

## BESTIMMUNG DER KONFORMATIONELLEN VORZUGSLAGEN VON ERYTHRO- UND THREO-2,3-DIHALOGEN-1,3-DIPHENYLPROPANONEN-(1) DURCH DIPOLMOMENT- UND <sup>1</sup>H-NMR-UNTERSUCHUNGEN

F. G. WEBER,<sup>a,\*</sup> G. MÖSCHWITZER und E. REIMANN

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

(Received in Germany 2 January 1973; Received in the UK for publication 30 March 1973)

**Abstract**—In the 2,3-dihalo-1,3-diphenylpropan-1-one series for four diastereomeric pairs with different halogens, the use of dipole moment in conjunction with the NMR data positively identifies the configuration with the predominant rotamer. In all cases both the *erythro* and the *threo* configuration exist in the conformation with antiperiplanar protons. The differences between the NMR spectra of the diastereomers are discussed.

Wir waren bei unseren spektroskopischen Untersuchungen an 2,3-Dihalo-1,3-diarylpropanonen-(1)<sup>1-4</sup> in Übereinstimmung mit Crowell *et al.*<sup>5,6</sup> davon ausgegangen, dass die von uns als Hauptprodukte der Halogen- bzw. Interhalogenaddition an *trans*-Chalkone isolierten Verbindungen die *erythro*-Konfiguration besitzen, während den nur in geringem Masse auftretenden niedriger schmelzenden Isomeren die *threo*-Konfiguration zuzuordnen ist. Dem liegt die Konfigurationsbestimmung an den beiden Diastereomeren des Chalkondibromids<sup>7</sup> und des 4,4'-Dichlorchalkondichlorids<sup>5</sup> zugrunde, welche auf der mit unterschiedlicher Stereospezifität und differierender Geschwindigkeit verlaufenden Dehydrohalogenierung der Isomeren zu den  $\alpha$ -Halogenchalkonen beruht.

Die verschiedentlich an Diastereomerenpaaren von 2,3-Dihalo-1,3-diarylpropanonen<sup>8-11</sup> und 3-substituierten 2,3-Diphenylpropionsäuren<sup>12</sup> vorgenommenen NMR-spektroskopischen Konfigurations- und Konformationszuordnungen beruhen meist auf der Diederwinkelabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante im äthanähnlichen Fragment analog der Karplus-Beziehung,<sup>13</sup> wobei als Grenzwerte 12 Hz für die antiperiplanare Stellung der Protonen, 2 Hz für die synklinale angenommen werden.<sup>9,10,14</sup> Obwohl in vielen Fällen die *erythro*-Isomeren deutlich größere vicinale Kopplungskonstanten (5–11 Hz) als die *threo*-Formen (1–5 Hz) aufweisen,<sup>9-11</sup> so sind doch auch zahlreiche Diastereomerenpaare gefunden worden, bei denen das umgekehrte Verhältnis oder etwa gleich grosse Kopplungskonstanten beobachtet wurden.<sup>9-12</sup>

Da wir bislang bei den *erythro*-2,3-Dihalo-1,3-diarylpropanonen-(1) Kopplungskonstanten

von 10–12 Hz festgestellt hatten,<sup>1-4</sup> schien alles darauf hinzudeuten, daß die Konformation EA (Schema 1) deutlich bevorzugt ist.

