

Durchhang der Kurve 1 in das negative Gebiet erkennen läßt, obwohl auch die Ausbeute an positivem Strom bei der schwachen Bestrahlung in relativem Maß auf mehr als das Doppelte angewachsen ist. Alle diese Tatsachen sprechen wieder deutlich dafür, daß das Wesen der „Sperrschicht“ in einem Wettlauf der Geschwindigkeiten mehrerer Reaktionen, vielfach nach der ersten Ordnung darstellbar, besteht, die wir aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht haben.

Dazu gesellen sich offenbar neue Erscheinungen, wenn man die Bestrahlung der sulfurierten Zellen mit längerwelligem Licht als $\lambda = 365$ nm vornimmt, wie dies in Abb. 10 für möglichst gleiche Bestrahlungsstärken dargestellt ist. Von den drei Versuchen wollen wir nur denjenigen mit Rotbestrahlung ($\lambda = 715$ nm) betrachten, weil in diesem Falle die Deckelektrode sogar im stationären Zustande den negativen Pol beibehält. Wie die Abb. 12 zeigt, ist hier der negative Anteil über die gesamte Bestrahlungsdauer dominant. Während wir wohl auf die Deutung des zeitlichen Minimums bei 1 sec, das sich zwanglos aus der Überlagerung der beiden Exponentialkurven ergibt, nicht näher einzugehen brauchen, dürfen wir auf das zeitliche Maximum hinweisen, das sich 1 sec nach dem Abschalten der Bestrahlung ebenfalls infolge von Überlagerung ausbildet. Im stationären Zustand, also nach 10 sec, haben sich sowohl Elektronen wie Defektelektroden während der dauernd wirksamen Strahlung in bestimmter Zahl aufgestaut — sich dabei nur teilweise rekombinierend — so daß sich bei Eintritt der Dunkelpause, ähnlich wie bei Abb. 8, ein „Spiegelbild“ des Kurvenbeginns ausbilden kann: zunehmend positive Polarisation der Zelle mit einem Maximum bei 11 sec und anschließender langsamer Abfall bis zur Stromlosigkeit, auch hier im zeitlichen Verlauf der Überlagerung der beiden angegebenen Exponentialfunktionen.

Auch bei Grünbestrahlung ($\lambda = 546$ nm) ist der Vorzeichenwechsel der Zelle deutlich ausgebildet, wobei noch beachtenswert ist, daß die Zelle in diesem Falle im sta-

tionären Zustand stromlos erscheint, weil sich die Wirkung der beiden Elektronenarten gerade aufhebt.

Auffallend ist ferner, daß sich die negative Komponente an der Stromlieferung besonders dann beteiligt, wenn die Zellen mit langwelliger Strahlung arbeiten. Sehr wahrscheinlich hat diese Tatsache damit zu tun, daß kurzwellige Strahlung dicht hinter der Deckelektrode absorbiert wird, während vom roten Licht ein beträchtlicher Anteil bis zur Grundlektrode durchdringt. *Amsler* hat diesem Unterschied eine sorgfältige Betrachtung gewidmet.

Die mit einfachen Zeitfunktionen beschreibbaren Vorgänge sind keinesfalls immer anzutreffen. *Amsler* hat z.B. das Verhalten von Farbstoff-sensibilisierten Zellen beschrieben⁴⁾, bei denen überhaupt kein stationärer Zustand auftritt, weil mit zunehmender Bestrahlungsdauer (sowohl bei $\lambda = 444$ nm als auch bei $\lambda = 600$ nm) der positive Strom zunächst ansteigt und dann abfällt, wobei dieser Verlauf noch davon abhängt, ob eine „ausgeruhte“ oder eine kurz vorher bestrahlte Zelle beobachtet wird. Diese mangelnde Reproduzierbarkeit ist — im Gegensatz zu den vorher behandelten Beispielen — dadurch begründet, daß der die Strahlung absorbierende aber auch mit den beiden Elektronenarten, vor allem mit Br, reaktionsfähige Farbstoff zu wenig gleichmäßig in dem System verteilt ist.

7. Zusammenfassung

Die Silberbromid-Photozellen verhalten sich ähnlich wie photographische Schichten, sowohl was ihre Quantenausbeute unter günstigen Bedingungen betrifft als auch hinsichtlich ihrer spektralen Empfindlichkeit bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Sensibilisatoren. Das kinetische Verhalten der Zellen, besonders derjenigen mit sulfurierter Deckelektrode, gibt Einblicke in ihren Mechanismus, wobei sich der Begriff der „Sperrschicht“ reaktionskinetisch deuten läßt.

Eingegangen am 13. April 1961 [A 142]

⁴⁾ Dissert. ETH Zürich, S. 33 ff.

Prinzipien der Konformationsanalyse

Von Dr. HANS H. LAU

Badische Anilin- & Sodafabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

In den letzten Jahren wurden bei Untersuchungen über die Feinstruktur und die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften von organischen Molekülen in steigendem Maß konformationsanalytische Betrachtungen angestellt. Zur Charakterisierung eines organischen Moleküls muß man Konstitution (Reihenfolge der Atome), Konfiguration (cis und trans, D und L usw.) und Konformation kennen. Die Grundlagen und die zur Verfügung stehenden Methoden dieses Teilgebietes der Stereochemie werden erläutert.

Einleitung

Für die Kohlenstoff-Einfachbindung wurde früher eine freie, unbeschränkte Drehbarkeit¹⁾ der Kohlenstoff-tetraeder um die gemeinsame Verbindungsachse angenommen. Als diese Modellvorstellung bei der Berechnung thermodynamischer Werte von Kohlenwasserstoffen angewandt wurde, ergaben sich erhebliche Abweichungen von den experimentellen Werten. Es wurde gezeigt²⁾, daß die angenommene freie, unbeschränkte Drehbarkeit durch Energieschwellen behindert ist. Die Ursache dieses Effektes ist bis heute noch nicht eindeutig festgestellt. Ein Teil der Forscher zieht nur elektrostatische Wechselwir-

kungen der entfernteren Atome in Betracht, während andere auch gewisse Überlappungen und eine Wechselwirkung von Elektronen, welche die C—H-Bindungen bilden, verantwortlich machen³⁾. Durch Drehung um die C—C-Einfachbindung wird der Abstand der entfernteren Atome verändert; bei geringerem Abstand (als etwa der Summe der betreffenden *van der Waals*schen Radien entspricht) machen sich abstoßende Kräfte bemerkbar⁴⁾.

Von den unendlich vielen durch eine solche Drehung theoretisch möglichen räumlichen Anordnungen, Konformationen genannt, hat jede einen bestimmten Energieein-

¹⁾ J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raum, 2. Aufl., Braunschweig 1894, S. 36.

²⁾ J. D. Kemp u. K. S. Pitzer, J. chem. Physics 4, 749 [1936] und spätere Arbeiten.

³⁾ Übersicht bei E. B. Wilson jr., Adv. chem. Physics 2, 367 [1959]; siehe u. a. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 44, 211 [1958].

⁴⁾ C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca 1953, Chapter II.

halt; den bevorzugten entsprechen Potentialminima⁵⁾. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine bestimmte Konformation vorkommt, ergibt sich aus der *Pitzerschen* Verteilungsfunktion⁶⁾. Obwohl alle Konformationsisomere gewissermaßen chemisch „reine“ Verbindungen sind, lassen sie sich meist nicht von ihren Isomeren trennen, da sich bei Raumtemperatur sehr schnell ein Gleichgewicht einstellt. Zur Verhinderung der gegenseitigen Umwandlung ist bei dieser Temperatur ein Energieunterschied von mindestens 16–20 kcal⁷⁾ erforderlich. Bei den Atropisomeren⁸⁾ handelt es sich um solche Konformationsisomere, die getrennt werden konnten. Da die Gleichgewichtslage zwischen den einzelnen Konformationen von der Temperatur abhängig ist, liegt bei jeder bestimmten Temperatur eine bestimmte „Population“ vor.

Definition

Als Konformationen bezeichnet man alle räumlichen Anordnungen von Atomen in einem Molekül, die durch Drehung um eine Einfachbindung erzeugt werden und nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können. Auch ringförmige Verbindungen können in verschiedenen Konformationen vorliegen, die ihrerseits aus partiellen Konformationen bestehen.

Leider wird diese Namengebung nicht einheitlich gehandhabt. Während im deutschen Sprachgebrauch der Name „Konstellation“⁹⁾ eingeführt wurde, hat sich im Ausland der einige Jahre früher vorgeschlagene Name „Konformation“¹⁰⁾ eingebürgert. Obwohl der Name „Konstellation“ den Vorzug einer größeren Anschaulichkeit besitzt¹¹⁾, sollte im Interesse einer einheitlichen internationalen Benennung der Name „Konformation“ verwendet werden. Der Physiker verwendet den Namen „Rotationsisomere“¹²⁾ oft zur Kennzeichnung der thermodynamisch bevorzugten Anordnungen.

