55	5.10 (OH)
3l <sup>c</sup>	Ph	CH=CH-Ph	A	4.22	4.77	5.69	8.01	7.22–7.63	3.80	4.62 (OH)
3m <sup>d</sup>	Ph	CH=CH-Me	D	4.07	4.63	5.61	7.68	7.35, 6.73 (CH), 6.41 (CH), 1.85 (Me)	3.54	5.12 (OH)
3n <sup>e</sup>	Styryl	CH=CH-Ph	D	4.02	4.65	5.27	7.90	7.20–7.60, 6.74 u. 6.18 (CH=CH)	3.55	5.15 (OH)
3o	Ph	2-OH-Ph	A	4.17	4.85	5.74	8.39	6.76–7.64, 12.69 (OH)		1.42 (Me)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	$R^1$	$R^3$	LM <sup>a</sup>	Chemische Verschiebungen $\delta$ (ppm)				N(O)CH	Substituenten $R^1$ und $R^3$	(CH <sub>2</sub> )	$R^2$
				H <sub>a</sub> <sup>b</sup>	H <sub>c</sub> <sup>b</sup>	H-2	H-2				
<b>3p</b>	Ph	Ph	A	4.12	4.86	5.71	8.14	7.12–7.62, 8.38–8.51		1.37 (Me)	
<b>3r</b>	Ph	4-OMe-Ph	A	4.06	4.89	5.69	8.02	7.37, 6.97, 8.47, 3.81 (OMe)	1.75	0.72 (Me)	
<b>3s</b>	Ph	2-OH-Ph	A	4.16	4.87	5.72	8.39	7.33–7.48, 6.73–6.97, 12.57 (OH)	1.80	0.87 (Me)	
<b>3t</b>	Ph	4-NO <sub>2</sub> -Ph	D	4.10	4.84	5.70	8.33	7.32, 8.30, 8.64	1.69	0.71 (Me)	
<b>3u<sup>c</sup></b>	Ph	CH=CH-Ph	A	4.08	4.79	5.69	7.99	7.21–7.61	1.70	0.78 (Me)	
<b>3v<sup>f</sup></b>	Ph	H	A	4.05	4.71	5.65	6.70	7.26–7.52	1.70	0.84 (Me)	
<b>3w<sup>g</sup></b>	Ph	H	A	4.47	5.12	5.83	6.83 6.81 7.11	7.30–7.57		Ph	

<sup>a</sup> Lösungsmittel, A = Aceton-*d*<sub>6</sub>, D = DMSO-*d*<sub>6</sub>

<sup>b</sup>  $^2J_{ac} = 11.4–13$  Hz

<sup>c</sup>  $^3J_{N(O)=CH-}, CH= = 9$  Hz

<sup>d</sup>  $^3J_{trans} = 15.9$  Hz,  $^3J_{N(O)=CH-}, CH= = 9$  Hz,  $^3J_{-CH-,Me} = 6.8$  Hz,  $^4J_{-CH-,Me} = 1.3$  Hz

<sup>e</sup>  $^3J_{trans} = 16.2$  Hz,  $^3J_{CH-,H-2} = 4.8$  Hz,  $^3J_{N(O)=CH-,CH=} = 8.4$  Hz

<sup>f</sup>  $^2J_{N(O)=CH_2} = 7$  Hz

<sup>g</sup>  $^2J_{N(O)=CH_2} = 6.7$  Hz

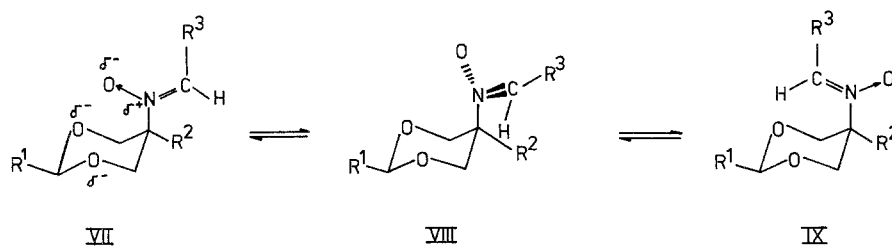


Schema 3

Nitrogruppe entsprechend IV muß hier aufgrund mangelnder NMR-spektroskopischer Indikation zunächst offenbleiben.