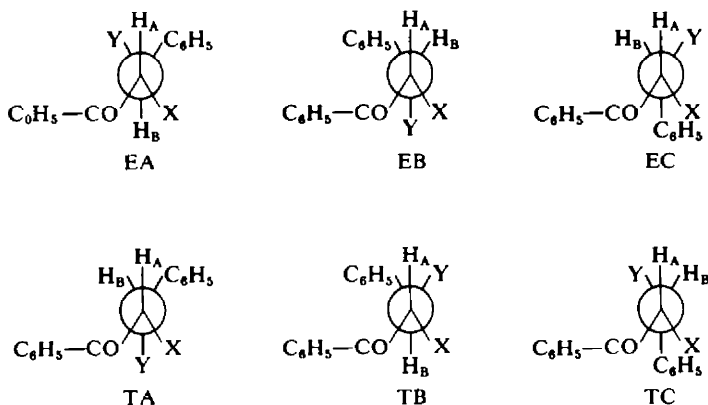
Für die *threo*-Isomeren konnte man auf Grund der grösseren Geschwindigkeit der Dehydrohalogenierung<sup>6,7</sup> die Konformation TA mit *trans*-ständigen Phenylgruppen annehmen. Allerdings deuteten bereits die NMR-Untersuchungen von Garbisch<sup>15</sup> am *threo*-Chalkondibromid, für das eine Kopplungskonstante  $J_{AB} = 10.3$  Hz gefunden wurde, auf das bevorzugte Vorliegen des Rotameren TB hin. Ähnliches ist den Angaben von Crowell *et al.*<sup>6</sup> im Falle des *threo*-4,4'-Dichlorchalkondichlorids zu entnehmen, wenn auch dort im Gegensatz zu *l.c.*<sup>5</sup> wieder TA als wahrscheinliche *threo*-Konformation angegeben wird.

Mit der Darstellung einer Reihe von 2-Brom-3-chlor-<sup>4,18</sup> und 2-Chlor-3-brom-1,3-diarylpropanonen-(1)<sup>16</sup> waren unsere Untersuchungen an einem Punkt angelangt, an dem eine exakte Bestimmung der konformationellen Vorzugslagen der *erythro*- und *threo*-Isomeren notwendig schien; um so mehr, als von Abell<sup>17</sup> für die Grundkörper beider Verbindungsklassen jeweils 3 Isomere angegeben worden sind, von denen wir bislang jeweils zwei zu isolieren vermochten.

### Dipolmomente, Kopplungskonstanten und Konformationen.

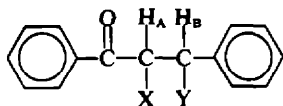
Als zweite Kenngrösse neben der vicinalen Kopplungskonstante  $J_{AB}$  bot sich das molekulare Dipolmoment an, das schon von Kingsbury und Best<sup>10,11</sup> erfolgreich zur Konformationsbestimmung benutzt worden war. Eine in relativ engen Grenzen konstante Ausrichtung zwischen den Dipolgruppen C=O und C<sub>2</sub>-X vorausgesetzt, waren für die Konformationen EB, EC, TA und TB Gesamtdipolmomente zu erwarten, die stark von dem für

<sup>a</sup>DDR-104 Berlin, Invalidenstr. 42.



SCHEMA 1

die Carbonylgruppe geltenden Wert<sup>21</sup> von 2·7 D abweichen sollten, während EA und TC wegen der Transständigkeit der Dipolgruppen C<sub>2</sub>—X und C<sub>3</sub>—Y ein Gesamtdipolmoment von eben dem der CO-Gruppe aufweisen müßten. Über die Diederwinkelabhängigkeit der J<sub>AB</sub> wäre zudem zwischen EA und TB (J = 10–12 Hz) einerseits und EB, EC, TA und TC (J = 1–3 Hz) andererseits zu unterscheiden.



- 1: X = J; Y = Cl
- 2: X = Y = Br
- 3: X = Br; Y = Cl
- 4: X = Cl; Y = Br
- 5: X = Y = Cl
- 6: X = Y = H

Wir haben deshalb die Dipolmomente der Diastereomerenpaare 2–5, des einzelnen Isomeren 1a und des 1,3-Diphenylpropanons-(1) (6) bestimmt und diese in Verbindung mit den vicinalen Kopplungskonstanten für eine Konformationszuordnung zu nutzen versucht.