Das Konzept der Konformationsanalyse wurde in einer Reihe von Pionierarbeiten^{13–16)} zur Lösung stereochemischer und physikalischer Probleme in die organische Chemie eingeführt¹⁷⁾. Unter Konformationsanalyse versteht man die Analyse der physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung in Bezug auf Geometrie und Population ihrer Konformationen¹⁸⁾.

Abbildung und Nomenklatur

Am besten läßt sich eine konformationsanalytische Diskussion am dreidimensionalen Modell ausführen. Hierzu sind wegen ihrer Anschaulichkeit offene Stabmodelle (Kugel-Stäbchen-Modelle)¹⁹⁾ meist besser geeignet als Kalotten-

modelle. Verwendet man für die Kugeln gleichmäßig elastisches Neopren²⁰⁾, so werden die auftretenden Spannungen auf alle beteiligten Valenzwinkel verteilt. Bestimmungen der interatomaren Abstände sind genauer als am Modell mit Hilfe der Vektor-Methode²¹⁾ möglich.

Bei der zweidimensionalen Darstellung im Druck und an der Wandtafel kann man zwischen perspektivischer Zeichnung und verschiedenen Projektionen wählen. Die perspektivische Zeichnung (Abb. 1) läßt alle Bindungen sehr gut erkennen, hat aber den Nachteil, daß sie nur bei sehr sorgfältigem Zeichnen²²⁾ anschaulich ist.

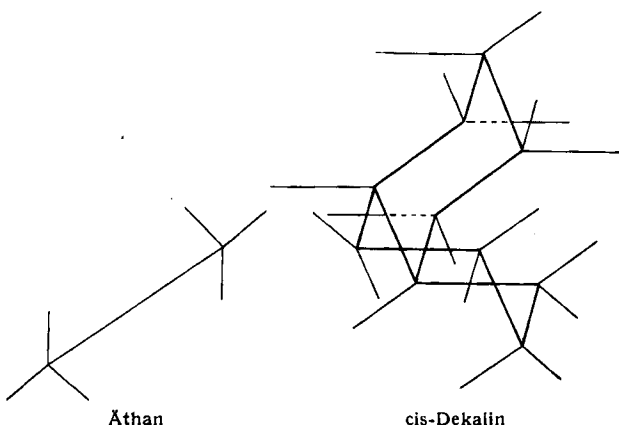


Abb. 1. Perspektivische Zeichnung für Äthan und cis-Dekalin

Bei den Projektionen ist die *Haworthsche* Darstellung für Konformationszwecke ungeeignet, da sie zwar die Konfiguration, aber nicht die Konformation des Moleküles richtig wiedergeben kann. Die *Fischersche* Projektion ist zwar für Konfigurationszwecke ausgezeichnet, kann aber die Moleküle nur in einer, nämlich der verdeckten Konformation wiedergeben. Bei der *Hermansschen*²³⁾ (Abb. 2) und

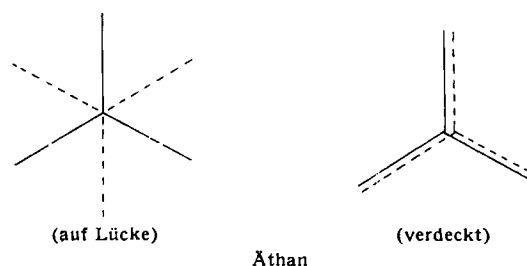


Abb. 2. Hermanssche Projektion

der *Newmanschen* Projektion²⁴⁾ (Abb. 3) können zwar nicht alle Bindungen selbst, aber die winkelgeometrischen Verhältnisse aller Bindungen erkannt werden. Für die viel gebrauchte *Newmansche* Projektion gilt folgende Konven-

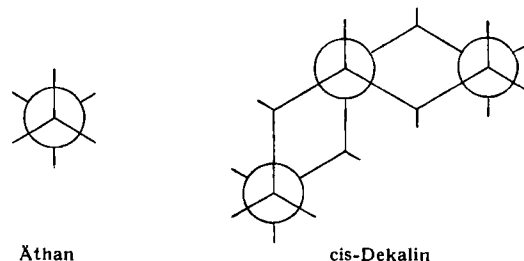


Abb. 3. Newmansche Projektion

- ⁵⁾ Übersichten: J. C. McCoubrey u. A. R. Ubbelohde, *Quart. Reviews* 5, 364 [1951]; S. Mizushima: *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New York 1954; A. Pacault u. P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 217.
- ⁶⁾ K. S. Pitzer, *Chem. Reviews* 27, 39 [1940]; vgl. F. Becker, *Z. Naturforsch.* 14a, 547 [1959].
- ⁷⁾ F. H. Westheimer u. J. E. Mayer, *J. chem. Physics* 14, 733 [1946]; K. E. Howlett, *J. chem. Soc. [London]* 1955, 1249.
- ⁸⁾ Übersicht bei K. Mislow, *Angew. Chem.* 70, 683 [1958].
- ⁹⁾ F. Ebel in K. Freudenberg: *Stereochemie*, Deuticke, Leipzig und Wien 1933, S. 825; siehe auch V. Prelog, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 420.
- ¹⁰⁾ W. N. Haworth: *The Constitution of Sugars*, Arnold, London 1929, S. 90.
- ¹¹⁾ Vgl. W. Hückel: *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, 8. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig 1955, Band 1, S. 56.
- ¹²⁾ G. Wittig: *Stereochemie*, Akad. Verlagsges., Leipzig 1930, S. 317.
- ¹³⁾ D. H. R. Barton, *Experientia* 6, 316 [1950].
- ¹⁴⁾ V. Prelog, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 420.
- ¹⁵⁾ O. Hassel u. H. Viervoll, *Acta chem. scand.* 7, 149, 929 [1947].
- ¹⁶⁾ C. W. Beckett, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2488 [1947].
- ¹⁷⁾ Zusammenfassungen: W. Klyne, *Progr. in Stereochemistry*, Bd. 1, Academic Press, New York 1954, S. 36; D. H. R. Barton u. R. C. Cookson, *Quart. Reviews* 10, 44 [1956]; W. G. Dauben u. K. S. Pitzer in *Newman: Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956, S. 1.
- ¹⁸⁾ E. L. Eliel, *J. chem. Educat.* 37, 126 [1960].
- ¹⁹⁾ Z. B. Barton-Modell, beschrieben in D. H. R. Barton, *Chem. and Ind.* 1956, 1136; Dreiding-Modell der Fa. W. Büchi, Flawil SG, Schweiz.

- ²⁰⁾ Petersen-Modell, beschrieben in *Chem. Engng. News*, Oct. 12, 1959, S. 108.
- ²¹⁾ E. J. Corey u. R. A. Snee, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2505 [1955]; vgl. R. Pauncz u. D. Ginsburg, *Tetrahedron* 9, 40 [1960].
- ²²⁾ Siehe *Nachrichten aus Chem. u. Techn.* 8, 110 [1960].
- ²³⁾ P. H. Hermans, *Z. physik. Chem.* 113, 337 [1924], dort S. 351.
- ²⁴⁾ M. S. Newman, *Record Chem. Progr. Kresge-Hooker Sci. Lib.* 13, 111 [1952]; *J. chem. Educat.* 32, 344 [1955].

tion²⁵⁾: Wenn man in Richtung der C—C-Achse blickt, wird das dem Auge entferntere C-Atom durch einen Kreis mit drei nur am Kreisäußeren gleichmäßig angebrachten radialen Bindungen dargestellt, welche die übrigen Atome aufnehmen; das dem Auge näherliegende C-Atom wird dagegen durch drei bis zum Mittelpunkt durchgezeichnete Radialen abgebildet.

Für eine Reihe von ausgezeichneten Grenzlagen (Abb. 4) sind verschiedene Namen und Bezeichnungen eingeführt

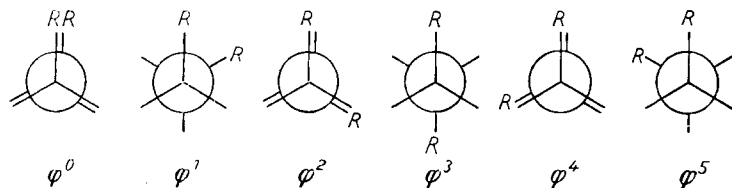


Abb. 4. Ausgezeichnete Grenzlagen bei der Rotation um die Einfachbindung

bzw. vorgeschlagen worden (Tabelle 1). Wenn wir bei der ganz verdeckten Form φ^0 beginnen und die uns abgewandten unteren Substituenten im Uhrzeigersinn jeweils um 60° um

Sym-bol	Deutsche Namen	Englische Namen	Neuer Vorschlag*)
φ^0	ekliptisch, verdeckt, planar-syn, Atom-Atom	<i>fully eclipsed</i>	\pm syn-periplanar
φ^1	windschief, syn, schief-syn	<i>gauche, skew</i>	+syn-clinal
φ^2	teilweise verdeckt, schief-anti	<i>partially eclipsed</i>	+anti-clinal
φ^3	gestaffelt, planar-anti, auf Lücke, anti, trans, Atom-Lücke	<i>fully staggered, anti</i>	\pm anti-periplanar
φ^4	teilweise verdeckt, schief-anti	<i>partially eclipsed</i>	—anti-clinal
φ^5	windschief, syn, schief-syn	<i>gauche, skew</i>	—syn-clinal

Tabelle 1

Nomenklaturübersicht für die ausgezeichneten Grenzlagen

die senkrecht auf der Projektionsebene stehende Zentralbindung drehen, dann erhalten wir die weiteren Formen φ^1 bis φ^5 . Für Nomenklaturzwecke kann der Winkel, den die zu den in der jeweiligen Nomenklatur prominentesten Substituenten führenden Valenzen bilden, im Uhrzeigersinn abgelesen und in Radianteneinheiten angegeben werden²⁶⁾. So entspricht z. B. 1,2-Dibromäthan- φ^1 der Konformation φ^1 in Abb. 4, wenn $R = \text{Br}$ ist.

