

Dynamische Vorgänge in Systemen mit Wasserstoffbrücken

I. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Cis-Trans-Gleichgewichts und der Wasserstoffbrückenassoziation von N,N'-Dipentadeuterophenyl-1-Amino-3-Imino-Propen in CS_2

Von Hans-Heinrich Limbach und Wolfgang Seiffert

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität, D 78 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Magnetische Kernresonanz / Rotation / Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

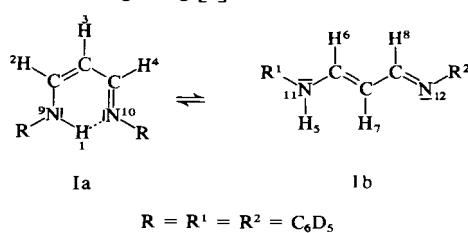
Die ^1H -NMR-Spektren von N,N'-Dipentadeuterophenyl-1-amino-3-imino-propen I in CS_2 wurden als Funktion der Temperatur und der Konzentration untersucht. I ist einem thermischen Cis-Trans-Gleichgewicht unterworfen. Die Cis-Form Ia enthält eine intramolekulare Wasserstoffbrücke. Die Trans-Form Ib assoziiert über intermolekulare $\text{NH} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu zyklischen Trimeren. Für das Gleichgewicht 3 Cis \rightleftharpoons Trans₃ erhielten wir die folgenden Reaktionsparameter: $\Delta H = -12,3 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S_{298\text{K}} = -48,4 \pm 4 \text{ e.u.}$ Die ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtete C_{2v} -Symmetrie von Ia ist wahrscheinlich durch eine schnelle Umwandlung zweier identischer Tautomere mit Polymethinstruktur bedingt, wie ein Vergleich der Kopplungskonstanten von Ia und Ib zeigt.

The ^1H -NMR-spectra of N,N'-dipentadeuterophenyl-1-amino-3-imino-propene I in carbonyl disulphide were measured as a function of temperature and concentration. I is subjected to a thermal cis-trans-equilibrium. The cis-isomer Ia is a 6-ring-H-chelate containing intramolecular $\text{NH} \cdots \text{N}$ hydrogen bond. The trans-isomer Ib forms a cyclic trimer with three intermolecular $\text{NH} \cdots \text{N}$ bonds. We obtained for the equilibrium 3 cis \rightleftharpoons trans₃ the following reaction parameters: $\Delta H = -12,3 \pm 1 \text{ kcal/mole}$ and $\Delta S_{298\text{K}} = -48,4 \pm 4 \text{ e.u.}$ The comparison of the coupling constants in Ia and Ib shows, that the C_{2v} -symmetry of Ia, as observed in the ^1H -NMR-spectra, is probably due to the rapid rearrangement of two identical tautomers with polymethin-structure.

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] haben wir gezeigt, daß im System N,N'-Dipentadeuterophenyl-1-amino-3-imino-propen (Malondialdehyd-dipentadeuteroanil) I-Schwefelkohlenstoff verschiedene dynamische Prozesse ablaufen, die mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie unabhängig voneinander untersucht werden können:

1. Cis-Trans-Umlagerung [2]:



2. Intermolekularer Austausch der NH-Protonen zwischen Molekülen des Cis-Isomeren Ia

3. Intermolekularer Austausch der NH-Protonen zwischen Molekülen des Trans-Isomeren Ib.

In dieser Mitteilung soll zunächst eine Übersicht der ^1H -NMR-Spektren von I in CS_2 gegeben werden. Danach wird über das Cis-Trans-Gleichgewicht und die damit eng zusammenhängende Wasserstoffbrückenassoziation von I berichtet. Die Ergebnisse zum intermolekularen Protonenaustausch wurden an anderer Stelle (Mitteilung 2) [3] veröffentlicht.

2. Übersicht über die ^1H -NMR-Spektren

Das System I- CS_2 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bei den Konzentrationen 0,045 mol/l, 0,055 mol/l, 0,117 mol/l und 0,29 mol/l

im Temperaturbereich 0°C bis -90°C untersucht. Eine Auswahl der Übersichtsspektren zeigt Abb. 1:

Tabelle 1 enthält die ^1H -NMR-Parameter des AM_2X -Systems von Ia und die Kopplungskonstanten der ^{15}N -dotierten, nicht deuterierten Cis-Form Ia.