Bei den aus den 5-Nitro-1,3-dioxanen **1** mit axialer Nitrogruppe dargestellten 1,3-Dioxan-5-hydroxylaminen **2** wird aufgrund des weniger polaren Charakters der Hydroxylamingruppierung eine weit geringere Tieffeldverschiebung der 4,6-equatorialen Protonen beobachtet (vergl. Tab. 2).

Die Nitrone **3** (Tab. 3) zeigen wiederum infolge des auch hier vorhandenen axialen Substituentendipols eine starke Tieffeldverschiebung der 4,6-equatorialen Protonen. Im Gegensatz zu den Nitroverbindungen sind aber konformationsanalytische Aussagen entsprechend VII, VIII, IX möglich (Schema 4).



Schema 4

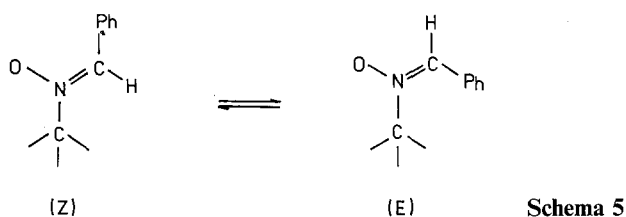
Allgemeine Betrachtungen lassen zunächst die ringhalbierenden Konformationen VII und IX aus elektrostatisch destabilisierenden [5] und sterischen Gründen als weniger wahrscheinlich erscheinen. Die dann vorliegende VIII hingegen mittelt beide Effekte aus; hier kommen sich die equatorialen Ringprotonen und das Nitronproton räumlich sehr nahe. Derartige Nachbarschaftsbeziehungen können im NOE-Experiment sichtbar gemacht werden. In Abb. 1 ist das H,H-homonukleare NOE-Differenzspektrum der Verb. **3s** abgebildet – der deutliche NOE-Effekt auf die equatorialen Ringprotonen bei  $\delta = 4.87$  ppm unter Sättigung des Nitronprotons bei  $\delta = 8.39$  ppm bestätigt die gemachten Vorhersagen. Zudem bestätigt die Temperaturunabhängigkeit der Nitron- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine Vorzugskonformation und damit die Abwesenheit eines diesbezüglichen Konformationsgleichgewichtes.

Gleichzeitig kann mittels dieser Ergebnisse anhand sehr ähnlicher chemischer Verschiebungen der 4,6-axialen und equatorialen Protonen in den Nitronen bzw. entsprechenden Nitroanaloga **1** auf entsprechende Vorzugskonformationen letzterer entsprechend IV geschlossen werden, obwohl der Nachweis mit  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nicht direkt geführt werden kann (Tab. 4).

Die bisher formulierte *Z*-Konfiguration der Nitrone (Schema 5; *E* konnte nicht festgestellt werden) wurde mittels zu geringer vicinaler  $^3J_{\text{C,H}}(\text{Z}) < 2.5$  Hz Kopplung [9] (im Falle vorliegender *E*-Konfigurationen ist eine Kopplung  $^3J_{\text{C,H}} = 7.5$  Hz zu erwarten [9]) als auch durch Einführung einer *ortho*-Hydroxygruppe im Nitronphenylteil – Verb. **3s** – nachgewiesen. Im letzteren Falle wird die vorliegende *Z*-

Tabelle 4

		$\delta_{\text{H-4,6}}$ (axial)	$\delta_{\text{H-4,6}}$ (equatorial)
Nitroverb.	<b>1 a</b>	4.21 ppm	4.95 ppm
Nitron	<b>3 a</b>	4.25 ppm	4.86 ppm



Konfiguration anhand der intramolekularen H-Brückenbindung [10] ( $\delta_{\text{OH}} = 12.74$  ppm) und chemischen Verschiebungskonstanz bei den schon erwähnten Tieftemperaturmessungen eindeutig identifiziert. Die dann vorliegende räumliche Nachbarschaft von Nitron-H-Atom und aromatischem Proton H-6 und damit angenäherte Planarität des Systems realisiert sich im NOE-Differenzspektrum eindrucksvoll (Abb. 1). Literaturbekannte, für die Nitrone konfigurationsanalytische Lösungsmittelcharakteristika [9] führten zu keiner Zuordnungsmöglichkeit.