Bei der Konformation von Dienen²⁷⁾ und α,β -ungesättigten Ketonen²⁸⁾ werden die Anordnungen s-cis (oder cisoid) und s-trans (oder transoid) unterschieden. Diese s-Nomenklatur (*s* = *single*) bezeichnet cis- und trans-Isomere an einer Einfachbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter. Bei 1-Acetyl-2-methylcyclohexen-1 konnte durch UV-Spektren nachgewiesen werden²⁸⁾, daß das Molekül s-cis vor s-trans bevorzugt (Abb. 5).

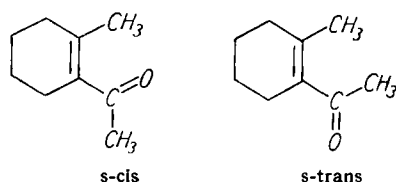


Abb. 5. Konformationsisomerie bei 1-Acetyl-2-methylcyclohexen-1

Konformationen bei kettenförmigen Verbindungen

Das einfachste Molekül, das in verschiedenen Konformationen vorliegen kann, ist das Äthan. Setzt man H-Atome für alle Substituenten in Abb. 4 ein, so erhalten wir die ausgezeichneten Grenzlagen für das Äthan-Molekül. Die drei gestaffelten und die drei ekliptischen Konformationen haben einen verschiedenen, aber untereinander gleichen Energieinhalt. Früher nahm man an, daß durch eine gegenseitige Anziehung der H-Atome zwischen den beiden CH_3 -Gruppen die ekliptische Konformation bevorzugt wird. Später wurde aber durch die Schwingungsspektren des Äthans²⁹⁾ das Vorliegen der gestaffelten Konformation bewiesen. Es muß eine Aktivierungsenergie aufgewendet werden, um die Energieschwellen zu überwinden. Für Äthan wurde bisher eine Aktivierungsenergie von etwa 2,8 kcal/Mol angenommen³⁰⁾; neue Messungen ergaben 3,04 kcal/Mol³¹⁾.

Nun soll mittels einer einfachen Konformationsbetrachtung die stabilste Konformation für n-Butan ermittelt werden; anschließend soll das Ergebnis mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen werden. Wir beschreiben n-Butan als 1,2-Dimethyläthan in der Newmanschen Projektion. Zur Vereinfachung betrachten wir nur die sechs ausgezeichneten Grenzlagen aus Abb. 4, wobei in diesem Fall R gleich CH_3 zu setzen ist. Die φ^4 - und φ^5 -Formen brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da es sich um Spiegelbilder der φ^2 - und φ^1 -Formen handelt. Ein Vergleich der sterischen Behinderung des raumerfüllenderen Substituenten R durch Wasserstoff H ergibt, daß von φ^1 und φ^3 die φ^3 -Form die energieärmste sein wird. Bei φ^0 und φ^2 kann man die vorliegenden Wechselwirkungen gegenseitig aufrechnen und erhält:

$$\varphi^0: R:R + H:H + H:H$$

$$\varphi^2: R:H + R:H + H:H$$

$$\varphi^0: R:R + H:H$$

$$\varphi^2: 2 R:H$$

Es ließ sich zeigen, daß $R:R + H:H > 2 R:H$ und damit φ^0 am energiereichsten ist. Die direkt oder indirekt geschätzten Werte sind auf $\varphi^3 = 0$ kcal/Mol bezogen und betragen $\varphi^1 = 0,5$ bis $0,8$, $\varphi^2 = 2,9$ bis $3,3$, $\varphi^0 = \text{über } 3,6$ kcal/Mol³²⁾. Der Mangel an genauen Werten für die Butan-Konformationen ist für die weitere Bearbeitung sehr hinderlich.

Die Konformationsregel für Kohlenstoffketten besagt, daß im allgemeinen die gestaffelte Konformation, in der die beiden größten Substituenten (oder die sich am stärksten abstoßenden Dipole) gegenüber angeordnet sind, am stabilsten ist. Die ekliptische Konformation wird möglichst vermieden.

Abweichungen von dieser Regel können durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Substituenten verursacht werden. So liegt das flüssige 2-Chloräthanol bevorzugt in der φ^1 -Konformation vor³³⁾, welche durch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen OH und Cl stabilisiert ist, was bei der φ^3 -Konformation nicht möglich ist (Abb. 6). Durch IR-Spektren³⁴⁾ wurde gezeigt, daß die

²⁵⁾ M. S. Newman, J. chem. Educat. 32, 344 [1955].

²⁶⁾ Bei der Korrektur nach den Vorschlägen von W. Klyne u. V. Prelog, Experientia 16, 521 [1960], hinzugefügt. Der Torsionswinkel darf eine Abweichung von 30° gegenüber den ausgezeichneten Grenzlagen haben.

²⁷⁾ A. P. Terentiev u. V. M. Potapov, Tetrahedron 1, 125 [1957].

²⁸⁾ R. S. Mulliken, Reviews mod. Physics 14, 265 [1942].

²⁹⁾ R. B. Turner u. D. M. Voitle, J. Amer. chem. Soc. 73, 1403 [1951].

³⁰⁾ L. G. Smith, J. chem. Physics 17, 139 [1949].

³¹⁾ K. S. Pitzer, Discussions Faraday Soc. 10, 66 [1951].

³²⁾ D. R. Lide, jr., J. chem. Physics 29, 1426 [1958].

³³⁾ K. S. Pitzer, Chem. Reviews 27, 39 [1940]; Discussions Faraday Soc. 10, 66 [1951]; K. Ito, J. Amer. chem. Soc. 75, 2430 [1953].

³⁴⁾ S. Mizushima, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, K. Abe u. M. Yasumi, J. chem. Physics 19, 1477 [1951].

³⁵⁾ M. Kuhn, W. Lüttke u. R. Mecke, Z. analyt. Chem. 170, 106 [1959].

Stabilisierung in diesem Fall nicht durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke geschieht, sondern vermutlich durch elektrostatische Kräfte. Dagegen wird die φ^1 -Konformation

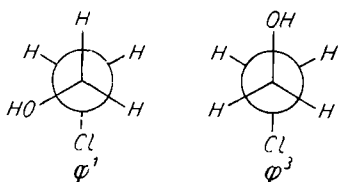


Abb. 6. Konformationen des 2-Chloräthanol

von 2-Aminoäthanol durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert. Im Fall von 1.1.2.2-Tetrabromäthan liegt das Molekül im Kristall-Zustand bevorzugt in der anti- und im flüssigen Zustand bevorzugt in der syn-Konformation vor³⁵⁾ (Abb. 7).

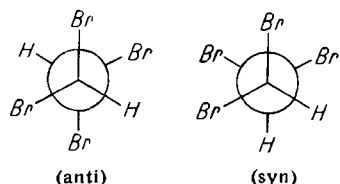


Abb. 7. Konformationen des 1.1.2.2-Tetrabromäthans

Konformationen bei ringförmigen Verbindungen

Bei den kleinen Ringen ist die räumliche Anordnung der Ringatome und der Substituenten ziemlich starr.

Beim Fünfring haben thermodynamische Berechnungen ergeben³⁶⁾, daß das unsubstituierte Cyclopentan wahrscheinlich in einer Reihe von sich ständig abwechselnden Formen vorliegt. Man kann sich unter anderem das Molekül mit vier C-Atomen in einer Ebene und dem fünften C-Atom als Buckel über oder unter der Ebene vorstellen; dabei wechselt das nur ein wenig aus der Ebene herausragende C-Atom ständig. Durch die Abweichung vom ebenen Bau können die Bindungen günstigere Konformationen einnehmen, wodurch die „Pitzer-Spannung“ gesenkt wird. Zum Unterschied von der „Baeyer-Spannung“, welche durch Deformation des Tetraederwinkels erzeugt wird, tritt die „Pitzer-Spannung“ auf, wenn Moleküle zwecks Erhaltung der Bindungswinkel und der Atomabstände die ungünstigeren Konformationen einnehmen müssen. Die „Pitzer-Spannung“ ist also diejenige Energieerhöhung, die das Molekül durch den Zwang erhält, energetisch ungünstigere nicht-gestaffelte Konformationen auszubilden.