Tabelle 1
 ^1H -NMR-Parameter von Ia. R bedeutet einen Rest von ^1H in den Phenylringen von Ia

| | δ (ppm) | langsam NH-Austausch unterhalb -50°C | schneller NH-Austausch oberhalb 0°C |
|----------------------------------|----------------|--|--|
| H-1 | 12,17 | verbreitertes Triplet | verbreitertes Singlett |
| H-2/H-4 | 7,56 | Triplet | Dublett |
| H-3 | 4,99 | Triplet | Dublett |
| R | 6,93 | Singlett | Singlett |
| | | $^3J_{12} = ^3J_{14} = 6,2 \text{ Hz}$ | - |
| | | $^3J_{23} = ^3J_{34} = 6,2 \text{ Hz}$ | $^3J_{23} = ^3J_{34} = 6,2 \text{ Hz}$ |
| Bei ^{15}N -Markierung: | | | |
| H-1 | 12,17 | dreifaches Triplet | Singlett |
| | | $^1J_{19} = ^1J_{110} = 44 \text{ Hz}$ | - |
| | | $^3J_{12} = ^3J_{14} = 6,2 \text{ Hz}$ | - |

Diese Parameter sind unabhängig von der Temperatur und der Konzentration. Ia besitzt bezüglich der NMR-Zeitskala eine C_{2v} -Symmetrie. Die Veränderungen der Linienform der Signale von H-1 und H-2/H-4 mit der Temperatur sind auf das Vorliegen des intermolekularen Austausches der NH-Protonen zwischen Molekülen von Ia zurückzuführen. Bei hoher Temperatur werden die Kerne 1-2 und 1-4 bzw. 1-9 und 1-10 durch schnellen Austausch entkoppelt. Die Koaleszenztemperatur des Triplet-Dublett-Übergangs von H-2/H-4 beträgt -32°C. Das Signal von H-1 ist bei allen Temperaturen durch Kernquadrupolrelaxation der ^{14}N -Atome verbreitert. Ein 1%iger Rest von aromatischen Ringprotonen erscheint als Singlett bei $\delta = 6,93 \text{ ppm}$.

