Darstellung und Spektroskopische Charakterisierung von [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulen

Preparation and Spectroscopic Characterisation of [4.7- $^{13}\text{C}_2$] Azulene

Klaus-Peter Zeller*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

und

Stefan Berger

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **36b**, 858–864 (1981); eingegangen am 15. April 1981

^{13}C Labelling of Azulene, Electron Impact Induced Carbon Scrambling,
 $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ Spin Spin Coupling Constants

A multistep synthesis of [4.7- $^{13}\text{C}_2$] azulene (**10**) using Na^{13}CN as source for the labelled carbon atom is described. The electron impact induced elimination of acetylene from the molecular ions of **10** proceeds with almost statistical participation of the carbon atoms, thus indicating an extensive scrambling of the azulene carbon skeleton prior to fragmentation. From the ^{13}C NMR spectrum of **10**, $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ spin spin coupling constants have been determined. The measured values confirm our earlier interpretation of the transmission of the $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ spin spin coupling constants in terms of a π -mechanism.

^{13}C -markierte Azulene haben in jüngster Zeit für die Bestimmung von $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten [1] und das Studium der Isomerisierung zu Naphthalin [2, 3] Bedeutung erlangt. Die schon lange bekannte Umlagerung des Azulens in das isomere Naphthalin gibt in mechanistischer Hinsicht viele Rätsel auf, die auch mit dem Einsatz einfach ^{13}C -markierter Azulene nicht völlig gelöst werden konnten. Zur weiteren Absicherung des von uns aufgestellten Umlagerungsmechanismus' [2] bestand daher der Wunsch, ein zweifach ^{13}C -markiertes Azulen zu untersuchen [4].

In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung des [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulens. Mit Hilfe dieses ersten ^{13}C -dimarkierten Azulens soll die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung des Azulen-Moleküls untersucht werden. Im Zusammenhang mit unserer früheren Arbeit [1] zur Transmission der $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplung im Azulensystem war es ferner interessant, aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulens weitere Kopplungskonstanten zu bestimmen.

Synthese

Zur eindeutigen und rationellen Einführung der ^{13}C -Markierung in die Siebenringpositionen 4 und 7 des Azulens sind die klassischen Azulensynthesen [5] nicht geeignet. Die kürzlich von zwei Arbeitskreisen beschriebene [6+4]-Cycloaddition des elektronenarmen *cis*-Diens Thiophen-1.1-dioxid an 6-Dimethylaminofulven [6, 7] sollte dagegen die gezielte Synthese des dimarkierten Azulens gestatten, wenn es gelingt, [2.5- $^{13}\text{C}_2$]-Thiophen-1.1-dioxid herzustellen.

Die Synthese von [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulen (**10**) ist im Schema 1 zusammengefaßt. Der Weg zum [1.4- $^{13}\text{C}_2$]-Butadien (**6**) ist im Prinzip bereits beschrieben [8, 9]. Die Markierung wird in einer Kolbe-Synthese durch Umsatz von 1.2-Dibromethan mit Na^{13}CN eingeführt. Die dimarkierte Bernsteinsäure **1** ergibt nach Veresterung und Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid [1.4- $^{13}\text{C}_2$]-1.4-Dihydroxybutan (**2**). Zur Durchführung des Eliminierungsschrittes, der zur Ausbildung der konjugierten Doppelbindungen des Butadiens führt, müssen die beiden OH-Gruppen in **2** zunächst gegen Halogene ausgetauscht werden. Im Rahmen der Ausbeuteoptimierung erwies es sich in Vorversuchen als vorteilhaft, an Stelle der üblichen Verfahren [8, 9] eine kürzlich von Morita *et al.* eingeführte Methode [10] anzuwenden. Dabei werden die OH-Gruppen zuerst silyliert und dann

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Klaus-Peter Zeller.

mit dem Chlortrimethylsilan/Natriumiodid-Reagenz durch Iod substituiert. Das [1.4-¹³C₂]-1.4-Diiodbutan (3) wird anschließend auf konventionellem Weg über das bis-quartäre Ammoniumiodid (4) in das bis-quartäre Ammoniumhydroxid (5) überführt.