Für substituierte Cyclopentane wird eine Beteiligung der Halbsessel-Form (3 C-Atome in einer Ebene) und der Briefumschlag-Form (4 C-Atome in einer Ebene) diskutiert³⁷⁾.

Beim Sechsring ist die Beweglichkeit schon so groß, daß mehrere stabile Formen auftreten können. Schon seit

70 Jahren ist bekannt, daß es beim gesättigten Sechsring zwei Formen ohne Baeyer-Spannung, nämlich die Sessel- und die Wannenform³⁸⁾, gibt. Die Sesselform entspricht im Aufbau dem Diamantgitter und ist recht starr. Beide Formen unterscheiden sich aber durch verschiedene Pitzer-Spannung. Nimmt man als Kriterium für die Beschreibbarkeit (englisch: *depictability*) die Lage von mindestens vier Atomen in einer Ebene an, so ergeben sich beim Sechsring sechs beschreibbare Formen (Abb. 8)³⁹⁾. Diese und alle nicht beschreibbaren flexiblen Formen

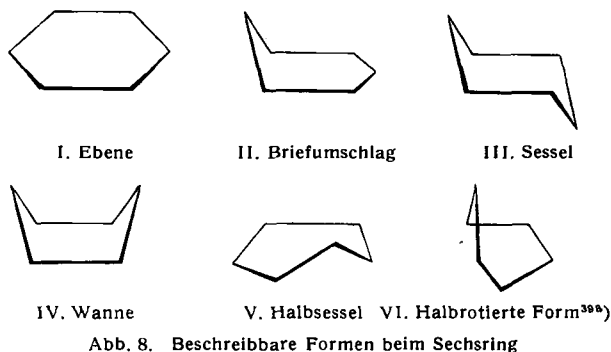


Abb. 8. Beschreibbare Formen beim Sechsring

stehen untereinander in einem Gleichgewicht; die gegenseitige Umwandlung ist über Wege mit verschiedenem Energiebedarf möglich (Abb. 9)⁴⁰⁾. Es ist allgemein bekannt, daß man einen Sessel über eine Wanne als Zwischenform umklappen kann. Abb. 9 zeigt, welche Formen beim Verändern der stabilsten, der Sesselform, durchlaufen werden können. Am auffälligsten ist die bisher wenig beachtete Tatsache, daß man die Sesselform auch auf dem Weg über die halbrotierte Form (III \rightarrow V \rightarrow VI \rightarrow V \rightarrow III), und zwar mit geringerem Energieaufwand als über die Wannenform (III \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow II \rightarrow III) umklappen kann. Abb. 9 zeigt auch, daß die halbrotierte Form energetisch stabiler als die Wannenform ist. Eine Beteiligung der halbrotierten

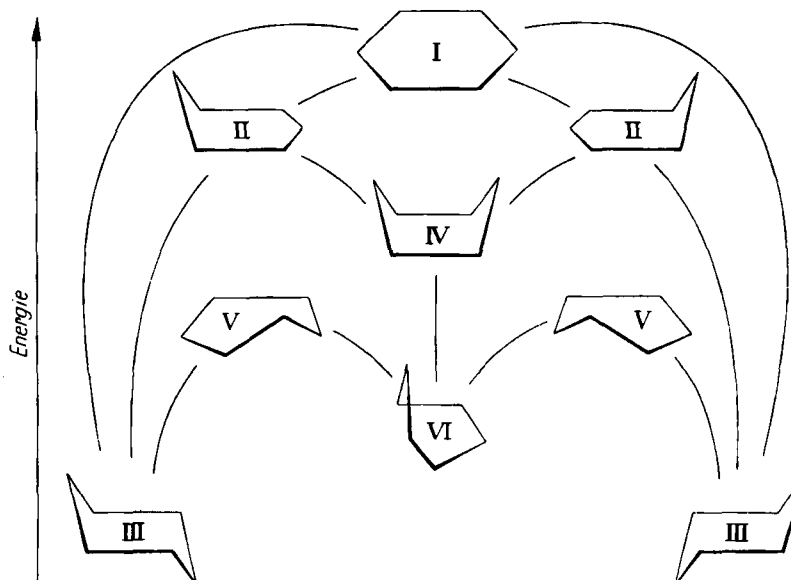


Abb. 9. Energiediagramm der Sechsringformen

³⁵⁾ R. E. Kagarise, J. chem. Physics 23, 207 [1955]; K. Krebs u. J. Lamb, Proc. Roy. Soc. [London] A 244, 558 [1958].

³⁶⁾ Siehe z. B. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2483 [1947]; K. S. Pitzer u. W. E. Donath, ebenda 81, 3213 [1959].

³⁷⁾ F. V. Brutcher, jr., T. Roberts, S. J. Barr u. N. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 81, 4915 [1959].

³⁸⁾ H. Sachse, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1363 [1890]; Z. physik. Chem. 10, 203 [1892]; E. Mohr, J. prakt. Chem. [2], 98, 315 [1918].

³⁹⁾ R. E. Reeves, Annu. Review Biochem. 27, 15 [1958].

^{39a)} Anmerkung bei der Korrektur: Für diese Form (englisch auch *stretched* oder *ikewed*) wurde neuerdings der treffendere Ausdruck *Twistform* von W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreger u. W. N. Hubbard, J. Amer. chem. Soc. 83, 606 [1961], vorgeschlagen.

⁴⁰⁾ R. E. Reeves, priv. Mitteilung.

und der flexiblen Formen muß bei allen Diskussionen über Konformationen von substituierten Cyclohexanen berücksichtigt werden⁴¹⁾.

Den Energieunterschied zwischen Sessel- und Wannenform des Cyclohexans kann man nach folgenden Methoden abschätzen: Bei der Wannenform sind zwei C—C-Bindungen um 60° verdreht. Verwendet man den für Äthan ermittelten Wert der Energieschwelle von etwa 3 kcal/Mol, so wäre der Energieunterschied zwischen Sessel- und Wannenform doppelt so groß wie die Energiebarriere im Äthan, also rund 6 kcal/Mol⁴²⁾. Die beiden Lactone der Abb. 10 unterscheiden sich nur durch Sessel- bzw. Wannenform im Zentralring; aus dem Unterschied der Verbrennungs- und Sublimationswärme wurde ein Enthalpie-Unterschied von $5,3 \pm 0,3$ kcal/Mol (bei 25°C in der Dampfphase)⁴³⁾ errechnet.

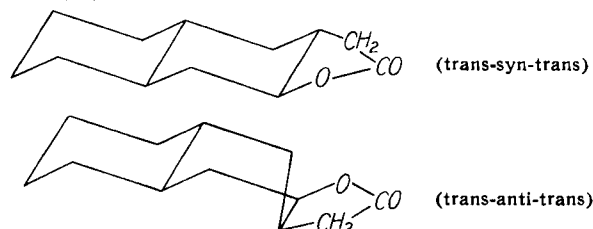


Abb. 10. Sessel- und Wannenform in starren Ringsystemen

Eine andere Methode betrachtet Cyclohexan als aus sechs n-Butan-Strukturen bestehend⁴⁴⁾; hierbei wird jede Bindung als Zentralbindung des n-Butans betrachtet. Diese einfache Berechnung bringt auffallenderweise recht gute Ergebnisse, da sich verschiedene Wechselwirkungen gegenseitig aufheben. Die berechneten Werte hängen natürlich von den noch nicht genügend genau bestimmten Werten für die Potentialschwellen der Butan-Konformationen ab.

Die Energieunterschiede können auch aus den Wechselwirkungsenergien aller sich sterisch beeinflussenden Atompaare berechnet werden⁴⁵⁾. Die Hauptschwierigkeit besteht wiederum in der Wahl der zutreffenden Parameter. Alle Berechnungen kranken an dem Mangel an genauen Werten für die van der Waals'schen Potentialkurven (Energie in Abhängigkeit vom Abstand bei entfernten Atomen). Die gefundenen Energiewerte schwanken sogar bis zum Vierfachen.