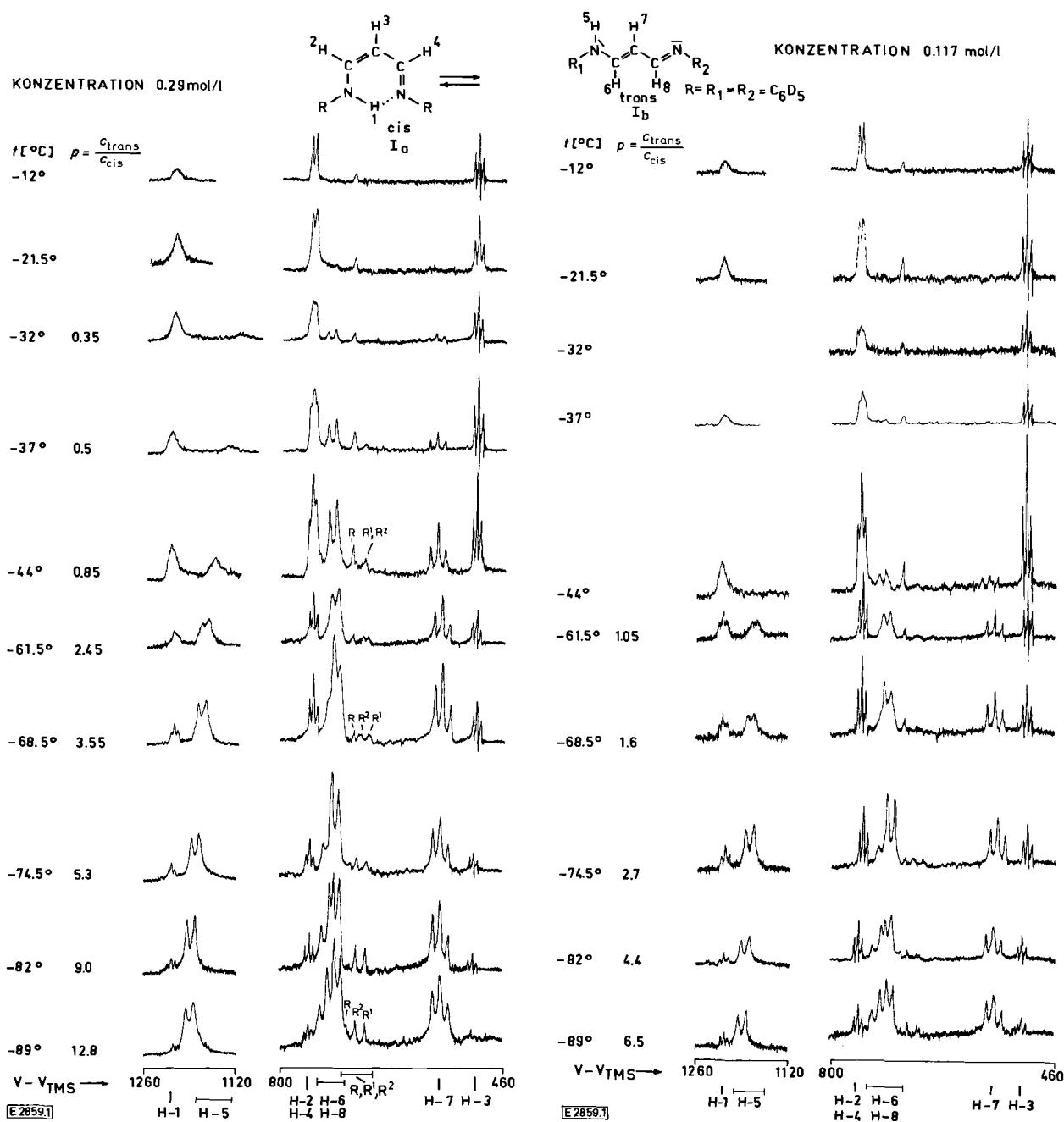


Abb. 1

Auswahl der Übersichtsspektren von I in CS₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen im 1000 Hz-Bereich bei einer Meßfrequenz von 100 MHz. *p* ist das aus dem Integralverhältnis von H-7 zu H-3 bestimmte Populationsverhältnis von Ib zu Ia. Die mit R bzw. R¹, R² bezeichneten Signale sind Reste von ¹H in den Phenylgruppen von Ia bzw. Ib

Die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der Trans-Form Ib, die bei tiefen Temperaturen auftritt, sind in Tabelle 2 angegeben. Sie sind ebenfalls unabhängig von der Konzentration, verändern sich aber mit der Temperatur (Abb. 2):

Die Linienformanalyse beweist das Vorliegen eines intermolekularen NH-Austauschs zwischen Molekülen von Ib. Er verläuft bei -82°C sehr langsam. H-6 und H-8 sind wie die beiden Phenylreste R¹ und R², denen wir die Singletts bei $\delta = 6,68 \text{ ppm}$ und $6,84 \text{ ppm}$ zuordnen, chemisch nicht äquivalent. Daraus folgt für Ib eine unsymmetrische Polymethinstruktur, die durch die unterschiedliche Größe der Kopplungskonstanten ${}^3J_{67} \neq {}^3J_{78}$ bestätigt wird. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Geschwindigkeit des intermolekularen NH-Austauschs zu, und die Kopplung zwischen den Kernen

5-6 bzw. 5-11 entfällt. H-5 geht in ein durch Quadrupolrelaxation der ^{14}N -Atome verbreitetes Singlett über. H-6 und H-7 werden durch den Austausch chemisch und magnetisch äquivalent, die Signale der Phenylringe fallen zusammen.

Die Symmetrie des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Ib bei schnellem Protonenaustausch ist nur zu erklären, wenn man annimmt, daß der Austausch auf einem „indirekten“ Weg verläuft:

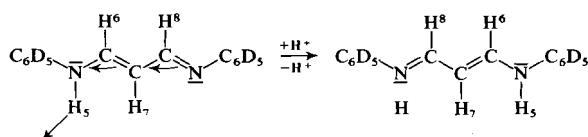
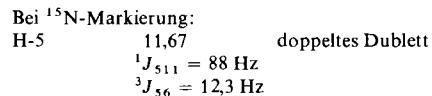


