

## EINE BEZIEHUNG ZWISCHEN ABSOLUTER KONFIGURATION UND DEM $^1L_b$ -COTTONEFFEKT CHIRALER CARBOPHANE\*

E. LANGER, H. LEHNER und K. SCHLÖGL

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität, A-1090 Wien

(Received in Germany 15 February 1973; received in U.K. for publication 19 March 1973)

**Zusammenfassung**—Für optisch aktive Carbophane wird ein Verfahren zur Korrelation des Vorzeichens des  $^1L_b$ -Cottoneffektes des Benzolchromophors mit dem Chiralitätssinn (der absoluten Konfiguration) angegeben. Die zur Anwendung der Sektorenregel notwendigen Voraussetzungen und Bedingungen werden diskutiert.

**Abstract**—For optically active carbophanes a method for correlating the sign of the  $^1L_b$ -Cottoneffect of the benzene chromophor with the chirality (absolute configuration) is given. The requirements and conditions for the application of the sector rule are discussed.

“Phane”, im speziellen Carbophane† werden bei geeigneter Substitution und Brückenlänge (planar)-chiral (Symmetrie  $C_n$  oder  $D_n$ ) und können somit optisch aktiv erhalten werden.<sup>3</sup> Das Studium ihrer Stereochemie ist besonders im Hinblick auf den optisch aktiven, aromatischen (Benzol-) Chromophor von Interesse. Im Zusammenhang mit der Untersuchung planar-chiraler Systeme<sup>1, 4-8</sup> haben wir eine Beziehung zwischen der absoluten Konfiguration von Carbophanen und dem Vorzeichen des Cottoneffektes im Gebiet der  $^1L_b$ -Bande abgeleitet, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Trotz umfangreicher optischer und chiroptischer Daten über aromatische Chromophore<sup>9</sup> konnte bisher nur in wenigen Fällen ein befriedigendes Verständnis für das Phänomen ihrer optischen Aktivität erzielt werden. Fortschritte wurden hauptsächlich beim Vorliegen von inhärent chiralen Chromophoren verzeichnet.<sup>10</sup> Eine theoretische Interpretation des inhärent symmetrischen, chiral gestörten aromatischen Chromophors war nur dort erfolgreich, wo eine Beschreibung der optischen Aktivität mit Hilfe des Modells der gekoppelten Oszillatoren möglich war.<sup>11-13</sup> Bei einer “statischen” Störung des Chromophors (vgl. hierzu Ref.<sup>7</sup>) wurden insbesondere mit Hilfe von Naturstoffen<sup>14, 15</sup> und substituierten Phenylalkanen<sup>16-18</sup> regionale Symmetrieregeln abgeleitet, die eine chiroptische Meßgröße mit der absoluten Konfiguration verknüpfen. Infolge der oft großen Zahl von chromophoren Gruppen und Chiralitätszentren (wie etwa

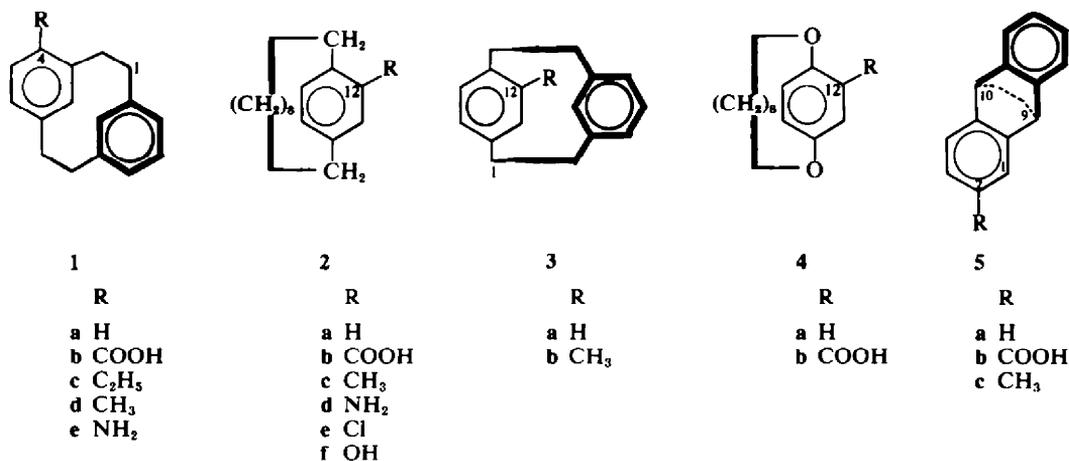
bei den Alkaloiden) sowie wegen konformativer Inhomogenität ist die physikalische Relevanz dieser Regln oft unklar, und es ergeben sich zum Teil widersprüchliche Ergebnisse (vgl. z.B. Ref.<sup>14, 16</sup>). Bei den Phanen können die chiroptischen Eigenschaften des inhärent symmetrischen, aromatischen Chromophors an konformativ homogenen Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit anderer chromophorer Gruppen studiert werden. Durch schrittweise Variation einzelner Parameter (Länge und Art der Brücke, oder Substitutionstyp) gelangt man von leicht interpretierbaren zu komplexen Fällen und kann so den Einfluß einzelner Beiträge auf die chiroptischen Eigenschaften des Gesamtsystems untersuchen.