Bei der unter den meisten Bedingungen bevorzugten Sesselform des Cyclohexans liegen drei partielle Konformationen des Typs ϕ^1 und drei des Typs ϕ^3 vor. Die beiden von jedem C-Atom ausgehenden C—H-Bindungen haben eine verschiedene Orientierung (Abb. 11). Die zur Symme-

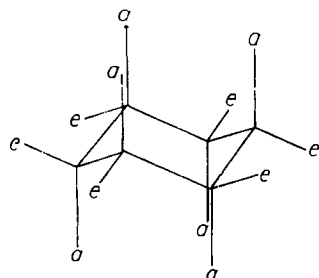


Abb. 11
Sesselform des Cyclohexans
mit axial und äquatorial
orientierten Bindungen

trieachse des Cyclohexan-Ringes parallelen C—H-Bindungen sind axial⁴⁶⁾ (abgekürzt a oder ax)⁴⁷⁾, die fast in der Ebene liegenden C—H-Bindungen äquatorial⁴⁶⁾ (abgekürzt e oder eq)⁴⁷⁾ (vom Englischen) orientiert (a- oder e-Orientierung). Nur am Modell läßt sich erkennen, daß jeder äquatorial orientierte Substituent etwa den gleichen Abstand (vergleichsweise für C—C = 2,9 Å) zu den zwei äquatorial und den zwei axial orientierten Substituenten an den benachbarten C-Atomen hat (1.2-Wechselwirkung). Jeder axial orientierte Substituent hat diesen Abstand nur zu den zwei äquatorial orientierten Substituenten an den benachbarten C-Atomen (1.2-Wechselwirkung), aber einen geringeren Abstand (vergleichsweise für C—C = 2,5 Å) zu den zwei anderen axial orientierten Substituenten auf der gleichen Ringseite (1.3-Wechselwirkung). Bei den meisten Substituenten sind die diaxialen 1.3-Wechselwirkungen größer als die 1.2-Wechselwirkungen und verursachen dadurch einen höheren Energieinhalt der Konformation mit axial orientierten Substituenten.

Die sich aus der nichtebenen Form des Cyclohexans ergebenden Isomeren sind eingehend diskutiert worden⁴⁸⁾. Besonders anschaulich ist der Erfolg der Konformationsanalyse bei der Klärung der konfigurationsfalschen Zuordnung der 1.3-disubstituierten Cyclohexane nach der Auwers-Skita-Regel⁴⁹⁾ gewesen. Diese Regel besagt, daß das Isomere mit dem niedrigeren Siedepunkt, der kleineren Dichte und dem niedrigeren Brechungsindex die trans-Konfiguration einnimmt. Es wurde aber gezeigt⁵⁰⁾, daß das stabilere Isomere der 1.3-disubstituierten Cyclohexane die cis-Konfiguration hat. In jedem Fall hat das stabilere Isomere eine diäquatoriale Orientierung der beiden Substituenten. Diese entspricht bei den 1.2- und 1.4-disubstituierten Cyclohexanen der trans-Konfiguration, bei den 1.3-disubstituierten Cyclohexanen aber der cis-Konfiguration.

Im allgemeinen findet man bei Cyclohexan und seinen Substitutionsprodukten als bevorzugte Form die Sesselform und bei dieser die äquatoriale Orientierung für den

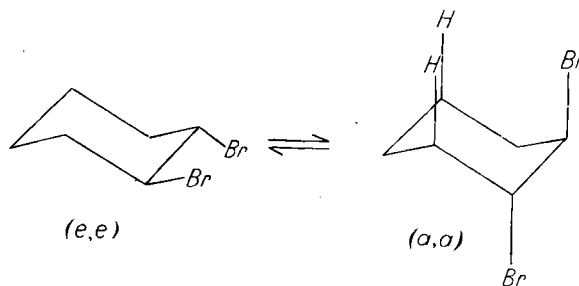


Abb. 12. Konformationsanalyse von trans-1.2-Dibromcyclohexan

größeren Substituenten, natürlich wiederum von einigen Fällen abgesehen, in denen Dipolabstoßung oder -anziehung, besonders große Raumerfüllung von Substituenten oder Wasserstoffbrücken ihren Einfluß ausüben. Während bei Bromcyclohexan das Bromatom vorwiegend äquatorial orientiert ist, verursacht der elektrostatische Effekt von zwei Brom-Dipolen (Abstoßung der negativen Ladungen) eine größere Bevorzugung der diaxialen Orientierung beim trans-1.2-Dibromcyclohexan (Abb. 12), so daß die

⁴¹⁾ Vgl. P. Hazebroek u. L. J. Oosterhoff, Diskuss. Faraday Soc. 10, 87 [1951]; C. Sandric u. G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France 1958, 1524; W. Hückel u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142 [1959].

⁴²⁾ K. S. Pitzer, Science [New York] 101, 672 [1945]; C. W. Beckett, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 977, 2488 [1947].

⁴³⁾ W. S. Johnson, J. L. Margrave, V. J. Bauer, M. A. Frisch, L. H. Dreger u. W. N. Hubbard, J. Amer. chem. Soc. 82, 1255 [1960].

⁴⁴⁾ R. B. Turner, J. Amer. chem. Soc. 74, 2118 [1952].

⁴⁵⁾ D. H. R. Barton, J. chem. Soc. [London] 1948, 340; K. E. Howlett, ebenda 1957, 4353.

⁴⁶⁾ Statt axial früher auch polar genannt; siehe D. H. R. Barton, O. Hassel, K. S. Pitzer u. V. Prelog, Science [Washington] 119, 49 [1954].

⁴⁷⁾ Proc. chem. Soc. 1959, 4.

⁴⁸⁾ O. Hassel, Quart. Reviews 7, 221 [1953]; H. D. Orloff, Chem. Reviews 54, 347 [1954].

⁴⁹⁾ K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 420, 91 [1920]; A. Skita, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1792 [1920].

⁵⁰⁾ H. L. Goering u. C. Serres, jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 5908 [1952]; D. S. Noyce u. D. B. Denney, ebenda 74, 5912 [1952]; G. A. Haggis u. L. N. Owen, J. chem. Soc. [London] 1953, 408.

a,a- und e,e-orientierten Isomeren in etwa gleichen Anteilen vorliegen⁵¹⁾. Die a,a-Anordnung der Substituenten des cis-1.3-Cyclohexandiols (Abb. 13) überwiegt sogar im Gleichgewicht wegen der nur in dieser Form möglichen Bildung einer Wasserstoffbrücke, wie durch IR-Spektren bewiesen wurde⁵²⁾.

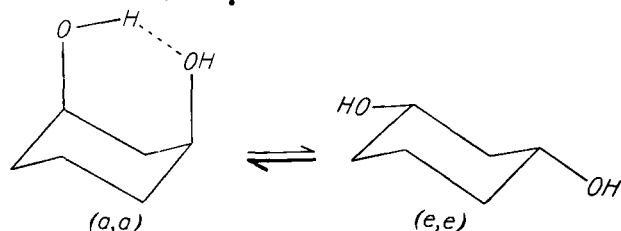


Abb. 13. Konformationsanalyse von cis-1.3-Cyclohexandiol

Bei den Cyclohexenen ist die Halbsesselform (Abb. 14) im allgemeinen bevorzugt⁵³⁾. Während die Substituenten an der C₅-C₆-Bindung wie bei der Sesselform des Cyclo-

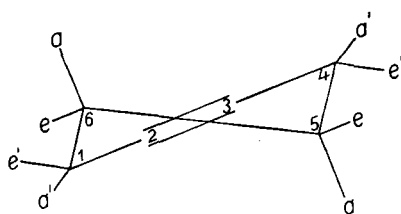


Abb. 14. Halbsesselform des Cyclohexens

hexans orientiert sind, sind die Substituenten an den C₁-C₆ und C₄-C₅-Bindungen quasi-axial (a') bzw. quasi-äquatorial (e') orientiert.

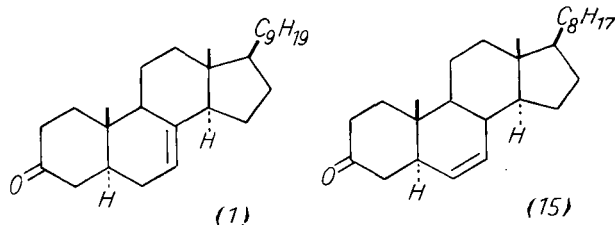
Bei den mittleren Ringen⁵⁴⁾ haben röntgenographische Untersuchungen⁵⁵⁾ zu einem tieferen Verständnis für die Ursachen der nicht klassischen Spannungen geführt. Danach liefert die *Pitzer-Spannung* nur bei acht- und teilweise auch bei neungliedrigen Ringen den Hauptbeitrag. Der stark gespannte zehngliedrige Ring ist dagegen aus lauter gestaffelten partiellen Konformationen aufgebaut. Seine Spannung muß daher fast ausschließlich auf Valenzwinkel-Deformationen und transannulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden⁵⁶⁾.

Bei mehrkernigen Systemen sind die Dekaline wegen ihrer Bedeutung für Steroide und Triterpene sehr gut erforscht worden. Die beiden Dekaline können als 1.2-disubstituierte Cyclohexane aufgefaßt werden. So hat trans-Dekalin zwei äquatorial orientierte Ringverknüpfungen und entsprechend zwei angulare H-Atome in axialer Stellung. Diese Anordnung hat eine erhebliche Starrheit des Moleküls zur Folge. Da keine vollständige Umwandlung der äquatorial orientierten in axial orientierte Bindungen und umgekehrt wie beim Cyclohexan mehr möglich ist, haben kondensierte Verbindungen mit trans-Dekalin-Konfiguration wie Steroide eine „eingefrorene“ Molekülanordnung und eignen sich besonders zu Konformationsuntersuchungen. Bei cis-Dekalin, das auch aus zwei Sesseln (Hängematten-Form, siehe Abb. 1) und nicht, wie ursprünglich angenommen, aus zwei Wannen zusammengesetzt ist⁵⁸⁾,

liegt diese Starrheit nicht mehr vor. In diesem Fall muß mit der Beteiligung von flexiblen Formen gerechnet werden⁵⁷⁾. Für die berechneten Energiewerte⁵⁸⁾ gilt die gleiche Einschränkung wie bei den einfachen Ringverbindungen.