Tabelle 2
 $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von 1b. R¹, R² bedeuten Reste von ^1H in den Phenylringen von 1b

| | δ (ppm) | langsamer NH-Austausch bei -82°C | δ (ppm) | schneller NH-Austausch bei -37°C |
|----------------------------------|------------------------------|--|--|--|
| H-5 | 11,87 | verbreitetes Dublett | 11,34 | verbreitetes Singlett |
| H-6 | 7,20 | Triplet | 7,24 | Triplet |
| H-7 | 5,49 | doppeltes Dublett | 5,64 | Dublett |
| H-8 | 7,10 | Dublett | 7,24 | Singlett |
| R ¹ | 6,68 | Singlett | 6,76 | Singlett |
| R ² | 6,84 | Singlett | 6,76 | Singlett |
| $^3J_{56} = 12,3 \text{ Hz}$ | | | | — |
| $^3J_{67} = 12,7 \text{ Hz}$ | | $^3J_{78} = 10,1 \text{ Hz}$ | $^3J'_{67} = ^3J'_{78} = 1/2(^3J_{67} + ^3J_{78}) = 11,4 \text{ Hz}$ | |
| Bei ^{15}N -Markierung: | | | | |
| H-5 | 11,67 | doppeltes Dublett | 11,34 | Singlett |
| | $^1J_{511} = 88 \text{ Hz}$ | | — | |
| | $^3J_{46} = 12,3 \text{ Hz}$ | | — | |



bei konstanter Temperatur eine Funktion der Gesamtkonzentration C von I ist (Tabelle 3).

Tabelle 3
Abhängigkeit der Trans-Cis-Population p von der Gesamtkonzentration C an I und der Temperatur – nicht meßbar, * nicht gemessen

| t (°C) | C (mol/l) | | | |
|----------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | 0,045 p | 0,055 p | 0,117 p | 0,29 p |
| -32 | - | - | - | 0,85 |
| -37 | - | - | - | 0,50 |
| -44 | - | - | * | 0,85 |
| -61,5 | 0,4 | 0,44 | 1,05 | 2,45 |
| -68,5 | 0,6 | 0,88 | 1,6 | 3,55 |
| -74,5 | 1,20 | 1,34 | 2,7 | 5,3 |
| -81 | * | 2,2 | 4,1 | 8,7 |
| -82 | * | * | 6,5 | 12,8 |

Da die chemische Verschiebung von H-5 im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von C ist, schließen wir auf das Vorliegen eines einheitlichen Assoziats Trans_n mit konstanter Zähligkeit n. Damit wird das Bruttogleichgewicht der Cis-Trans-Umlagerung durch

$$n \text{ Cis} \rightleftharpoons \text{Trans}_n \quad (2)$$

beschrieben.

Für die Gleichgewichtskonstante K gilt:

$$K = \frac{c_{\text{Trans}_n}}{c_{\text{Cis}}^n}. \quad (3)$$

Aus der Gesamtkonzentration C und der Trans-Cis-Population p wird:

$$C = c_{\text{Cis}} + n \cdot c_{\text{Trans}_n} \quad (4)$$

$$p = \frac{n \cdot c_{\text{Trans}_n}}{c_{\text{Cis}}} . \quad (5)$$

Durch Kombination von (3-5) erhält man:

$$K = \frac{p(p+1)^{n-1}}{n \cdot C^{n-1}} \quad (6)$$

bzw.

$$\log \frac{C}{p+1} = \frac{1}{n-1} \log p - \frac{1}{n-1} \log n \cdot K. \quad (7)$$

Trägt man $\log C/(p + 1)$ gegen $\log p$ auf, so sollte man unter Voraussetzung des einfachen Assoziationsmodells (2) eine Gerade erhalten, aus deren Anstieg sich die Zähligkeit n des Assoziationskomplexes von 1b und aus deren Ordinatenabschnitt sich die Gleichgewichtskonstante K ermitteln lässt. Innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bedingt sind, ergeben sich bei allen Temperaturen zwischen -60°C und -90°C Geraden derselben Steigung (Abb. 3):