In chiralen [10] Para- und [2.2] Metacyclophanen (2 bzw. 1) werden die  $^1L_b$ - und  $^1L_a$ -Banden im Circular dichroismus (CD) (hinsichtlich des Vorzeichens und der Größe) von einer Änderung des spektroskopischen Moments<sup>19</sup> eines Substituenten kaum beeinflusst;<sup>7</sup> daraus wurde geschlossen, daß die Richtung der im Grundzustand erfolgten Ladungsverschiebung (durch den Substituenten) auf das Vorzeichen dieser CD-Banden keinen und auf den Betrag nur einen geringen Einfluß ausübt. Es liegt daher nahe, daß für das Zustandekommen nicht-orthogonaler elektrischer und magnetischer Momente im Benzolchromophor ein Mischen verschiedener elektronischer Übergänge durch spezifische Gerüstschwingungen (“Gerüstchiralität”) viel stärker verantwortlich ist als ein von entsprechenden Substitutionsstellen ausgehender elektronischer Einfluß.<sup>7</sup>

Ein analoger experimenteller Befund ergab sich auch bei den chiralen 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracenen (5) (s.u.); er steht im Widerspruch zur kürzlich publizierten Behandlung der optischen

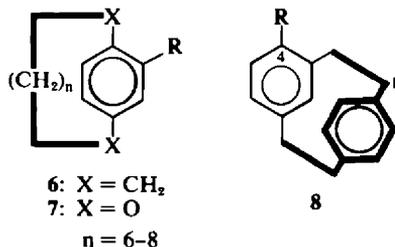
\*Stereochemie planar chiraler Verbindungen, V (IV. Mitt. s. Ref. 1).

†Zur konstitutionellen und stereochemischen Nomenklatur vgl. Ref. 2.



SCHEMA 1

Aktivität zentrochiraler Phenylmethane, Tetraline und Tetrahydroisochinoline,<sup>15</sup> die auf dem spektroskopischen Gesamtmoment beruht: Danach sollte die Einführung eines Substituenten in den aromatischen Kern einer zentrochiralen Verbindung in nach Stellung (*o*, *m*, *p*) und spektroskopischem Moment<sup>19</sup> des betreffenden Substituenten einen allfälligen Vorzeichenwechsel der (Benzol) <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-CD-Bande gegenüber der unsubstituierten Verbindung erklären. Die Berechtigung dafür glaubte man aus dem eindrucksvollen Einfluß des spektroskopischen Momentes auf die <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-CD-Bande chiraler [2.2] Paracyclophane<sup>11</sup> ableiten zu können; dort ist dieses Verhalten jedoch aus der Exciton-Theorie begründbar, die auf die oben erwähnten Verbindungen nicht anwendbar ist. Überdies wurde diese zweifellos verlockende Betrachtungsweise bisher nur anhand von Substituenten mit positiven spektroskopischen Momenten geprüft.