Wie Tabelle 1 ausweist, stimmen die Dipolmomente der Isomeren 2a–5a untereinander und mit dem von 6 sehr gut überein. Lediglich 1a weist mit  $\mu = 3\cdot00$  D ein recht großes Dipolmoment auf, das aber wegen der Unterschiede in den Bindungsmomenten von C—J (–1·85 D)<sup>22</sup> und C—Cl (–2·03 D)<sup>22</sup> und des bei voller *trans*-Stellung beider Halogene deshalb verbleibenden Restvektors von 0·18 D von uns erwartet wurde. Dabei sind zusätzlich wegen der grossen Polarisierbarkeit des Jods elektronische Wechselwirkungseffekte denkbar, die eine weitere Dipolmomentvergrößerung möglich erscheinen lassen. Alle fünf Isomeren 1a–5a weisen zudem Kopplungskonstanten zwischen 10·8 Hz und 11·4 Hz auf. Vergleicht man nun-

Tabelle 1. Dipolmomente und Kopplungskonstanten von erythro- und threo-2,3-Dihalo-1,3-diphenylpropanonen-(1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CO—CH—CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Nr.	X	Y	$\mu$ [D]	J <sub>AB</sub> [Hz]	Konformation
1a	J	Cl	3·00	11·0	EA
2a	Br	Br	2·74	11·4	EA
2b	Br	Br	3·47	10·4	TB
3a	Br	Cl	2·81	10·8	EA
3b	Br	Cl	3·62	10·2	TB
4a	Cl	Br	2·81	10·9	EA
4b	Cl	Br	3·67	10·0	TB
5a	Cl	Cl	2·87	11·0	EA
5b	Cl	Cl	3·78	9·7	TB
6	H	H	2·74	7·0	—

die 6 verschiedenen Konformationen (Schema 1) unter den Gesichtspunkten Dipolmoment und Kopplungskonstante untereinander, so wird nur die Konformation EA den experimentellen Befunden—Dipolmoment identisch mit dem Gruppenmoment der CO-Gruppe bzw. mit dem von 6 und Kopplungskonstante um 11 Hz—gerecht, so dass den Isomeren 1a–5a die erythro-Konfiguration mit der Konformation EA zukommen muss. Zum anderen ist die Konfiguration von 2a eindeutig bestimmt worden.<sup>7</sup> Da die Dipolmomente wie die Kopplungskonstanten von 1a, 3a, 4a und 5a gut mit den Werten für 2a übereinstimmen, kann auch auf diesem Wege die erythro-Konformation EA für diese Isomeren als gesichert angesehen werden. Das leichte Ansteigen der Dipolmomente von 2a nach 5a könnte einer geringfügigen Zunahme des Anteiles an den Rotameren EB und EC bzw. einer geringfügigen Verringerung des Diederwinkels H<sub>A</sub>—C—C—H<sub>B</sub> entsprechen, was sich allerdings in den Kopplungskonstanten kaum widerspiegelt.

Vergleicht man nun die in Tabelle 1 für die Isomeren 2b–5b angegebenen Dipolmomente und vicinalen Kopplungskonstanten mit den für die 6

Konformeren zu erwartenden Werten, so wird hier nur TB den gefundenen Verhältnissen – gegenüber  $\mu_{VT} = 2.74$  D signifikant verändertes Gesamtdipolmoment und grosse Kopplungskonstante (9.7–10.4 Hz) – gerecht. Demnach kann den Isomeren 2b–5b nur die threo-Konfiguration TB zukommen.

Da für 2b die threo-Konfiguration von Lutz *et al.*<sup>7</sup> zweifelsfrei bestimmt wurde, kann auf Grund der Ähnlichkeit der Dipolmomente und Kopplungskonstanten von 3b, 4b und 5b mit denen von 2b auch aus dieser Sicht TB für diese Isomeren als gesichert angesehen werden. Die Zunahme der Dipolmomente von 2b nach 5b bei gleichzeitiger Abnahme der vicinalen Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  lässt sich besser mit einer Verkleinerung des Diederwinkels X—C—C—Y entsprechend dem fallenden Raumbedarf der Halogene X und Y und der damit verbundenen Abnahme des Diederwinkels  $H_A—C—C—H_B$  in TB erklären als mit einem vergrößerten Anteil des Rotameren TA. TC kommt offensichtlich kaum eine Bedeutung zu.