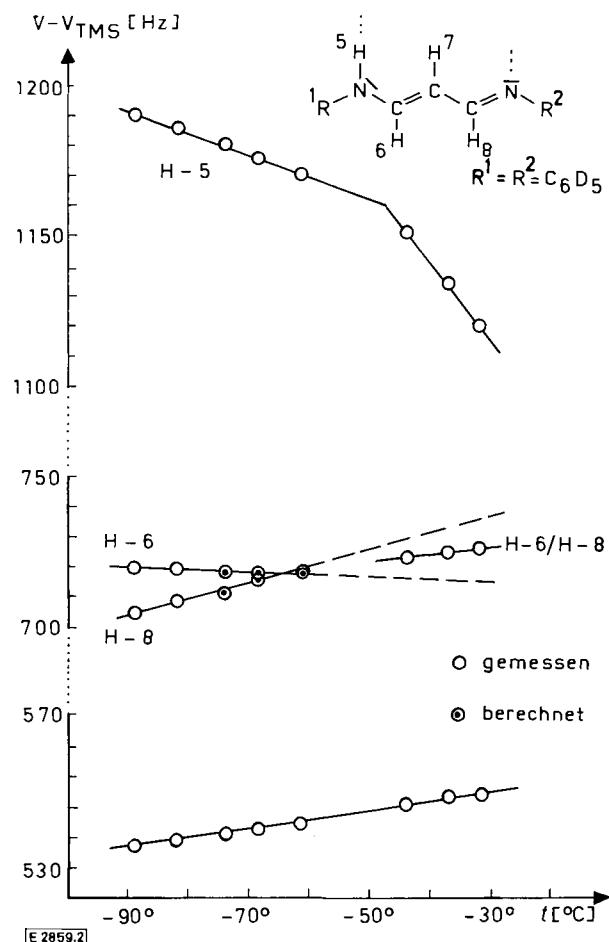


Abb. 2

Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Protonen in 1b von der Temperatur. Die gepunkteten Werte sind zunächst extrapoliert und danach durch Spektrensimulation [3] verfeinert

3. Cis-Trans-Gleichgewicht und Wasserstoffbrückenassoziation

Die geringe Abschirmung des NH-Protons H-5 bedeutet, daß Ib über intermolekulare NH...N-Wasserstoffbrücken assoziiert. Dem entspricht der Befund, daß die aus dem Integralverhältnis der Signale von H-7 und H-3 gewonnene Trans-Cis-Population π

$$p = \frac{\text{Int}_{\text{H-7}}}{\text{Int}_{\text{H-3}}} = f(C) \quad (1)$$

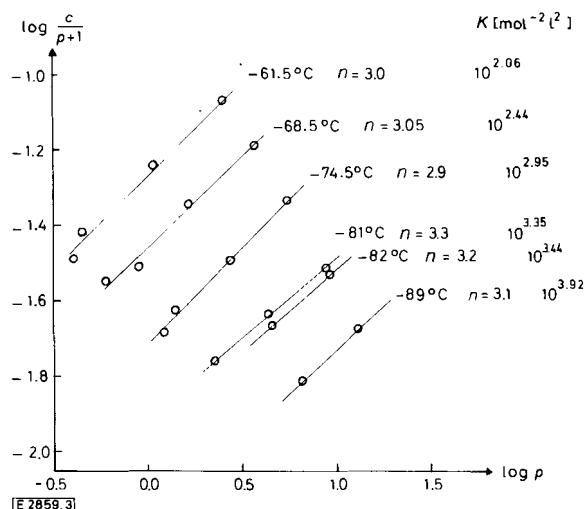


Abb. 3

Abhängigkeit von $\log C/(p+1)$ von $\log p$ für verschiedene Temperaturen. Aus den Steigungen ergeben sich nach (7) die Zahlen n der Monomereinheiten im Assoziat von Ib, aus den Ordinatenabschnitten die Gleichgewichtskonstanten K

Die Zahl n der Monomeren im Assoziationskomplex von Ib schwankt geringfügig um den ganzzahligen Wert $n = 3$. Die nach (7) aus den Ordinatenabschnitten der Geraden in Abb. 3 berechneten Gleichgewichtskonstanten K sind in Abb. 4 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen und dort durch Kreise gekennzeichnet:

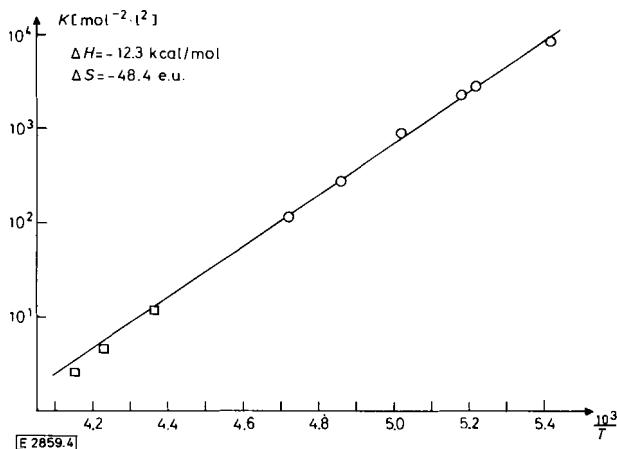


Abb. 4

Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von $1/T$. Die durch Kreise gekennzeichneten Werte sind aus den Ordinatenabschnitten der Geraden in Abb. 3 nach (7) berechnet. Die durch Quadrate gekennzeichneten Werte sind unter der Annahme $n = 3$ aus den p -Werten der Probe mit $C = 0.29 \text{ mol/l}$ nach (7) berechnet

Nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate erhält man aus den durch die Kreise gekennzeichneten Werten die Ausgleichsgerade:

$$\log K = \frac{12.3}{2.303 \cdot R} \frac{1}{T} - \frac{48.4 \cdot 10^{-3}}{2.303 \cdot R} \quad (8)$$

Darin ist R die allgemeine Gaskonstante $R = 1.986 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Grad}$. Im Temperaturbereich von -30°C bis -60°C liegen nach Tabelle 3 nur bei der Konzentration 0.29 mol/l messbare Mengen an Ib vor. Damit kann hier n nicht nach (7) bestimmt werden. Eine Aussage über n erhält man hier dennoch, wenn man unter der An-

nahme $n = 3$ die Gleichgewichtskonstanten K nach (7) berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 4 angegeben und in Abb. 4 durch Quadrate gekennzeichnet.

Tabelle 4
Unter der Annahme $n = 3$ nach (7) berechnete Gleichgewichtskonstanten K für die Konzentration $C = 0.29 \text{ mol/l}$

| $t^\circ\text{C}$ | $K [\text{mol}^{-2} \text{l}^2]$ | -32 | -37 | -44 |
|-------------------|----------------------------------|-------------|-------------|-------|
| | $10^{0.4}$ | $10^{0.65}$ | $10^{1.06}$ | |

Wie man Abb. 4 entnimmt, liegen diese K -Werte auf der durch (8) gegebenen Ausgleichsgeraden. Daher ist die obige Annahme $n = 3$ für diesen Temperaturbereich gerechtfertigt. Ib liegt also unabhängig von Konzentration und Temperatur in CS_2 als trimeres Wasserstoffbrückenassoziat vor.

Die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie der Bruttoreaktion



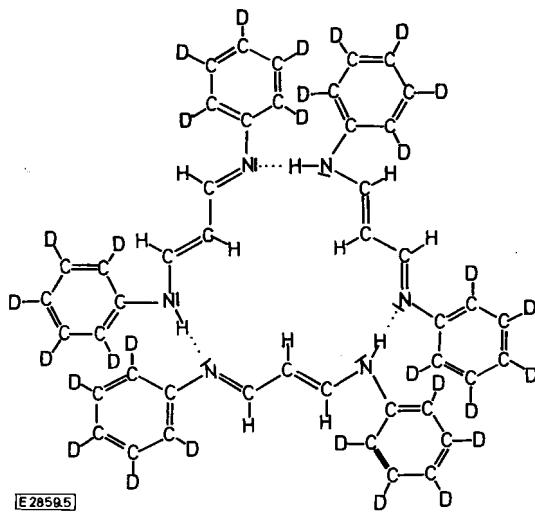
betrugen nach (8):

$$\Delta H = -12.3 \pm 1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298^\circ\text{K}} = -48.4 \pm 4 \text{ e.u.}$$

4. Diskussion

Das trimere Assoziat von Ib kann entweder als offenkettiger Komplex mit zwei oder als zirkulärer Komplex mit drei Wasserstoffbrücken vorliegen. Die Reaktionsentropie der Dimerisierung zweier Spezies unter Ausbildung einer intermolekularen $\text{NH} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücke nimmt im allgemeinen Werte zwischen -7 und -10 e.u. an [5]. Die sehr große Entropieabnahme bei der Bildung der Trans-Trimeren ist daher nur mit einer zirkulären Assoziation über drei Wasserstoffbrücken in Einklang zu bringen (Abb. 5):