SCHEMA 2

Bei kernsubstituierten chiralen [10]Paracyclophanen und [2.2]Metacyclophanen (2 bzw. 1) sowie 9,10-Dihydro-9,10-äthano-anthracenen (5) bleibt das  $\sigma$ -Skelett jeweils weitgehend unverändert; deshalb können Sektorregeln<sup>20</sup> abgeleitet werden, die für alle "schwachen" Substituenten (s.u.) unabhängig von ihren Donor-Akzeptor-Eigenschaften gelten. Die Sektoren werden von

den natürlichen Symmetrieebenen der prochiralen Stammkörper gebildet:

[2.2]Metacyclophan (1a), C<sub>2h</sub>: links-rechts-Regel; [10]Paracyclophan (2a) und Athanoanthracen (5a), C<sub>2v</sub>: Quadrantenregel. Einbeziehung des [2.2]Metaparcyclophan- und 1,10-Dioxa-[10]paracyclophan-Systems (3 bzw. 4) ermöglichte es, das Prinzip der Gerüstchiralität zu verallgemeinern und den CD (<sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande) verschiedener Phansysteme mit ihrer absoluten Konfiguration zu korrelieren. Die untersuchten monosubstituierten Phane (s. Tab. 1) sind vom gleichen Substitutionstyp (1,2,4-trisubstituierte Benzolringe), besitzen also (lokal) sehr ähnliche  $\sigma$ -Skelette (d.h. vergleichbare Gerüstchiralität).

Für die Korrelation zwischen dem Vorzeichen der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande im CD und der absoluten Konfiguration geht man wie folgt vor (vgl. Abb. 1, Tab. 1):

Man legt den substituierten (Benzol)-Ring des betreffenden Carphans in die Zeichenebene mit der Brücke nach oben (dem Betrachter zugewandt); dies entspricht also der Vorgangsweise bei der Anwendung der Sequenzregel auf planarchirale Verbindungen<sup>2b</sup>: Zwei  $\sigma$ -Ebenen senkrecht zur Zeichenebene—eine durch die 1,4-Positionen des tri-substituierten Ringes, bei tetrasubstituierten Ringen (vgl. die Phane 9 und 10) durch die (*p*)-Brücke, die zweite orthogonal dazu—ergeben vier Sektoren, die entsprechend der Abb. 1 mit Vorzeichen versehen werden. Die 1,4-(*p*)-Positionen liegen in einer  $\sigma$ -Ebene; das Vorzeichen der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande im CD ergibt sich aus der Lage des dritten (bzw. dritten und vierten) "Substituenten" (in einem positiven oder negativen Sektor).

Damit läßt sich aus dem Vorzeichen dieser Bande im CD die räumliche Lage des betreffenden Substituenten und damit die absolute Konfiguration der fraglichen Verbindung bzw. bei bekannter absoluter Konfiguration das Vorzeichen der CD-

Tabelle 1. Beziehung zwischen Konfiguration und <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Cottoneffekt bei Carbophanen

System		<sup>1</sup> L <sub>b</sub> -CD-Bande <sup>c</sup>							
Name	Substitution	Formel Nr.	Brücke <sup>a</sup>	Substituent R <sup>a</sup>	für R <sup>b</sup> bzw. R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	gefunden		Vorhersage	
						Vorz.	Konfig.	Vorz.	Konfig.
[2.2] Metacyclophan	mono	1	B,C	A	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , COOH	(—)	(R) <sup>1</sup>	(—)	(R)
					Hal, OH			(—)	(R)
	di <sup>d</sup>	12	B,C	A	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub> , COOH			(—)	(R)
[10] Paracyclophan	mono	2	A,C	B	CH <sub>3</sub> , Cl OH, NH <sub>2</sub> COOH	(—)	(S) <sup>5</sup>	(—)	(S)
					Br, J			(—)	(S)
[n] Paracyclophane	mono	6	A,C	B	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub> , COOH			(—)	(S)
	di <sup>d</sup>	9	A,C	B,D	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub> , COOH			(—)	(S)
1,10-Dioxa-[10]-paracyclophan	mono	4	A,C	B	COOH	(—)	(S) <sup>24</sup>	(—)	(S)
					CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub>			(—)	(S)
1,n-Dioxa-[n]paracyclophane	mono	7	A,C	B	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub> , COOH			(—)	(S)
	di <sup>d</sup>	10	A,C	B,D	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub> , COOH			(—)	(S)
[m][n] Paracyclophane		13	A,C	B,D				(—)	(S)
		14	oder B,D	oder A,C					
[2.2] Metaparacyclophan	mono (p-Ring)	3	A,C	B	CH <sub>3</sub>	(—)	(S) <sup>25</sup>	(—)	(S)
					C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Hal OH, NH <sub>2</sub> COOH			(—)	(S)
	mono (m-Ring)	8	B,C	A	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH NH <sub>2</sub> , COOH			(—)	(R)
9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen	mono	5	A,B	C	CH <sub>3</sub> , COOH	(—)	(9S, 10S) <sup>6</sup>	(—)	(9S, 10S)
					C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Hal OH, NH <sub>2</sub>			(—)	(9S, 10S)
	di <sup>d</sup>	11	A,B	C	NH <sub>2</sub>	(—)	(9S, 10S) <sup>21,e</sup>	(—)	(9S, 10S)
					CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hal, OH COOH			(—)	(9S, 10S)