Der Befund, dass TB die bevorzugte Konformation für die threo-Isomeren 4b–5b darstellt, steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Spasov,<sup>12</sup> Stefanovski<sup>23</sup> und Tjutjukov,<sup>24</sup> wonach die antiperiplanare Stellung von Protonen bevorzugt und die sterische Hinderung zwischen synklinalen Phenylgruppen kleiner als bisher angenommen ist.

Im Falle der 2,3-Dihalogen-1,3-diphenylpropanone-(1) erlaubt also die Kenntnis der vicinalen Kopplungskonstante  $J_{AB}$  und des Gesamtdipolmomentes die eindeutige Festlegung der Konfiguration und zugleich der bevorzugten Konformation für die einzelnen Diastereomeren mit EA bzw. TB.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 2)

Im Spektrum von 2b in CDCl<sub>3</sub> tritt ebenso wie in dem von 2a das AB-Quartett für die vicinalen

Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> auf, allerdings um 0.08 ppm nach höherem Feld gegenüber dem Schwerpunkt des AB-Teiles von 2a verschoben. In den Spektren beider Isomere entspricht das bei niederem Feld erscheinende Dublett dem H<sub>A</sub>-Proton, das bei höherem Feld liegende Dublett dem H<sub>B</sub>-Proton, so wie wir es für 2a bereits beschrieben hatten.<sup>25</sup> Den Beweis dafür liefern die Spektren der durch DBr-Addition an *trans*- $\alpha$ -Bromchalkon in CH<sub>3</sub>COOD erhaltenen beiden Isomeren des 2,3-Dibrom-2-deutero-1,3-diphenylpropanons-(1) (7):

$$\text{erythro-7 (CDCl}_3\text{): } \tau_{H_B} = 4.31 \text{ ppm}$$

$$\text{threo-7 (CDCl}_3\text{): } \tau_{H_B} = 4.39 \text{ ppm}$$

Die vicinale Kopplungskonstante  $J_{AB}$  von 2b ist mit 10.4 Hz deutlich kleiner als die von 2a mit 11.4 Hz. Unterschiede treten auch im Bereich der Phenylmultiplets auf, die im Spektrum von 4a zwischen 1.79 ppm und 2.76 ppm zu finden sind und eine geringere Multiplizität zeigen als die bei höherem Feld erscheinenden Phenylmultiplets von 2b (2.08–2.85 ppm).

Auffälligster Unterschied zwischen den Spektren der Diastereomeren 3a und 3b ist, dass 3a in CHCl<sub>3</sub> ein Singulett zeigt,<sup>4</sup> während 3b hier das normale AB-Quartett aufweist, welches in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in ein Singulett der relativen Intensität 2 bei  $\tau = 4.45$  ppm übergeht. Da diese lösungsmittelabhängige Verschiebung hier nur das in CHCl<sub>3</sub> bei  $\tau = 4.33$  ppm gefundene Dublett berührt, sollte dieses entsprechend der "carbonyl plane"-Regel dem Proton H<sub>A</sub> zuzuordnen sein. Die  $J_{AB}$  von 3b ist wie bei den 2 kleiner als die erythro-Isomeren 3a.

Der im Vergleich zu den beiden 3 (X = Br, Y = Cl) bei den diastereomeren 4 erfolgte Austausch der Halogene (X = Cl, Y = Br) bewirkt,