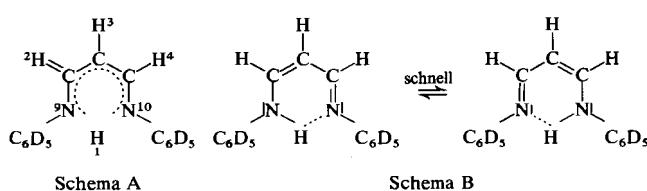
E 2859.5
Zyklisches trimeres Wasserstoffbrückenassoziat von Ib

Es ist plausibel, daß ein unpolares zirkuläres Trimeres in Schwefelkohlenstoff gegenüber einem polaren offenkettigen Assoziat energetisch begünstigt ist. Nach einem Kalottenmodell müssen sich die Ebenen der gut durch CS_2 solvatisierbaren Phenylgruppen wegen sterischer Hinderung senkrecht zur Ebene der Kettenatome einstellen. Damit geraten die Kettenprotonen H-6 und H-8 und die aromatischen Protonen

wegen des Anisotropieeffektes der Phenylringe in einen Bereich erhöhter Abschirmung. In der Cis-Form Ia fehlt diese sterische Hinderung, und die Phenylgruppen können sich planar zur Kettenebene einstellen. Diese Planarität wäre nach dem Kalottenmodell auch in einem linearen Wasserstoffbrückenkomplex von Ib möglich. Nur das Vorliegen eines zyklischen Assoziats erklärt daher den Befund, daß die Signale der aromatischen Protonen R¹ und R² und die Signale von H-6 und H-8 gegenüber den entsprechenden Protonen von Ia nach höherem Feld verschoben sind.

Die Hybridisierung der NH-Zentren im Ib-Komplex, der eine Mischung von sp^2 - und sp^3 -Anteilen zugrundeliegt, verhindert eine planare Einstellung aller Kettenatome. Daher ist zu erwarten, daß die chemische Äquivalenz aller strukturgleichen Protonen im zyklischen Trimeren a priori nicht mehr erfüllt ist und nur durch schnelle Inversion an den NH-Zentren gewährleistet wird. Mit dieser Annahme erklären wir die anomale Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Ib-Protonen. Damit steht auch in Einklang, daß die Linienbreiten der nicht austauschverbreiterten Signale von H-7 größer sind als die von H-3 und mit fallender Temperatur geringfügig zunehmen.

Die im NMR-Experiment beobachtete C_{2v} -Symmetrie von H-Chelaten wie Ia kann durch einen symmetrischen Grundzustand (Schema A) oder durch die schnelle Umwandlung zweier unsymmetrischer Tautomere B_1 und B_2 gleicher Population $p_1 = p_2 = 1/2$ verursacht sein (Schema B):



Notwendige Bedingung für die Gültigkeit von Schema B sind die Beziehungen:

$${}^3J_{12}^{\text{exp}} = p_1 \cdot {}^3J_{\text{CH-NH}}, \quad {}^3J_{14}^{\text{exp}} = p_2 \cdot {}^3J_{\text{CH-NH}} \quad (10)$$

$$^1J_{19}^{\text{exp}} = p_1 \cdot ^1J_{\text{N-H}}, \quad ^1J_{110}^{\text{exp}} = p_2 \cdot ^1J_{\text{N-H}}. \quad (11)$$

(10) ist bei 7-Ring-H-Chelaten wie Aminofulvenaldiminen [6] und (11) bei 6-Ring-H-Chelaten wie Formazanen [7] ungefähr erfüllt, wenn man die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}-\text{NH}}$ und $^1J_{\text{N}-\text{H}}$ von Vergleichsverbindungen, die entsprechende Strukturelemente enthalten, übernimmt. Diese Befunde wurden in der Literatur als Beweis für die schnelle intramolekulare Umwandlung von H-Chelaten nach Schema B gewertet [6–8]. Unsere Ergebnisse bei I unterstützen diese Interpretation. Die Kopplungskonstanten $^3J_{56}$ und $^1J_{111}$ von Ib sind ideale Vergleichswerte für $^3J_{\text{CH}-\text{NH}}$ und $^1J_{\text{N}-\text{H}}$ in (10) und (11), da Ia und Ib sich nur durch ihre Cis-Trans-Isomerie unterscheiden, und die NH-Protonen beider Verbindungen NH···N-Wasserstoffbrücken eingehen. Mit $p_1 = p_2 = 1/2$ und