<sup>a</sup>s. Abb. 1.<sup>b</sup>s. die Schemata 1–4.<sup>c</sup>Das λ<sub>max</sub> der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-CD-Bande liegt bei den Carbonsäuren **1b**, **2b**, **4b** und **5b** zwischen 290 und 312 nm; die Lösungsmittelabhängigkeit ist geringfügig.<sup>d</sup>Die Regel gilt für alle möglichen Permutationen der Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>.<sup>e</sup>CD und absolute Konfiguration sind nur für identische Substituenten (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub>) bekannt.

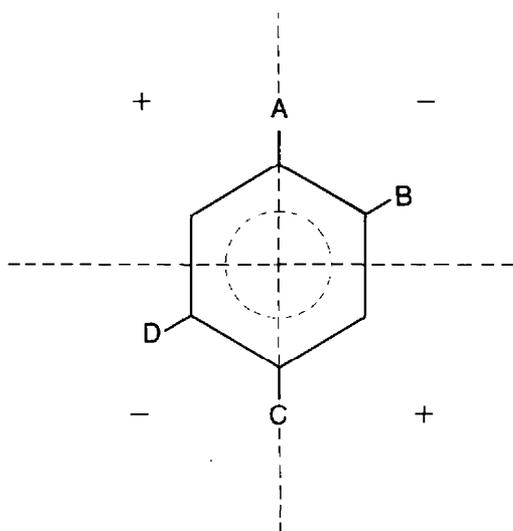


Abb 1. Quadrantenprojektion

Bande ableiten. Für die Anwendbarkeit dieser Regel müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

(1) Der betreffende Substituent darf im Bereiche des  ${}^1L_b$ -CD keine intramolekularen Charge-Transfer-Banden aufweisen,<sup>7</sup> wie z.B. bei  $-\text{CHO}$ ,

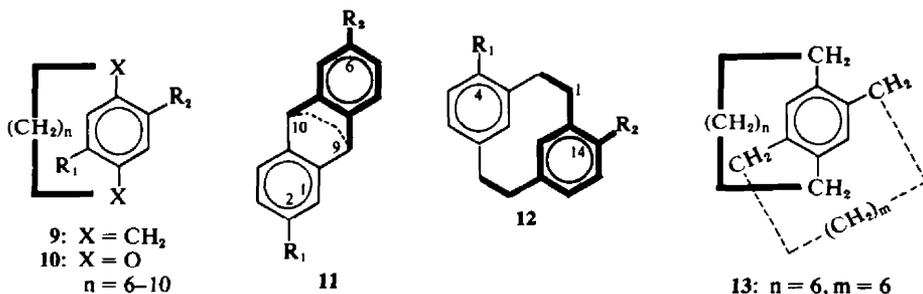
$-\text{COR}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}=\text{C}<$ . "Erlaubt" sind also z.B. Alkyl, Cl, Br, J, OH, OR,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  und  $\text{COOCH}_3$ ; diese "Substituenten" können auch Teile der Brücke sein (wie z.B. bei 4).

(2) Die optische Aktivität des inhärent symmetrischen, chiral gestörten aromatischen Chromophors darf nicht—oder nur in geringem Maße— auf Dipol-Dipol-Kopplung beruhen, die zumeist aus dem Auftreten eines Couplets im CD erkannt werden kann.<sup>20</sup> Das ist insbesondere bei Phanen mit zwei aromatischen Chromophoren zu beachten. Eine Anwendung auf chirale [2.2] Paracyclophane<sup>8,11</sup> ist somit nicht möglich. Einer Einbeziehung von chiralen [3.3] und [3.4] Paracyclophanen<sup>3,21</sup> müßte ein Beweis der Nichtexistenz transanularer  $\Pi$ - $\Pi$ -Wechselwirkungen vorangehen; die Tetracyanoäthylen-Aromat-Komplexe<sup>21</sup> sind

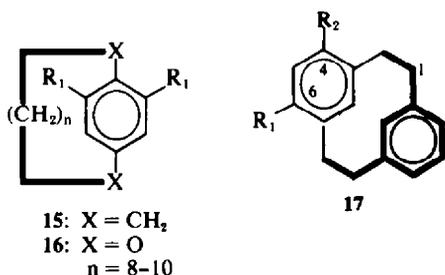
hierfür nicht beweiskräftig.<sup>22</sup> (Unter dieser Voraussetzung hätten die entsprechenden Monocarbonsäuren der Konfiguration (S)<sub>p</sub> einen negativen  ${}^1L_b$ -Cottoneffekt.)