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von erythro- und threo-2,3-Dihalogen-1,3-diphenylpropanonen-(1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CO—CX—CY—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Nr.	X	Y	Konfiguration	F. <sup>a</sup>	H <sub>A</sub> H <sub>B</sub>		$\tau_{H_A}^c$ [ppm]	$\tau_{H_B}^c$ [ppm]	$J_{AB}$ [Hz]
					$\tau_{H_A}^b$ [ppm]	$\tau_{H_B}^b$ [ppm]			
1a	J	Cl	erythro	119–120°	4.10d	4.32d	—	—	11.0
2a	Br	Br	erythro	162–163°	4.13d <sup>e</sup>	4.34d <sup>e</sup>	—	—	11.4
2b <sup>f</sup>	Br	Br	threo	122–124°	4.23d <sup>e</sup>	4.40d <sup>e</sup>	—	—	10.4
3a	Br	Cl	erythro	132–133°	—	4.41s	4.55d	4.44d	10.8
3b	Br	Cl	threo	93–95°	4.33d	4.45d	—	4.45s <sup>f</sup>	10.2
4a	Cl	Br	erythro	131–133°	4.24d	4.45d	—	—	10.9
4b	Cl	Br	threo	122–123°	4.33d	4.42d	—	—	10.0
5a	Cl	Cl	erythro	116°	—	4.47s	4.54d	4.44d	11.0
5b	Cl	Cl	threo	98–99°	—	4.45s	4.63d	4.52d	9.7
6	H	H	—	71–72°	—	6.95m <sup>g</sup>	3.39t <sup>h</sup>	4.04t <sup>h</sup>	7.0

<sup>a</sup>Lit.—F.: 1a 119.5–120°;<sup>26</sup> 2a 162–163°; 1 2b 124°; 7 3a 135–136°<sup>17</sup> 132–133°;<sup>18</sup> 3b 93°;<sup>17</sup> 4a 134°;<sup>17</sup> 4b 124°;<sup>17</sup> 5a 116°;<sup>8, 19</sup> 5b 99°;<sup>19</sup> 6 73°;<sup>20</sup> <sup>b</sup>in CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—CHCl<sub>3</sub>;

<sup>d</sup>Signallage nach l.c.:<sup>15</sup>  $\tau_{H_A} = 4.186$  ppm,  $\tau_{H_B} = 4.351$  ppm,  $J_{AB} = 10.3$  Hz; <sup>e</sup>in CDCl<sub>3</sub>; <sup>f</sup>in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; <sup>g</sup>in CCl<sub>4</sub>; <sup>h</sup>in CCl<sub>4</sub> mit Euroshift.

dass das Spektrum von **4a** in  $\text{CHCl}_3$  wieder ein normales AB-Spektrum mit den Signallagen  $\tau_{\text{H}_A} = 4.24$  ppm und  $\tau_{\text{H}_B} = 4.45$  ppm aufweist. Demgegenüber erscheint im Spektrum der threo-Verbindung **4b**  $\tau_{\text{H}_A}$  mit 4.33 ppm bei etwas höherem Feld, während  $\tau_{\text{H}_B}$  mit 4.42 ppm nur geringfügig verschoben ist. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Signallagen von **3b** und **4b**. Auch bei den beiden **4** zeigt das threo-Isomere die kleinere Kopplungskonstante.

Im Spektrum der threo-Verbindung **5b** wird wie bei dem erythro-Isomeren **5a** in  $\text{CHCl}_3$  nur ein Singulett der Intensität 2 für die beiden Protonen  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  gefunden. Erst in  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CDCl}_3$  lässt sich dieses Singulett in ein AB-Quartett auflösen, das gegenüber dem von **5a** nach etwas höherem Feld verschoben erscheint. Mit 9.7 Hz wird bei **5b** die bisher kleinste Kopplungskonstante gefunden, was zugleich mit  $\Delta J_{\text{AB}} = 1.3$  Hz die grösste Differenz zwischen den  $J_{\text{AB}}$  von erythro- und threo-Isomeren der vier untersuchten Diastereomerenpaare darstellt.

Insgesamt zeigt sich, dass die AB-Teile der threo-Isomeren etwas nach höherem Feld gegenüber denen der erythro-Isomeren verschoben sind, während die relativen chemischen Verschiebungen zwischen  $\text{H}_A$ - und  $\text{H}_B$ -Signal mit Ausnahme von **4a** und **4b** sonst bei beiden Isomeren von gleicher Grösse sind. Die vicinalen Kopplungskonstanten der threo-Verbindungen sind in allen vier untersuchten Fällen stets kleiner als die der erythro-Verbindungen.