Ein Ersatz von C-Atomen durch die Heteroatome N und O verursacht nur kleine Veränderungen des Atomabstandes und des Bindungswinkels. Dementsprechend sind analoge Konformationsanalysen möglich⁵⁹⁾.

Es ist allgemein bekannt, daß eine gesättigte Kohlenstoffkette gewisse Effekte, wie den induktiven Effekt und die Hyperkonjugation, über einige Kettenglieder weiterleiten kann. Es gibt aber auch einen Effekt (*conformational transmission*)⁶⁰⁾, bei dem ein meist ungesättigter Substituent eine örtliche Verzerrung hervorruft, die dann durch leichtes Nachgeben der Valenzwinkel und Änderung der atomaren Koordinaten in einem gesättigten Molekül über eine größere Entfernung weitergeleitet wird. Zum Beispiel ergeben kinetische Messungen der Kondensation von Benzaldehyd mit olefinischen Steroidketonen, die sich nur durch die Verschiebung einer olefinischen Doppelbindung um ein C-Atom unterscheiden (Abb. 15), ein Verhältnis der



Ergost-7-enon Cholest-6-enon
Abb. 15. Conformational transmission bei Steroidketonen

Reaktionsgeschwindigkeiten von 1:15⁶¹⁾; es wurde ausdrücklich bestätigt, daß Änderungen in der Seitenkette keinen Einfluß auf die Kondensationsgeschwindigkeiten haben.

Untersuchungsmethoden für Konformationsisomere

Wegen der besonderen Schwierigkeiten, eine eindeutige Aussage über die vorliegenden Konformationen einer Verbindung zu machen, ist es meist notwendig, mehrere Methoden zur Untersuchung heranzuziehen. Wie man den Energieunterschied zwischen Konformationsisomeren halb empirisch abschätzen kann, wurde weiter oben schon erläutert. Bei den physikalischen Methoden muß beachtet werden, ob die Moleküle unter den betreffenden Versuchsbedingungen dem *Franck-Condon-Prinzip* gehorchen; dieses Prinzip besagt, daß die atomare Anordnung des Grundzustandes mit dem des angeregten Zustandes übereinstimmt.

Chemische Methoden umfassen sowohl kinetische und Gleichgewichtsmessungen als auch die Auswertung der Spezifität einer Reaktion. Die erreichbare Genauigkeit hängt außer von den Meßfehlern auch von dem Ausmaß der vereinfachenden Annahmen ab.

1. Röntgenstrukturanalyse

Bei festen Verbindungen können die Konformationen durch intermolekulare Kräfte beeinflusst werden. Trotz dieses gewichtigen Einwandes stimmen die Ergebnisse der

⁵¹⁾ O. Hassel u. O. Bastiansen, *Tidskr. Kjem. Bergvesen Met.* 8, 96 [1946]; K. Kozima, K. Sakashita u. S. Maeda, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1965 [1954]; M. Larnaudie, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 236, 909 [1953].

⁵²⁾ L. P. Kuhn, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2492 [1952]; vgl. A. R. H. Cole u. P. R. Jeffries, *J. chem. Soc. [London]* 1956, 4391.

⁵³⁾ D. H. R. Barton, R. C. Cookson, W. Klyne u. C. W. Shoppee, *Chem. and Ind.* 1954, 21.

⁵⁴⁾ Übersichten bei V. Prelog, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 420; R. Huisgen, *Angew. Chem.* 69, 341 [1957].

⁵⁵⁾ J. D. Dunitz u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 72, 896 [1960].

⁵⁶⁾ O. Hassel, *Tidskr. Kjem. Bergvesen Met.* 3, 91 [1943].

⁵⁷⁾ W. Hückel u. Y. Riad, *Liebigs Ann. Chem.* 637, 33 [1960].

⁵⁸⁾ Übersicht bei N. L. Allinger u. J. L. Coke, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4080 [1959].

⁵⁹⁾ D. H. R. Barton u. R. C. Cookson, *Quart. Reviews* 10, 44 [1956], dort S. 73.

⁶⁰⁾ D. H. R. Barton, *Experientia*, Suppl. II, 1955, S. 121; D. H. R. Barton, u. A. J. Head, *J. chem. Soc. [London]* 1956, 932; D. H. R. Barton, A. J. Head u. P. J. May, *ebenda* 1957, 935.

⁶¹⁾ D. H. R. Barton, F. McCapra, P. J. May u. F. Thudium, *J. chem. Soc. [London]* 1960, 1297.

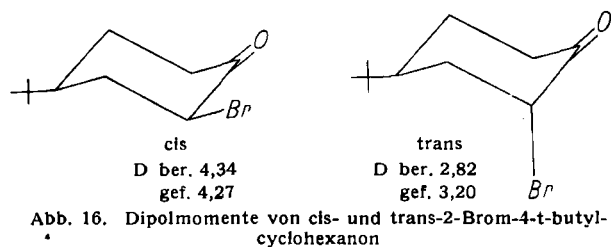
Röntgenstrukturanalyse oft mit denen der übrigen Methoden überein⁶²). Besonders interessant sind die Analysen von mittleren Ringen⁶³), von Cellulose⁶⁴), Rohrzucker⁶⁵) sowie von Steroid- und Triterpenoid-Gerüsten⁶⁶).

2. Elektronenbeugung

In der Gasphase oder in Lösung sind die Moleküle frei von intermolekularen Wechselwirkungen. Aus den Elektroneninterferenzen können dann die Atomabstände mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. So wurde einer der Beweise für die Doppelsesselform des cis-Dekalins⁶⁷) durch Elektronenbeugung erbracht. Durch diese Methode konnte auch gezeigt werden, daß in gasförmigem trans-1,4-Dichlor-cyclohexan die Isomeren mit diaxialer und diäquatorialer Orientierung in fast gleichen Anteilen vorliegen⁶⁸).

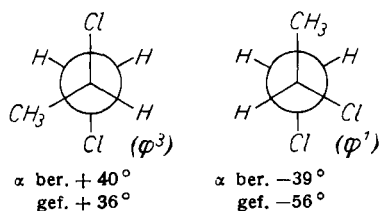
3. Dipolmomente

Die Bestimmung der elektrischen Momente aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante gibt Aufschluß über die Beteiligung von einem oder mehreren Konformationsisomeren⁶⁹). Am Beispiel von cis- und trans-2-Brom-4-*t*-butylcyclohexanon (Abb. 16) soll die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten⁷⁰) und den in Benzol bei 25 °C gemessenen⁷¹) Werten illustriert werden.



4. Optische Drehung

Aus der Änderung des optischen Drehvermögens mit der Temperatur kann der Unterschied an freier Energie zwischen den Konformationen einer Verbindung bestimmt werden. Die von Born⁷²) entwickelte und später von Kirkwood⁷³) erweiterte Oszillatortheorie kann zur Berechnung der absoluten Konfiguration herangezogen werden. Am Beispiel des optisch aktiven D(+)-1,2-Dichlorpropans mit den bevorzugten φ^3 - und φ^1 -Konformationen (Abb. 17) soll



⁶²) O. Hassel, Research [London] 3, 504 [1950].

⁶³) Z. B. J. D. Dunitz u. H. M. M. Shearer, Helv. chim. Acta 43, 18 [1960].

⁶⁴) W. T. Astbury u. M. M. Davies, Nature [London] 154, 84 [1944].

⁶⁵) C. A. Beevers u. W. Cochran, Nature [London] 157, 872 [1946].

⁶⁶) C. H. Carlisle u. D. Crowfoot-Hodgkin, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 184, 64 [1945]; R. G. Curtis, J. Friedrichs u. A. Mathiesons, Nature [London] 170, 321 [1952]; A. M. Abd El Rehim u. C. H. Carlisle, Chem. and Ind. 1954, 279.

⁶⁷) O. Bastiansen u. O. Hassel, Nature [London] 157, 765 [1946].

⁶⁸) V. A. Atkinson u. O. Hassel, Acta chem. scand. 13, 1737 [1959].

⁶⁹) Übersicht: C. P. Smyth: Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955.

⁷⁰) J. Allinger u. N. L. Allinger, Tetrahedron 2, 64 [1958]; vgl. W. D. Kumler u. A. C. Huttrich, J. org. Chemistry 73, 3369 [1956].

⁷¹) N. L. Allinger, J. Allinger u. N. A. Le Bel, J. Amer. chem. Soc. 82, 2926 [1960].

⁷²) M. Born u. P. Jordan: Elementare Quantenmechanik, Springer, Berlin 1933, S. 250.