Schema 1.

Die Durchführung der Hofmann-Eliminierung durch Erhitzen der wäßrigen Lösung von 5 auf ca. 250 °C erwies sich in unseren Händen entgegen Literaturangaben [9, 11, 12] als problematisch. Bessere Ergebnisse erzielten wir, wenn die wäßrige Lösung zuerst bei 40 °C/0,1 Torr bis fast zur Trockene eingengt und der Rückstand im Stickstoffstrom langsam auf ca. 200 °C erhitzt wurde. Das entstandene [1.4-¹³C₂]-1.3-Butadien (6) liefert dann in einem 100-ml-Stahlautoklaven mit überschüssigem Schwefeldioxid bei 100 °C in guter Ausbeute [2.5-¹³C₂]-Sulfolen (7) [13].

Das in der Synthesesequenz erhaltene, stabile Zwischenprodukt 7 ist von ¹³C-NMR-spektroskopischem Interesse. Im Spektrum des unmarkierten Sulfolens erhält man Kohlenstoffsignale bei 55,4 ppm (C2, C5) und 124,3 ppm (C3, C4). Im dimarkierten 7 koppeln die ¹³C-Atome in Position 3 bzw. 4 mit den unter sich äquivalenten, isochronen, angereicherten C-Atomen 2 und 5 mit unterschiedlicher Kopplungskonstante, so daß der Fall zweier überlagerter AXX'-Systeme verwirklicht ist.

In Abb. 1 ist der A-Teil (C3, C4) des ¹³C-NMR-Spektrums abgebildet. Das Kopplungsmuster kann

durch Simulation mit den in der Abb. angegebenen Konstanten berechnet werden, wobei der Anteil von 24% monomarkierter Species zu berücksichtigen ist. Überraschend ist die große Kopplungskonstante $J(2,5) = 13,2$ Hz zwischen den beiden allylischen Kohlenstoffatomen, die auf einen Kopplungsmechanismus über die Sulfongruppe hindeutet [14].

Im nächsten Schritt der Synthesefolge erhält man durch Addition von Brom an die Doppelbindung in 7 in guter Ausbeute [2.5-¹³C₂]-*trans*-3.4-Dibrom-tetrahydrothiophen-1.1-dioxid (8) [13]. Durch zweifache Dehydrobromierung mit Triethylamin wird aus 8 das nur in Lösung für wenige Stunden beständige [2.5-¹³C₂]-Thiophen-1.1-dioxid (9) hergestellt [12], das in einer [6+4]-Cycloaddition mit 6-Dimethylaminofulven und nachfolgender Eliminierung von SO₂ und Dimethylamin das gewünschte [4.7-¹³C₂]-Azulen (10) bildet [6, 7].

Die Gesamtausbeute an 10 bezogen auf eingesetztes Na¹³CN beträgt 14–15%. Durch Niedervolt-Massenspektrometrie (9 eV) ergibt sich ein Isotopenanreicherungsgrad von 72,6% ¹³C₂, 24,3% ¹³C₁ und 3,1% ¹³C₀. Daraus folgt für das eingesetzte Na¹³CN eine ¹³C-Anreicherung von 85,2%, die damit um fast 5% geringer ist, als vom Hersteller angegeben. Der Anteil an monomarkiertem Azulen muß sich aufgrund der Synthesefolge je zur Hälfte auf [4-¹³C]- und [7-¹³C]-Azulen verteilen.

Elektronenstoß-induzierte Fragmentierung

Der massenspektrometrische Zerfall der Azulen- und Naphthalin-Molekülonen weist große Ähnlichkeiten auf [15]. Für das Naphthalin wurde gefunden, daß vor der Abspaltung von C₂H₂ sowohl die H- [16] als auch die C-Atome [17] ihre Identität verlieren. Falls beide Isomere aus einer identischen Struktur heraus fragmentieren, sollte auch im Azulen ein „Scrambling“ der H- und C-Atome beobachtet werden. Deuterium-Markierungsexperimente am Azulen zeigen für Energien bis 17,1 eV ein weitgehendes „Scrambling“ der Wasserstoffatome vor der Abspaltung von C₂H₂ an [18]. Dieser Anteil wurde zu etwa 72% bestimmt, während der Rest, von dem vermutet wird, daß es sich um die energiereicheren Ionen handelt, ohne vorherige Umwandlung zerfällt.