12-Methyl-[2.2]metaparacyclophan (3b) zeigt im CD kein Couplet (s. exper. Teil); es treten also—wenn überhaupt—nur geringe Wechselwirkungen auf. Für [2.2] Metacyclophan (1a) konnte kürzlich bewiesen werden, daß die beiden Benzolringe (elektronisch) weitgehend voneinander unabhängig sind.<sup>7,22</sup>

Die Ableitung dieser Regel erfolgte—wie erwähnt—aufgrund von CD-Studien an chiralen, monosubstituierten Phanen mit bekannten absoluten Konfigurationen: [2.2]Metacyclophane (1),<sup>1</sup> [10]Paracyclophane (2),<sup>5</sup> 12-Methyl-[2.2]metaparacyclophan (3b)<sup>23</sup> und 1,10-Dioxa-[10]paracyclophan-12-carbonsäure (4b).<sup>24</sup> Für die folgenden Verbindungen läßt sich die (bisher unbekannt) absolute Konfiguration vorhersagen (vgl. Tab. 1): 4,14-disubstituierte [2.2]Metacyclophane (12),<sup>25</sup> 4-substituierte [2,2]Metaparacyclophane (8),<sup>26</sup> monosubstituierte [n]Paracyclophane (6),<sup>27</sup> Dioxa-[n]paracyclophane (7),<sup>3</sup> disubstituierte [n]Paracyclophane (9, 10)<sup>28</sup> und das kürzlich beschriebene [8][8] bzw. [8][10] Paracyclophan (13 bzw. 14).<sup>28,29</sup> Anwendung auf die 4,14-disubstituierten [2.2]Metacyclophane (12)<sup>25</sup> ( $C_1$ - oder  $C_2$ -Symmetrie) ergibt notwendigerweise bei entsprechender Behandlung für beide Ringe das gleiche Vorzeichen; bei gleichartiger Substitution (an C-4 und C-14) hat man daher eine annähernde Verdopplung der  $\Delta\epsilon$ -Werte der  ${}^1L_b$ -Banden im Vergleich zu den entsprechend monosubstituierten [2.2]Metacyclophanen (1) zu erwarten. Bei den disubstituierten [n]Paracyclophanen (9)<sup>28</sup> und Dioxa-[n]paracyclophanen (10)<sup>30</sup> liegen die Substituenten in Sektoren gleichen Vorzeichens. Anders sind die Verhältnisse bei denjenigen Phanen, in welchen die Substituenten in Sektoren ungleichen Vorzeichens fallen (15, 16, 17; Schema 4)—und dies ist ein Testfall für das beschriebene Modell: Hier sind die  $\sigma$ -Skelette ja "annähernd achiral". Folglich sollte man nunmehr wesentlich geringere Beträge der chiroptischen Eigenschaften erwarten, weil nun hauptsächlich Sekundäreffekte (unter Umständen tatsächlich die spektro-



SCHEMA 3



SCHEMA 4

skopischen Momente) dominieren können. Eine Aussage über die absolute Konfiguration mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens aufgrund der Gerüstchiralität ist daher in diesem Fall (für 15, 16, 17; Schema 4) nicht möglich. Für das optisch aktive [8][8] bzw. [8][10] Paracyclophan (13 bzw. 14) (Symmetrie  $D_2$  bzw.  $C_2$ )<sup>28,29</sup> gibt die Tab. 1 die Verknüpfung der absoluten Konfiguration (Chiralitätssinn) mit dem Vorzeichen des  $^1L_b$ -Cottoneffektes an. Aufeinanderfolgende Anwendung der Methode auf beide Brücken muß auch hier zu gleichen Vorzeichen führen. Als "Substituenten" (B und D in Abb. 1—in Sektoren gleichen Vorzeichens) sind jeweils die in der Ringebene befindlichen  $CH_2$ -Gruppen der unter der Zeichenebene liegenden Brücke aufzufassen.