⁷³) J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 5, 479 [1937]; vgl. auch W. Kuhn, Z. Elektrochem. 56, 506 [1952].

die gute Übereinstimmung der berechneten⁷⁴) mit den aus der Temperaturabhängigkeit bestimmten⁷⁵) Werten gezeigt werden. Unter der Annahme, daß die Anteile der einzelnen Konformationen an der optischen Drehung additiv sind, wurden in Verbindung mit einer einfachen Konformationsanalyse kürzlich empirische Regeln⁷⁶) aufgestellt.

Die Abhängigkeit des Drehungsvermögens optisch aktiver Stoffe von der Wellenlänge (Rotationsdispersion) wurde seit der Verwendung von modernen Spektropolarimetern in steigendem Maß zur Aufklärung von stereochemischen Problemen angewendet⁷⁷). Die charakteristische Form der Rotationsdispersionskurve von Ketonen, und insbesondere das Zeichen des Cotton-Effektes⁷⁸), wird hauptsächlich durch die Konformation, insbesondere die räumliche Anordnung in der Umgebung der Carbonylgruppe, bestimmt. Am Beispiel von 2-Chlor-5-methylcyclohexanon⁷⁹) konnte der große Nutzen der Rotationsdispersion gezeigt werden (Abb. 18). Das Spektrum in Oktan

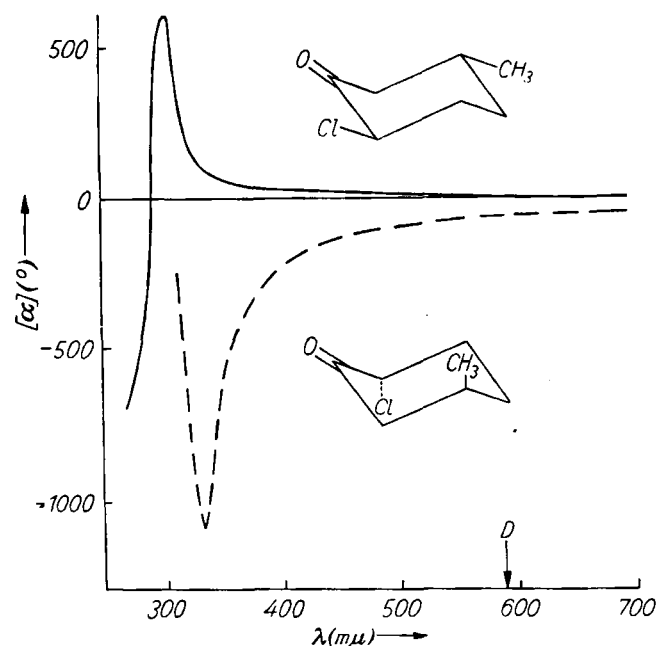


Abb. 18. Rotationsdispersionskurven von trans-2-Chlor-5-methylcyclohexanon in verschiedenen Lösungsmitteln (nach C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion, S. 125. McGraw Hill Book Comp.). — = Methanol; --- = Oktan

zeigte einen negativen Cotton-Effekt, der in Verbindung mit den UV- und IR-Spektren das trans-Isomere mit axial orientiertem Chlor bewies. Wird die Aufnahme jedoch in dem polaren Lösungsmittel Methanol gemacht, ändert sich das Zeichen des Cotton-Effektes, was dem trans-Isomeren mit äquatorial orientiertem Chlor entspricht.

Quantitative Messungen können zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten zwischen verschiedenen Konformationsisomeren herangezogen werden. Bei trans-2-Brom-5-methylcyclohexanon⁸⁰) wurde der gefundene Anteil des Isomeren mit axial orientiertem Brom mit den Werten aus anderen Methoden verglichen; die gut überein-

⁷⁴) W. W. Wood, W. Fickett u. J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 20, 561 [1952].

⁷⁵) W. W. Wood u. V. Schomaker, J. chem. Physics 20, 555 [1952].

⁷⁶) J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 81, 5475, 5483, 5493 [1959]; vgl. D. H. Whiffen, Chem. and Ind. 1956, 964.

⁷⁷) Übersicht bei C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion: Application to Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1960.

⁷⁸) A. Cotton, Ann. Chimie Physique 8, 347 [1896].

⁷⁹) C. Djerassi u. L. E. Geller, Tetrahedron 3, 319 [1958]; C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion (wie oben), S. 125.

⁸⁰) N. L. Allinger, J. Allinger, L. E. Geller u. C. Djerassi, J. org. Chemistry 25, 6 [1960].

stimmenden Werte betragen (in %, gemessen in Heptan): Rotationsdispersion 44, Dipolmoment 45, Infrarot 39, Ultraviolett 37, Energiekalkulation 36.

5. Thermodynamische Kalkulationen

Die thermodynamischen Eigenschaften ergeben sich aus der Summe aller Molekülbewegungen, die wiederum von der betreffenden Konformation abhängen. Man vergleicht die Entropiewerte, die aus thermodynamischen Messungen (Wärmekapazität) stammen, mit den aus spektroskopischen Daten und bekannten interatomaren Abständen berechneten Werten. Daraus ergab sich zum Beispiel für Cyclohexan die Symmetrienummer 6, d. h. das fast vollständige Vorliegen in der Sesselform bei Raumtemperatur⁸¹); bei steigender Temperatur nimmt der Gehalt an flexiblen Formen jedoch zu⁸²).

6. Kalorische Messungen

Durch experimentelle Bestimmung der Verbrennungswärmen kann von isolierbaren Isomeren das energetisch bevorzugte bestimmt werden. So wurde bei trans-2-Alkylcyclohexanolen (e,e-Orientierung) eine geringere Verbrennungswärme als bei den entsprechenden cis-Isomeren (e,a-Orientierung) gefunden⁸³). Bei ungesättigten Verbindungen kann die Bestimmung der Hydrierungswärme Aufschlüsse über die Konformationsverhältnisse geben. So wurde die Isomerisierungswärme zwischen Cholest-3-en und Cholest-2-en durch den Unterschied ihrer Hydrierungswärmen bestimmt; dabei ergab sich der für diese feinen Unterschiede erstaunlich hohe Wert von $-2,1 \text{ kcal/Mol}^{84}$).

7. Mikrowellenspektren

Die MW-Spektren beruhen auf der Anregung der „äußeren“ Rotation der gesamten Molekel. Durch Wechselwirkung zwischen „innerer“ und „äußerer“ Rotation kommt es zu einer Aufspaltung der einzelnen Linien. Aus diesen kann die Höhe des Potentialberges zwischen den Konformationen berechnet werden. Da die Genauigkeit dieser Methode sehr beträchtlich ist, ist sie für die Konformationsanalyse⁸⁵) sehr wichtig. So wurde für die Potentialschwelle bei der Rotation der CH_2Cl -Gruppe im Äthylchlorid ein Wert von $3,560 \pm 0,012 \text{ kcal/Mol}^{86}$) gefunden.

8. Infrarotspektren

Da die Bewegungen innerhalb eines Moleküls sehr komplex sind, ist man hauptsächlich auf die empirische Auswertung der Rotations-Schwingungsspektren angewiesen. Die Frequenzunterschiede von Konformationsisomeren sind zum Teil sehr beachtlich⁸⁷). Bei der Untersuchung der einfachen α -Halogen-cyclohexanone⁸⁸) zeigte sich, daß die Lage des Halogenatoms am Ring nicht nur sterisch, sondern auch elektrostatisch (Dipol-Abstoßung) beeinflußt wird. Der für 2-Brom-cyclohexanon gemessene Wert von 1716 cm^{-1} (Schulter bei 1730 cm^{-1}) zeigt an, daß in der in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugten Molekülanordnung das Brom axial orientiert ist und daß also in diesem Fall die elektrostatischen Kräfte stärker als die sterischen sind. Dieses Beispiel mahnt zur Vorsicht, die elektronischen Effekte nicht zu unterschätzen.

Diese Methode wurde auch zur direkten Bestimmung⁸⁹) von Konformationsgleichgewichts-Konstanten verwendet. Bei Untersuchungen über die konformative Einheitlichkeit von alicyclischen Alkoholen ergab sich⁹⁰), daß monoalkylierte Cyclohexanole einheitlich sind, während die meisten mehrfach alkylierten Cyclohexanole, die cis-Dekalole und überraschenderweise sogar die trans-Dekalole uneinheitlich sein sollen.

Um über die Konformationen der mittleren Ringe und ihre Symmetrie eine Aussage machen zu können, wurden neben Flüssigkeits- auch Festkörperspektren bei tiefen Temperaturen von Verbindungen aufgenommen, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen⁹¹).

9. Raman-Spektren

Der Raman-Effekt wird in Verbindung mit den Infrarotspektren oder allein gern zur Konformationsaufklärung verwendet. Ist die Zahl der Ramanlinien einer Verbindung im gasförmigen oder flüssigen Zustand größer als im festen Zustand, so kann man die überzähligen Linien einer anderen Konformation zuordnen⁹²). Eine solche Untersuchung wurde z. B. für trans-1,4-Dihalogen-cyclohexane⁹³) ausgeführt.