Mit Hilfe des [4.7-¹³C₂]-Azulens (10) war es nun möglich, das Verhalten des Kohlenstoffskeletts bei der Fragmentierung zu untersuchen. Liegt ein

Abb. 1. Gemessenes und simuliertes ^{13}C -NMR-Spektrum (A-Teil) des [2,5- $^{13}\text{C}_2$]-Sulfolens (7).

Kohlenstoff-Scrambling-Prozeß vor, so sind an der Acetylen-Abspaltung die Kohlenstoff-Atome statistisch beteiligt; insbesondere sollte dann auch die Abspaltung von $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ beobachtbar sein, obwohl das ursprüngliche Molekül keine benachbarten Markierungspositionen aufweist. Im Schema 2 ist die

bei einer Elektronenenergie von 17 eV gemessene Isotopenverteilung im $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$ -Fragment derjenigen gegenübergestellt, die sich für den Fall einer statistischen Verteilung aller Kohlenstoffpositionen in den zerfallenden Molekülonen ergibt. Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und be-

Schema 2.

Tab. I. $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungen in [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulen (10).

Ci	$J(\text{C4}, \text{Ci})$ [Hz]	$J(\text{C7}, \text{Ci})$ [Hz]
1	2,0	8,5
2	7,5	1,2
3	1,2	3,2
4	—	3,7
5	59,3	*
6	1,5	58,6
7	3,7	—
8	2,0	59,0
9	5,5	1,65
10	61,3	0,6

* Nicht auflösbar.

rechneten Werten belegt einen weitgehenden Positionsverlust der C-Atome des Azulen-Skeletts vor der Abspaltung von Acetylen. Die Abspaltung von $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ aus den Molekülonen von 10 (m/e 130) und damit das Kohlenstoff-Scrambling konnte mit Hilfe der MIKES-Technik [19] endgültig bewiesen werden.

$^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten

In früheren Untersuchungen zur Transmission der $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten im Naphthalin- [20], Phenanthren- [21] und Azulen-System [1] haben wir gezeigt, daß für aromatische Verbindungen im wesentlichen ein π -Mechanismus verantwortlich zu machen ist. Die im Azulenring bisher bekannten Kopplungskonstanten wurden an 4- ^{13}C -markierten Azulen bestimmt [1]. Das [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulen (10) bot nun die Möglichkeit, auch die Spin-Spin-Kopplungen von C7 mit den übrigen Ringpositionen zu untersuchen und so die von uns entwickelte Arbeitshypothese [1] zu testen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des dimarkierten Azulens 10 ist aufgrund der unvollständigen Isotopenanreicherung aus den Einzelspektren verschiedener isotopenmarkierter Species zusammengesetzt. Wegen der Isochronie von C1/3, C9/10, C4/8 und C5/7 fallen jeweils zwei AMX-Systeme aufeinander. Da die Kopplungen zu C4 aus der vorangegangenen Arbeit [1] schon bekannt sind, ist die Zuordnung der Kopplungen zwischen C7 und den übrigen C-Atomen relativ einfach. In Tab. I sind die dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 10 entnommenen Kopplungen zusammengestellt. Alle Angaben sind durch Spinsimulation gesichert. In Abb. 2 ist das experimentelle Ergebnis für C1 und die zugehörige Simulation wiedergegeben.

Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von [4.7- $^{13}\text{C}_2$]-Azulen (10) für C1/3 mit Simulation der entsprechenden AMX-Systeme. Die mit * versehenen Signale im experimentellen Spektrum sind von unmarkierten bzw. einfach markierten Azulen verursacht.