Die räumliche Nähe der Sauerstoffatome der dipolaren axialen Substituenten und der 4,6-equatorialen Ringprotonen als Ursache für deren extreme Tieffeldlage

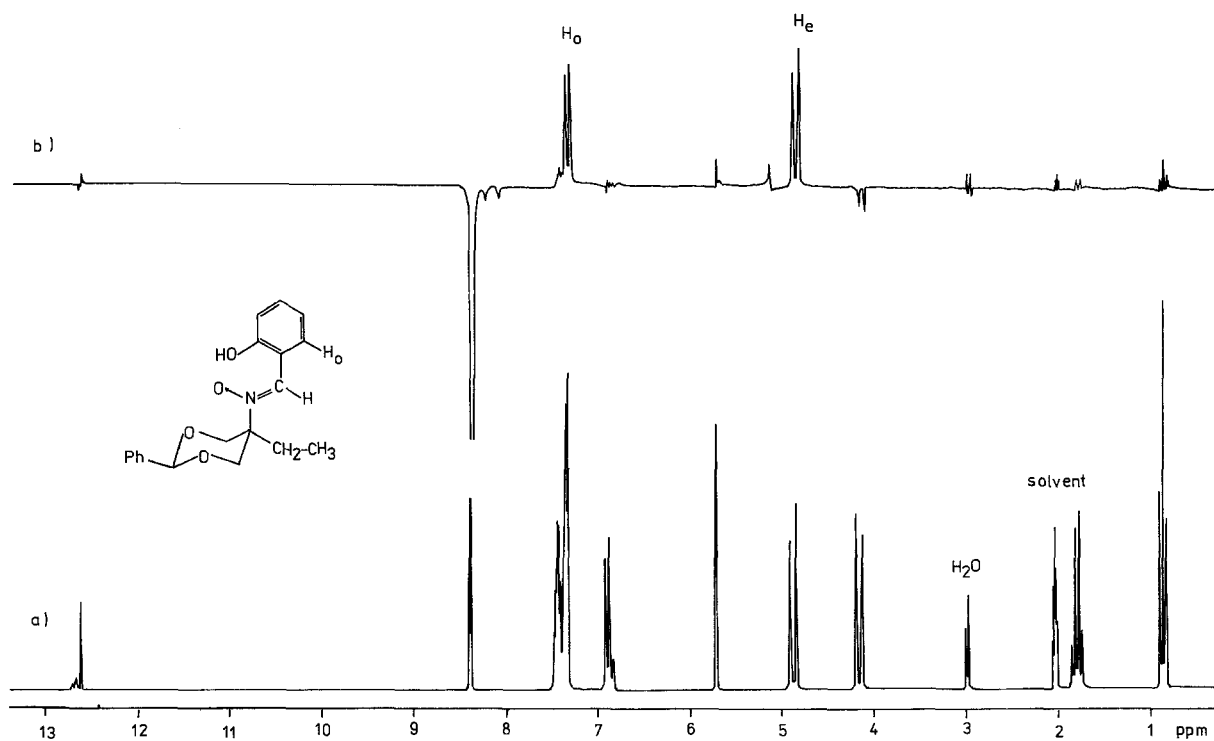
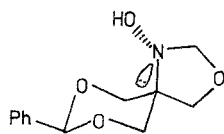


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (a) und NOE-Differenzspektrum (b) der Verbindung **3 s**





X

Schema 6

im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird schließlich durch die Spiroverbindung **4** bewiesen. In diesem Falle gestaltet sich die N-Inversion bei Raumtemperatur langsam in der NMR-Zeitskala; das Molekül liegt in der Konformation X vor (s. Schema 6).