Schließlich haben wir versucht, die chiralen 2-( $\beta$ -)substituierten 9,10-Dihydro-9,10-Äthanoanthracene (5)<sup>8</sup> in die diskutierte Regel miteinzubeziehen; diese Verbindungen gehören gleichfalls dem 1,2,4-Substitutionstyp an und sind auch bezüglich des Prinzips der Gerüstchiralität von erheblichem Interesse. Sie können formal entweder als [4]-oder [1.1] "Orthocyclophane" betrachtet werden, je nachdem, ob man als Brücke die C-Atome 9 bis 12 (unter Beteiligung der Äthano-Brücke C-11 und C-12) oder den zweiten Benzolring ansieht; die "Brücken" befinden sich also auf verschiedenen Seiten des jeweils signifikanten (substituierten) Ringes (d.h. über oder unter der Zeichenebene; vgl. 5 und 11).

Für die Anwendung der Regel (Abb. 1) scheint—ebenso wie schon bei der Interpretation der Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung<sup>6</sup>—der zweite Benzolring gegenüber der Äthano-Brücke zu dominieren, weil er "größer" und damit auch für Gerüst-Schwingungen bedeutsamer ist. Damit wären die Äthanoanthracene als "[1.1]Orthocyclophane" aufzufassen. Unter diesem Aspekt ergibt sich für die 2-( $\beta$ -) monosubstituierten Äthanoanthracene (5) und damit auch für die mit ihnen chemisch korrelierten 1-( $\alpha$ -)substituierten Isomeren<sup>6</sup> die bereits auf unabhängigem Weg abgeleitete Konfiguration.<sup>6</sup> Für die 2,6( $\beta,\beta'$ )-Disubstitutionsprodukte (11) liefert unser Verfahren jene absolute Konfiguration, welche mit der in Ref. <sup>31</sup> postulierten in Einklang ist.

Für 1,5-disubstituierte 9,10-Äthanoanthracene wurde kürzlich die Konfiguration durch anomale Röntgenbeugung bewiesen.<sup>32</sup> Brienne und Jacques<sup>33</sup> hatten gezeigt, daß sich die chiroptischen Eigenschaften der Äthano- und Ätheno-derivate nicht wesentlich unterscheiden. Die CD-Ergebnisse der disubstituierten Äthanoanthracene sind auf die monosubstituierten übertragbar.<sup>6,31</sup> Da außerdem die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihen der monosubstituierten Äthanoanthracene bezüglich der Konfiguration miteinander chemisch korreliert sind,<sup>6</sup> ist das Ergebnis der Röntgenographie der 1,5-disubstituierten 9,10-Äthanoanthracene<sup>32</sup> ein indirekter Beweis für die Richtigkeit der bei<sup>6</sup> und <sup>31</sup> gefundenen Konfiguration der Äthanoanthracene.

Dank—Herrn Prof. D. J. Cram, Los Angeles, und Herrn Dr. G. Helmchen, Stuttgart, danken wir herzlich für die Überlassung von Substanzproben (3b bzw. 4b), Herrn Doz. Dr. H. Falk, Wien, für die Durchsicht des Manuskriptes.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Bestimmung des CD der Verbindungen 3b und 4b verwendeten wir einen Roussel-Jouan-Dichrographen (Modell B) mit Küvetten der Schichtdicken 0,097 bis 1,000 cm. Die Messungen erfolgten bei 20° (Thermostatierung) in Äthanol. Die angegebenen  $\Delta\epsilon$ -Werte beziehen sich auf die optisch reinen Substanzen.

(+)(S)<sub>p</sub>-12-Methyl[2.2]metaparacyclophan (3b). CD:  $\lambda$  in nm ( $\Delta\epsilon$ ): 310 (0), 300 (-0,27), 293 (-1,21), 290 (-1,20), 287 (-1,22), 280 (-0,97), 270 (-0,57), 260 (-3,2), 250 (-9,3), 243 (-10,3), 240 (-7,2), 230 (~ -1,5).

(+)(R)<sub>p</sub>-1,10-Dioxa [10] paracyclophan-12-carbonsäure (4b). CD:  $\lambda$  in nm, ( $\Delta\epsilon$ ): 360 (0), 350 (+0,14), 340 (+0,42), 330 (+0,92), 320 (+1,77), 312 (+1,91), 310 (+1,84), 300 (+1,27), 290 (+0,71), 280 (+0,35), 270 (+0,71), 260 (+3,18), 250 (+12,7), 244 (+21,8), 240 (+19,4), 230 (~ +1,0).