Unter den Werten der Tab. I fällt qualitativ besonders die kleine vicinale Kopplung $^3J(\text{C}7, \text{C}10)$ auf. Bisher waren in aromatischen Systemen keine derart kleinen 3J -Werte bekannt [22]. Die große Kopplungskonstante $^3J(\text{C}7, \text{C}1)$ bestätigt unsere Auffassung, daß auch ohne die in 1-markierten Phenanthren- und Naphthalin-Derivaten mögliche Verdoppelung der Konstanten durch zweifachen Weg derart hohe Werte erreicht werden können.

Während in den 1-substituierten und 1-markierten Phenanthren-Derivaten die ^{13}C - ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungskonstanten mit den berechneten π -Ladungsdichten des 1-Phenanthrylmethyl-Anions (als Modell für donor-substituierte Phenanthrene) korreliert werden konnte [21], versagte eine ähnliche Behandlung im Falle des Azulen-Systems. Wie wir gezeigt haben [1], müssen beim nicht-alternierenden Azulen die Ladungsdichte-Differenzen des jeweiligen Azulenylmethyl-Anions und Azulenylmethyl-Radikals zur Korrelation herangezogen werden. Die in dieser Arbeit ermittelten, zusätzlichen Kopplungswerte $J(\text{C}7, \text{C}i)$ fügen sich befriedigend in eine derartige Korrelation ein (Abb. 3) und bestätigen so die prinzipielle Richtigkeit der gemachten Annahmen [1].

Die Bestimmung des Vorzeichens der Koppung zwischen C4 und C7 sollte durch Analyse des ^1H -gekoppelten Spinsystems von **10** möglich sein. Dies setzt jedoch die vollständige Analyse des ^1H -Spinsystems im Azulen voraus, die noch nicht vorliegt.

Abb. 3. Korrelation der Ladungsdichte-Differenzen im Azulenylmethyl-Anion und Azulenylmethyl-Radikal und den ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungskonstanten in **10**.

Experimentelles

Die massenspektrometrischen Messungen erfolgten an einem MAT 711 A-Instrument der Fa. Varian MAT, Bremen. Die Proben wurden durch das Direkt einlaßsystem eingeschleust. Die MIKES-Messungen an **10** wurden mit einem MAT 311-Gerät mit inverser Geometrie vorgenommen [23].

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Varian XL-100-15-Spektrometer erhalten, der mit einem 16 K 620 L Computer und einem Varian Disc-System aufgerüstet ist. Die digitale Auflösung der 32 K FT-Spektren, die so erhalten wurden, ist besser als 0,2 Hz/Punkt. Die Spektren-Aufnahme erfolgte in verdünnten CDCl_3 -Lösungen. Die angegebenen Kopplungskonstanten sind Mittelwerte aus 3 Messungen.

[Carboxy- $^{13}\text{C}_2$]-Bernsteinsäure (**1**)

6 g Na^{13}CN (Merck, Sharp & Dohme, Anreicherungsgrad vgl. S. 859), 12 g Dibromethan und eine Spatelspitze Natriumiodid werden in 76 ml Ethanol und 9 ml Wasser 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Ethanols im Stickstoffstrom wird mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und 17 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 30 ml Salzsäure wird erneut 7 h erhitzt. Anschließend verdünnt man mit Wasser und extrahiert 3 Tage kontinuierlich mit Ether. Der Ether wird abgezogen und der Rückstand bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,7 g (79%). Eine kleine Probe wird aus Wasser umkristallisiert; Schmp. 186–187 °C.

[1,4- $^{13}\text{C}_2$]-1,4-Dihydroxybutan (**2**)

5,6 g der rohen Bernsteinsäure werden mit 200 ml HCl -gesättigtem Ethanol durch 42-stdg. Erhitzen zum Rückfluß verestert. Der Ansatz wird am Rotationsverdampfer eingedampft und anschließend durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert.

Der Rückstand wird in 100 ml abs. Ether zu 3 g LiAlH_4 in 150 ml abs. Ether unter Rühren getropft. Nach 4-stdg. Erhitzen wird mit Eiswasser und verd. Salzsäure zersetzt und anschließend 5 Tage kontinuierlich mit Ether extrahiert. Der Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch sorgfältige, azeotrope Destillation mit Benzol vom Wasser befreit. Man erhält 4,25 g (99% bez. auf Bernsteinsäure) als viskoses Öl.