Die Unterschiede zwischen den AB-Teilen der einzelnen Diastereomerenpaare, ausgenommen **3a** und **3b**, reichen jedoch nicht aus, um aus dem NMR-Spektrum nur eines Isomeren eindeutig auf die Konfiguration desselben schliessen zu können. Sofern nicht unterschiedliche Lagen der Signale geeigneter Arylsubstituenten<sup>12</sup> oder Differenzen bezüglich Lage und Multiplizität der Phenylprotonenmultipletts<sup>12</sup> entsprechende Aussagen gestatten, scheint die zusätzliche Bestimmung des molekularen Dipolmomentes die beste Möglichkeit zur Konfigurationsbestimmung diastereomerer 2,3-Dihalogen-1,3-diarylpropanone-(1) darzustellen. Eine Verallgemeinerung der hier vorgestellten Ergebnisse bezüglich der arylsubstituierten Chalkondihalogenide halten wir in Anbetracht der sonstigen Analogien in dieser Verbindungskategorie für durchaus zulässig.

#### EXPERIMENTELLES

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät KRS 60 des VEB Carl Zeiss Jena bei 60 MHz, 24°C und Sättigungskonzentration gemessen. Die Kopplungskonstanten wurden gespreizten Spektren (4 Hz/cm) entnommen. Lösungsmittel siehe Tabelle 2. Als innerer Standard diente HMDS. Die Signallagen sind sämtlich auf  $\tau^{\text{TMS}} = 10$  ppm bezogen.

Die Dipolmomente wurden nach der Methode von

Guggenheim und Smyth<sup>27</sup> in Benzol bestimmt. Für die Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten wurde ein Dipolmesser DM 01 mit Flüssigkeitsmeßzelle DFL 1 der Firma WTW Weilheim/Obb. verwandt. Die Messtemperatur betrug 20°C ± 0.01°C.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch (Boetius) bestimmt und sind korrigiert.

*Erythro-2-Jod-3-chlor-1,3-diphenylpropanon*-(1) (**1a**).<sup>1</sup> Aus *trans*-Chalkon in Eisessig mit JCl und Kristallisieren aus Benzol-Petroläther; F. 119–120° Z. (Lit. 119.5–120° Z.<sup>26</sup>); 55% Ausbeute.

*2,3-Dihalogen-1,3-diphenylpropanone*-(1) (2, 3, 5). 0.05 Mol Chalkon wurden in  $\text{CCl}_4$  unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge Brom, Bromchlorid oder Chlor in  $\text{CCl}_4$  (Konzentration 1 m) versetzt. Nach 10 Stunden langem Stehen bei 3–4°C wurde das ausgeschiedene erythro-Isomere abgetrennt und aus abs. Äthanol gereinigt. Der nach dem Eindampfen der Reaktionsmutterlauge verbleibende Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Nach Abtrennen eines weiteren Anteiles an erythro-Isomeren wurde die benzolische Lösung eingedampft. Mehrfaches Kristallisieren des Rückstandes aus abs. Äthanol ergab das threo-Isomere. Erythro-2,3-Dibrom-Verbindung (**2a**): F. 162–163° (Lit. 162–163°); 70% Ausbeute. Threo-2,3-Dibrom-Verbindung (**2b**): F. 122–124° (Lit. 124°<sup>27</sup>) 6% Ausbeute. Erythro-2-Brom-3-chlor-Verbindung (**3a**): F. 132–133° (Lit. 135–136°<sup>17</sup>); 20% Ausbeute. Threo-2-Brom-3-chlor-Verbindung (**3b**): F. 93–95° (Lit. 93°<sup>17</sup>); 2% Ausbeute. Erythro-2,3-Dichlor-Verbindung (**5a**): F. 116° (Lit. 116°<sup>23,19</sup>); 55% Ausbeute. Threo-Dichlor-Verbindung (**5b**): F. 98–99° (Lit. 99°<sup>19</sup>); 2% Ausbeute.