Das zur OH-Gruppe *syn*-ständige equatoriale Proton ist mit  $\delta_{\text{H-4e}} = 4.54$  ppm wie erwartet charakteristisch tieffeldverschoben, während H-6e und H-4,6a mit  $\delta = 3.94$  und  $3.80$  bzw.  $3.86$  ppm im erwarteten Bereich liegen.

Die N-Inversionbarriere konnte  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch gemessen, mittels Näherungsgleichung [12] zu  $\Delta G_C^\ddagger = 65.5$  kJ/mol bestimmt werden ( $T_C = 338$  K;  $\Delta \nu_{\text{C-4,6}} = 235.5$  Hz) und liegt für diesen dynamischen Prozeß erstaunlich hoch. Eine mögliche intramolekulare OH-Brücke zu den Ringsauerstoffatomen als Ursache hierfür scheidet aufgrund der chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{OH}} = 8.68$  ppm aus.

### Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 200.13 MHz an einem Bruker WP-200 NMR-Spektrometer aufgenommen und die chemischen Verschiebungen relativ zu internem TMS gemessen. Verbindung **4** wurde am gleichen Spektrometer bei 50.327 MHz temperaturvariabel in  $\text{DMSO-}D_6$  aufgenommen, die Koaleszenztemperatur mittels der eingebauten Temperierungseinheit bestimmt und die Tieftemperaturaufspaltung  $\Delta \nu$  (Hz) auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert; der Meßfehler beträgt  $\pm 1 - 2$  K (Eichung mittels einer Ethylenglykol-Testprobe).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4** in  $\text{DMSO-}D_6$ :  $\delta$  (ppm) = 8.68 (s, OH), 7.31–7.47 (mc,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.58 (s, CH), 4.62 (s,  $\text{CH}_2$ ), 4.54 (d,  $\text{H}_{\text{equ}}$ ,  $J = 12$  Hz), 3.94 (d,  $\text{H}_{\text{equ}}$ ,  $J = 11.5$  Hz), 3.84 (d,  $\text{H}_{\text{axial}}$ ,  $J = 11.5$  Hz), 3.80 (d,  $\text{H}_{\text{axial}}$ ,  $J = 12$  Hz), 3.27 (s,  $\text{CH}_2$ ).

### Literatur

- [1] Borsdorf R., Arnold M., Kleinpeter E. (1977) Z. Chem. **17**: 171
- [2] Eliel E. L. (1972) Angew. Chem. **84**: 779
- [3] Eliel E. L., Banks H. D. (1972) J. Amer. Chem. Soc. **94**: 171
- [4] Kalustian M. K., Dennis N., Mager S., Evans S. A., Alcuda F., Eliel E. L. (1976) J. Amer. Chem. Soc. **98**: 956
- [5] Juaristi E., Martinez R., Mendez R., Toscano R. A., Soriano-Garcia M., Eliel E. L., Petsom A., Glass R. S. (1987) J. Org. Chem. **52**: 3806
- [6] Maschmeier C.-P., Matschiner H. (in Vorbereitung)
- [7] Gürne G., Stefaniak L., Urbanski T., Witanowski M. (1964) Tetrahedron (Suppl. 1) **20**: 211
- [8] Davies R. (1975) J. Chem. Soc. Perkin II **1975**: 1400
- [9] Inouye Y., Takaya K., Kakisawa H. (1985) Magn. Reson. Chem. **23**: 100
- [10] Arumugam N., Manisankar P., Sivasubramanian S., Wilson D. A. (1985) Magn. Reson. Chem. **23**: 246
- [11] Kliegel W., Becker H. (1977) Chem. Ber. **110**: 2090
- [12] Sandström J. (1982) Dynamic NMR Spectroscopy. Academic Press, London

Eingegangen 6. Juli 1988. Angenommen 27. August 1988