[1,4- $^{13}\text{C}_2$]-1,4-Diodbutan (**3**)

Zu 12,1 g Chlortrimethylsilan in 60 ml abs. Benzol wird die Mischung aus 4,25 g des Diols und 18 g Pyridin bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 2-stdg. Erhitzen zum Rückfluß wird abfiltriert und der Niederschlag mit abs. Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter Feuchtigkeitsausschluß eingedampft.

Das erhaltene, ölige Rohprodukt des Disilyl-ethers, 15 g Chlortrimethylsilan und 20,8 g Natriumiodid werden in 30 ml trockenem Acetonitril 3 h

zum Rückfluß gebracht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 200 ml ges. NaHCO₃-Lösung gegossen und zur Entfernung von entstandenem Iod mit einer Spatelspitze Natriumhydrogensulfid versetzt. Das Diiodid wird mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird fraktioniert destilliert. Man erhält 13,0 g des Diiodids (90%); Sdp. = 117–120 °C/10 Torr.

[1.4-¹³C₂]-Tetramethylen-bis-trimethylammonium-iodid (4)

Das Diiodid wird in 170 ml Trimethylamin-gesättigtem Ethanol aufgenommen und 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei das Salz allmählich ausfällt. Nach dem Abkühlen wird mit abs. Ether auf ca. 1 l verdünnt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit abs. Ether gewaschen. Ausbeute: 16,9 g (94%).

[1.4-¹³C₂]-Tetramethylen-bis-trimethylammonium-hydroxid (5)

Das bisquartäre Ammoniumiodid wird zusammen mit frisch gefälltem Silberoxid (aus 27 g AgNO₃ und 135 ml 8% Natronlauge) in 140 ml Wasser ca. 20 h heftig gerührt. Das Filtrat wird in einem Zweihalskolben bei einer Badtemperatur von 40 °C im Vakuum (0,1 Torr) bis fast zur Trockene gebracht. Der erhaltene Rückstand wird direkt weiterverwendet.

2.5-¹³C₂-Sulfolen (7)

Der Zweihalskolben mit dem bis-quartären Ammoniumhydroxid des vorigen Versuchs wird mit einem Intensivkühler versehen und mit einer Stickstoff-Reinigungsapparatur verbunden. Nach dem Rückflußkühler wird eine Waschflasche mit 14% Schwefelsäure und ein mit gekörntem Calciumchlorid beschicktes U-Rohr geschaltet. Der Ausgang des U-Rohrs führt zu einer Kühlfalle, die mit einem Quecksilberventil nach außen abgeschlossen ist. Die gesamte Apparatur wird mehrere Stunden mit Reinstickstoff gespült. Der Zweihalskolben wird mit einem Ölbad im Verlauf von 2 h auf 200 °C erhitzt und das entstandene [1.4-¹³C₂]-1.3-Butadien (6) mit einem leichten Stickstoffstrom in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle getrieben. Man hält noch weitere 2 h auf 200–220 °C.

Inzwischen kondensiert man in einen 100-ml-Stahlautoklaven, der eine Spatelspitze Hydrochinon enthält, ca. 4 g Schwefeldioxid ein. Anschließend wird das in der Kühlfalle gesammelte Butadien zukondensiert. Zur Entfernung letzter Feuchtigkeitsspuren wird das Butadien hierbei erneut durch ein mit Calciumchlorid gefülltes U-Rohr geleitet. Dann wird der Autoklav mit einem Heizmantel 20 h auf 95–100 °C erhitzt. Nach dem Öffnen wird das entstandene Sulfolen mit Aceton herausgespült. Umkristallisation aus Chloroform/Ether ergeben 3,4 g (72% bez. auf bis-quartäres Ammoniumiodid); Schmp. 64 °C (Lit. [13]: 64,4–65,4 °C).