*2-Chlor-3-brom-1,3-diphenylpropanon*-(1) (**4**), 0.05 Mol *trans*- $\alpha$ -Chlorchalkon (F. 38–39°; Lit. 40°<sup>19</sup>) wurde in 20 ml Eisessig mit 10 ml HBr-Eisessig ( $D^{10} = 1.41$ ) versetzt. Kristallisieren des nach 12 Stunden abgetrennten Niederschlages aus Benzol ergab das erythro-Isomere (**4a**), F. 131–133° (A.) (Lit. 134°<sup>17</sup>); 5% Ausbeute. Eindampfen der benzolischen Mutterlauge und mehrfaches Kristallisieren des Rückstandes aus Methanol führte zum threo-Isomeren (**4b**); F. 122–123° (Lit. 124°<sup>17</sup>); Ausbeute 28%.

*1,3-Diphenylpropanon*-(1) (**6**).<sup>20</sup> Durch katalytische Hydrierung von Chalkon in Essigester bei Normaldruck an mit 0,1% Essigsäure desaktivierten Raney-Nickel, F. 71–72° (A.) (Lit. 73°<sup>20</sup>); 60% Ausbeute.

*Danksagung*—Für die Aufnahme der NMR-Spektren Dr. H. Köppel sehr herzlich.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>F. G. Weber, *Tetrahedron* **25**, 4283 (1969)
- <sup>2</sup>F. G. Weber, *Ibid.* **26**, 2507 (1970)
- <sup>3</sup>F. G. Weber und K. Brosche, *Ibid.* **27**, 1435 (1971)
- <sup>4</sup>F. G. Weber und E. Reimann, *Ibid.* **28** (1973) im Druck
- <sup>5</sup>T. I. Crowell, A. A. Wall, R. T. Kemp und R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2521 (1963)
- <sup>6</sup>T. I. Crowell, R. T. Kemp, R. E. Lutz und A. A. Wall, *Ibid.* **90**, 4638 (1968)
- <sup>7</sup>R. E. Lutz, D. F. Hinkley und R. H. Jordan, *Ibid.* **73**, 4647 (1951)
- <sup>8</sup>R. C. Fahey und H.-J. Schneider, *Ibid.* **90**, 4429 (1968)
- <sup>9</sup>C. A. Kingsbury und W. B. Thornton, *J. Org. Chem.* **31**, 1000 (1966)
- <sup>10</sup>C. A. Kingsbury und D. C. Best, *Ibid.* **32**, 6 (1967)

- <sup>11</sup>D. C. Best und C. A. Kingsbury, *Ibid.* **33**, 3252 (1968)
- <sup>12</sup>S. L. Spassov, *Tetrahedron* **25**, 3631 (1969)
- <sup>13</sup>M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959)
- <sup>14</sup>A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 743 (1962)
- <sup>15</sup>E. W. Garbisch, Jr., *J. chem. Education* **45**, 311 (1968)
- <sup>16</sup>F. G. Weber und E. Reimann, in Vorbereitung
- <sup>17</sup>R. D. Abell, *J. Chem. Soc.* 2807 (1953)
- <sup>18</sup>F. G. Weber und E. Reimann, *Z. Chem.* **12**, 176 (1972)
- <sup>19</sup>R. D. Abell und W. Siddall, *J. Chem. Soc.* 2804 (1953)
- <sup>20</sup>*Organikum*, S. 256, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1963)
- <sup>21</sup>M. W. Wolkenstein, *Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle*, S. 273, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1960)
- <sup>22</sup>Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* Bd. 3/2, S. 377, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955)
- <sup>23</sup>J. Stefanovski, S. L. Spassov, B. Kurtev, L. Ötvös und M. Balla, *Chem. Ber.* **102**, 717 (1969)
- <sup>24</sup>M. Tjutjukov und D. Petkov, *C. R. Acad. Sci. Bulg.* **20**, 699 (1967)
- <sup>25</sup>F. G. Weber und H. Köppel, *Tetrahedron* **28**, 4183 (1972)
- <sup>26</sup>L. Reichel und F. G. Weber, *Z. Chem.* **7**, 347 (1967)
- <sup>27</sup>E. A. Guggenheim und J. W. Smyth, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 714 (1949)