$$^3J_{\text{CH}-\text{NH}} = ^3J_{56} = 12.3 \text{ Hz}$$

$$^1J_{\text{N-H}} = ^1J_{511} = 88 \text{ Hz}$$

werden die Beziehungen (10) und (11) quantitativ erfüllt:

$$^3J_{12}^{\text{exp}} = ^3J_{14}^{\text{exp}} = 6.2 \text{ Hz}$$

$$^1J_{19}^{\text{exp}} = ^1J_{110}^{\text{exp}} = 44 \text{ Hz}.$$

Dies bedeutet, daß die Geometrie des Strukturelementes



in Ia und Ib weitgehend identisch sein muß. Es ist nämlich kaum eine Geometrie des Chelats Ia nach Schema A denkbar, bei der beide Beziehungen (10) und (11) gleichzeitig erfüllt sind. Daher wird Ia durch Schema B zu beschreiben sein.

5. Experimenteller Teil

Die Synthese von I erfolgte aus 99 %ig deuteriertem Penta-deuteroanilin und 1,3-Propandion-tetraacetal der Fa. Merck nach Literaturvorschrift [4]. Das Produkt wurde durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. ^{15}N -dotiertes, undeuteriertes I wurde in gleicher Weise aus 95 %ig markiertem ^{15}N -Anilin der Fa. Roth, Karlsruhe, hergestellt. Uvasol-Schwefelkohlenstoff der Fa. Merck wurde nach Zusatz von Tetramethylsilan über Molekularsieb (Merck, 3 Å) in der in Abb. 6 angegebenen Glasapparatur getrocknet, entgast und mit Reinststickstoff gesättigt. Nach wiederholtem Flammen und Spülen der Apparatur mit Reinststickstoff wurde das Lösungsmittel durch Kühlung an der Stelle A und Öffnen des Teflon-Nadelventils im Hochvakuum direkt in die mit I beschickten, mit einem Schliff versehenen NMR-Proberöhrchen überdestilliert.

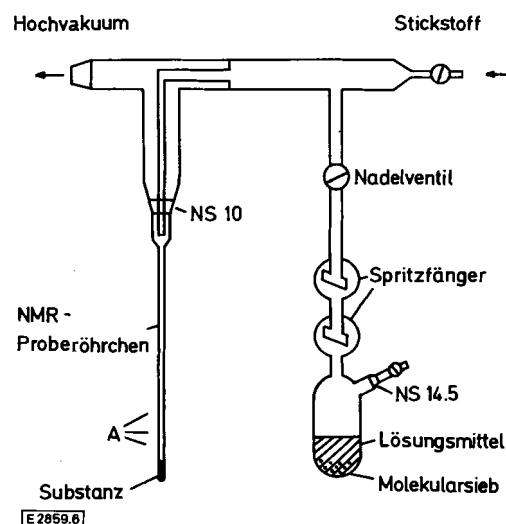


Abb. 6
Glasapparatur zur Probenherstellung

Die Röhrchen wurden danach abgeschmolzen und gewogen. Diese Vorsichtsmaßnahmen dienten dazu, Feuchtigkeitsspuren in den Proben, die die Meßergebnisse verfälschen könnten, auszuschließen. Die Messungen wurden am Kernresonanzspektrometer HA-100 der Fa. Varian durchgeführt. Die Temperaturkalibrierung erfolgte in üblicher Weise mit der Methanol-Probe der Fa. Varian. Die Temperaturkonstanz während der Messungen betrug $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe. Herrn Professor Dr. H. Zimmermann und Herrn Dr. F. Strohbusch sind wir für zahlreiche Hilfen und Diskussionsbeiträge zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] H. H. Limbach und W. Seiffert, *Tetrahedron Letters* 1972, 371.
- [2] K. Feldmann, E. Daltrozzo und G. Scheibe, *Z. Naturforsch.* 22b, 722 (1967).
- [3] H. H. Limbach und W. Seiffert, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 78, in Vorbereitung.
- [4] K. Feldmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1965.

- [5] S. N. Vinogradov und R. H. Linnell, *Hydrogen bonding*, p. 122, V. Nostrand Reinhold Company, New York 1971.
- [6] U. M. Westerhoff, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4849 (1970).
- [7] L. Mester, A. Stephen und J. Parelo, *Tetrahedron Letters* 1968, 4119.
- [8] E. Daltrozzo, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München, 1971, 45–47.

(Eingegangen am 5. März 1974) E 2859