[2.5-¹³C₂]-3.4-Dibromtetrahydrothiophen-1.1-dioxid (8)

3,3 g 7 werden in 6 ml trockenem Chloroform zum Sieden erhitzt und im Verlauf von 4 h mit 4,5 g Brom in 6 ml trockenem Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 2 h weiter erhitzt und dann über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit wenig kaltem Chloroform gewaschen; Ausbeute: 6,5 g (84%), Schmp. 141 °C (Lit. [13]: 141–141,8 °C).

[4.7-¹³C₂]-Azulen (10)

Das Produkt aus dem vorigen Versuch wird in 130 ml abs. Benzol gelöst und im Eisbad unter Stickstoff mit 6 ml frisch dest. Triethylamin gerührt. Nach 2-stdg. Rühren bei ca. 0 °C wird filtriert und auf einmal mit 6 g 6-Dimethylaminofulven [24] in 40 ml abs. Benzol versetzt. Unter Stickstoff wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit Petrolether 30/50 °C digeriert und der lösliche Anteil an Kieselgel mit Petrolether 30/50 °C chromatographiert. Die blaue Fraktion wird gesammelt und nach Entfernen des Lösungsmittels sublimiert. Ausbeute: 1,1 g (36%); Schm. 98 °C. Die Gesamtausbeute bez. auf eingesetztes Na¹³CN beträgt 14,4%. Zur Isotopenanreicherung vgl. S. 858.

Dem Fond der Chemischen Industrie, dem Universitätsbund Tübingen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sachbeihilfe Ze 143/5) danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] S. Berger u. K.-P. Zeller, *Tetrahedron* **36**, 1891 (1980).
- [2] J. Becker, C. Wentrup, E. Katz u. K.-P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5110 (1980).
- [3] R. W. Alder, R. W. Whiteside, G. Whittacker u. C. Wilshire, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 629 (1979).
- [4] K.-P. Zeller u. C. Wentrup, *Z. Naturforsch.* **36b**, 852 (1981).
- [5] Zusammenfassung: W. Keller-Schierlein u. E. Heilbronner, in D. Ginsberg (ed.): „Non-ben-

zenoid Aromatic Compounds“, Chap. 6, Interscience, New York 1959.

- [6] D. Copland, D. Leaver u. W. B. Menzies, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 639.
- [7] S. E. Reiter, L. C. Dunn u. K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4199 (1977).
- [8] G. Becher, Dissertation Göttingen 1974.
- [9] B. Stützel, W. Ritter, K.-F. Elgert, *Angew. Makromol. Chem.* **50**, 21 (1976).

- [10] T. Morita, S. Yoshida, Y. Okamoto u. H. Sakurai, *Synthesis* **1979**, 379.
- [11] K. M. Mann u. R. F. Nystrom, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5894 (1951).
- [12] A. C. Cope, G. A. Bechtold u. D. L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3859 (1961).
- [13] W. J. Bailey u. E. W. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1932 (1954).
- [14] S. Berger, *Org. Magn. Reson.* **14**, 65 (1980).
- [15] R. J. van Brunt u. M. E. Wachs, *J. Chem. Phys.* **41**, 3195 (1964).
- [16] C. G. McDonald u. J. S. Shannon, *Austr. J. Chem.* **15**, 771 (1962).
- [17] R. Stolze u. H. Budzikiewicz, *Monatsh. Chem.* **108**, 869 (1977).
- [18] R. Stolze u. H. Budzikiewicz, *Monatsh. Chem.* **109**, 325 (1978).
- [19] U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975).
- [20] S. Berger u. K.-P. Zeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 423.
- [21] S. Berger u. K.-P. Zeller, *Org. Magn. Reson.* **11**, 303 (1978).
- [22] P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.* **11**, 215 (1978); V. Wray, *Progr. NMR-Spectroscopy* **13**, 177 (1979).
- [23] Wir danken Herrn Dr. Spitzner, Universität Stuttgart-Hohenheim für die Ermöglichung dieser Messungen.
- [24] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, *Organ. Synth. Coll. Vol. V*, 431.