## LITERATUR

- <sup>1</sup>B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Liebigs Ann.* **766**, 16 (1972)  
<sup>2</sup>F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5847 (1970); <sup>3</sup>R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Intern. Edit.* **5**, 385 (1966)  
<sup>4</sup>E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York (1962)  
<sup>5</sup>U. Kuffner und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **103**, 1320 (1972)  
<sup>6</sup>H. Eberhardt und K. Schlögl, *Liebigs Ann.* **760**, 157 (1972)  
<sup>7</sup>J. Paul und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **104**, 274 (1973)  
<sup>8</sup>E. Langer und H. Lehner, *Ibid.* **104**, 644 (1973)  
<sup>9</sup>H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Tetrahedron* **26**, 511 (1970)  
<sup>10</sup>P. M. Scopes, *Ann. Reports* **68B**, 102 (1971)  
<sup>11</sup>W. S. Brickell, A. Brown, C. M. Kemp und S. F. Mason, *J. Chem. Soc. A*, 756 (1971); G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog und G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* **54**, 491 (1971)  
<sup>12</sup>O. E. Weigang Jr., und M. J. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4555 (1969); M. J. Nugent und O. E. Weigang, Jr., *Ibid.* **91**, 4556 (1969)  
<sup>13</sup>S. F. Mason, G. W. Vane, K. Schofield, R. J. Wells

- und J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc. B* 553 (1967)
- <sup>13</sup>S. F. Mason, *Quart. Rev.* 17, 20 (1963)
- <sup>14</sup>G. Snatzke und P. C. Ho, *Tetrahedron* 27, 3645 (1971)
- <sup>15</sup>G. Snatzke, M. Kajtar und F. Werner-Zamojska, *Ibid.* 28, 281 (1972)
- <sup>16</sup>L. Verbit und H. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5143 (1972)
- <sup>17</sup>J. H. Brewster und J. G. Buta, *Ibid.* 88, 2233 (1966); H. E. Smith und T. C. Willis, *Ibid.* 93, 2282 (1971)
- <sup>18</sup>G. G. DeAngelis und W. C. Wildman, *Tetrahedron* 25, 5099 (1969)
- <sup>19</sup>J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17, 484 (1949); 19, 263 (1951); J. Petruska, *Ibid.* 34, 1120 (1961)
- <sup>20</sup>J. A. Schellman, *Ibid.* 44, 55 (1966); *Acc. Chem. Res.* 1, 144 (1968)
- <sup>21</sup>D. J. Cram und J. M. Cram, *Ibid.* 4, 204 (1971)
- <sup>22</sup>E. Langer und H. Lehner, *Tetrahedron*, 29, 375 (1973)
- <sup>23</sup>R. E. Gilman, M. H. Delton und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2478 (1972)
- <sup>24</sup>G. Helmchen, R. Ott und K. Sauber, *Tetrahedron Letters* 3873 (1972); G. Helmchen, persönliche Mitteilung
- <sup>25</sup>T. Sato, S. Akabori, M. Kainosho und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 856 (1966); *Ibid.* 41, 218 (1968)
- <sup>26</sup>D. T. Hefelfinger und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4754 (1971)
- <sup>27</sup>D. J. Cram und M. F. Antar, *Ibid.* 80, 3109 (1958)
- <sup>28</sup>M. Nakazaki, K. Yamamoto und S. Tanaka, *Tetrahedron Letters* 341 (1971)
- <sup>29</sup>M. Nakazaki, K. Yamamoto und M. Ito, *Chem. Comm.* 433 (1972)
- <sup>30</sup>G. Helmchen und V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 55, 2612 (1972)
- <sup>31</sup>S. Hagishita und K. Kuriyama, *Tetrahedron* 28, 1435 (1972); M. J. Brienne und J. Jacques, *Tetrahedron Letters* 1053 (1973)
- <sup>32</sup>J. Tanaka, C. Katayama, F. Ogura, H. Tatemitsu und M. Nakagawa, *Chem. Comm.* 21 (1973)
- <sup>33</sup>M. J. Brienne und J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1973, 190; J. Jacques, persönliche Mitteilung