10. Ultravioletspektren

Bei dieser Methode kann man intermolekulare Wechselwirkungen durch Arbeiten im Gaszustand oder in verdünnter Lösung gut vermeiden. Es kann auch als ein glücklicher Umstand bezeichnet werden, daß sich IR- und UV-Spektren oft in der Weise ergänzen, daß der Frequenzunterschied von Konformationsisomeren im UV in umgekehrter Richtung wie im IR ausfällt. Dadurch werden die Aussagen der einen Methode durch die andere bestärkt. So wurden für die α -Brom-cyclohexanone folgende Werte⁹⁴) gemessen: unsubstituiertes Keton $280 \text{ m}\mu$, äquatoriales α -Bromketon $275 \text{ m}\mu$, aber axiales α -Bromketon $308 \text{ m}\mu$. Eine ähnliche Verschiebung wurde bei α -Hydroxy- und α -Acetoxy-Ketonen⁹⁵) festgestellt.

11. Kernmagnetische Resonanz-Spektren

Die kernmagnetische Resonanz (abgekürzt KMR) beruht auf der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Atomkerne mit einem äußeren Magnetfeld. Das erhaltene Spektrogramm dient nicht nur als „Fingerabdruck“ der Verbindung, sondern vermittelt Kenntnisse über das Molekül, die mit anderen Methoden nicht so leicht zu erhalten sind. Erstens ist es günstig, daß das Hauptisotop der organischen Chemie, nämlich ^{12}C , kein KMR-Signal gibt und damit zur großen Vereinfachung der Spektren beiträgt. Die Signale von ^1H und ^{19}F werden am besten aufgenommen. Zweitens wird das Molekül in dem durchschnittlichen Zustand registriert, der sich über die relativ lange Zeitdauer erstreckt, die für Übergänge der Kerne von einem magnetischen Quantenzustand in einen anderen benötigt werden. Der Übergangszustand für die Erregung eines Kernes zu einem energiereicheren magnetischen Zustand ist recht lang im Vergleich mit Drehungen um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung. Das Franck-Condon-Prinzip gilt demnach hier nicht.

⁸¹) J. G. Aston, S. C. Schumann, H. L. Fink u. P. M. Doty, J. Amer. chem. Soc. 63, 2029 [1941]; C. W. Beckett, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, ebenda 69, 2488 [1947].

⁸²) P. Hazebroek u. L. J. Oosterhoff, Disc. Faraday Soc. 10, 87 [1951].

⁸³) A. Skita u. W. Faust, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2878 [1931].

⁸⁴) R. B. Turner, W. R. Meador u. R. E. Winkler, J. Amer. chem. Soc. 79, 4122 [1957].

⁸⁵) E. B. Wilson, jr., Proc. Nat. Acad. Sci. USA 43, 816 [1957].

⁸⁶) D. R. Lide, jr., J. chem. Physics 30, 37 [1959].

⁸⁷) Übersicht bei E. A. Braude u. E. S. Wright in Klyne: Progress of Stereochemistry, Vol. 1, Butterworths, London 1954, S. 164; M. Hanack, Forsch. u. Fortschr. 34, 259 [1960].

⁸⁸) E. J. Corey, J. Amer. chem. Soc. 75, 2301 [1953]; Experientia 9, 329 [1953].

⁸⁹) R. A. Pickering u. C. C. Price, J. Amer. chem. Soc. 80, 4931 [1958]; G. Chiurdoglu, L. Kleiner, W. Masschelein u. J. Reisse, Bull. Soc. Chim. Belg. 69, 143 [1960].

⁹⁰) W. Hüchel u. Y. Riad, Liebigs Ann. Chem., 637, 33 [1960].

⁹¹) E. Billeter u. H. H. Günthard, Helv. chim. Acta 41, 686 [1958] und frühere Arbeiten.

⁹²) S. Mizushima: Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press, New York 1954.

⁹³) K. Kozima u. T. Yoshino, J. Amer. chem. Soc. 75, 166 [1953].

⁹⁴) R. C. Cookson, J. chem. Soc. [London] 1954, 282.

⁹⁵) R. C. Cookson u. S. H. Dandegaonker, J. chem. Soc. [London] 1955, 352.

Die wichtige Frage, ob die Konformationsisomeren einer Verbindung in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht stehen oder ob nur eine Konformation vorliegt, wurde für 1.1-Difluor-1.2-dibrom-2.2-dichloräthan an Hand von ^{19}F -Spektren⁹⁶⁾, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, entschieden. Das Spektrum zeigt nämlich bei 0 °C nur eine einzige Bande. Betrachtet man die drei möglichen gestaffelten Konformationen a, b und c der Abb. 19, so kann die einzelne ^{19}F -Linie entweder durch die

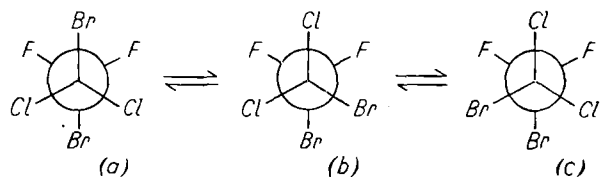


Abb. 19

Konformationen von 1.1-Difluor-1.2-dibrom-2.2-dichloräthan

Konformation a, in der die beiden Fluoratome gleichwertig angeordnet sind, allein oder aber durch vollständige Vermischung aller Konformationsisomeren infolge schneller Drehung um die C—C-Bindung gedeutet werden. Das Spektrum bei -80 °C zeigt jedoch fünf scharfe Linien; die vier neuen Linien entsprechen den Konformationen b und c, die als Spiegelbilder das gleiche Spektrum haben. Die Aufspaltung in ein symmetrisches Vierlinienmuster ist auf Spin-Spin-Wechselwirkung zurückzuführen. Damit ist die Frage dahin entschieden, daß sich das Gleichgewicht bei 0 °C sehr schnell einstellt. Aus dem Spektrum bei -80 °C kann man abschätzen, welchen Anteil die einzelnen Konformationen haben und mit welcher Geschwindigkeit sich die Umwandlung vollzieht. Die axiale und äquatoriale Orientierung von Wasserstoffatomen in Naturstoffen konnte mit Hilfe von KMR-Spektren unterschieden werden. So betrug der Unterschied bei acetylierten Kohlenhydraten 5 bis 10 Hz für die Methylprotonen der Acetoxy-Gruppe⁹⁷⁾, und bei Steroiden mindestens 20 Hz am C₃ des Gerüsts⁹⁸⁾. Durch Messen der Linien bei verschiedenen Temperaturen wird man auch hier den Anteil der Isomeren bestimmen können.

12. Übrige physikalische Methoden

Die *Auwers-Skita-Regel*⁹⁹⁾ für die Beziehung zwischen Konfiguration und Siedepunkt, Dichte sowie Brechungsindex wurde in eine Konformationsregel⁹⁹⁾ geändert. Bei cyclischen cis- und trans-Isomeren besitzt das Isomer mit dem höchsten Siedepunkt, dem höchsten Brechungsindex und der höchsten Dichte im allgemeinen die am wenigsten stabile Konformation.

Die molaren *Kerr-Konstanten* können sowohl experimentell aus den Brechungsindices bestimmt als auch aus den Polarisierbarkeiten der Bindungen einer angenommenen Form berechnet werden. Bei Übereinstimmung kann das Vorliegen einer bestimmten Konformation bestätigt werden¹⁰⁰⁾.

Die Konformation wirkt sich auf viele andere Eigenschaften in mehr oder minder eindeutiger Weise aus. Der Schmelzpunkt ist eine zu komplexe Eigenschaft, um geeignet zu sein¹⁰¹⁾. Die Elastizität von Polyolefinen bei höheren Temperaturen ist mit der Konformation in Zusammenhang

⁹⁶⁾ P. M. Nair u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 79, 4565 [1957].

⁹⁷⁾ R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein u. W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 79, 1005 [1957]; 80, 6098 [1958].

⁹⁸⁾ J. N. Shoolery u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 80, 5121 [1958].

⁹⁹⁾ N. L. Allinger, Experientia 10, 328 [1954].

¹⁰⁰⁾ Siehe z. B. C. G. LeFèvre u. R. J. W. LeFèvre, J. chem. Soc. [London] 1957, 3458.

¹⁰¹⁾ Vgl. R. T. Arnold, G. Peirce u. R. A. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 62, 1627 [1950].

gebracht worden¹⁰²⁾. Eine gewisse Anwendung bei der Konformationsanalyse werden die Verfahren der Säulenchromatographie¹⁰³⁾, Papierchromatographie¹⁰⁴⁾ und Gegenstromverteilung¹⁰⁵⁾ finden. Auch die Ultraschallrelaxation¹⁰⁶⁾ ist zu erwähnen. Die Massenspektroskopie von Epimeren¹⁰⁷⁾ kann zur Lösung von stereochemischen Problemen herangezogen werden; z. B. wird angenommen, daß ein cyclischer Alkohol mit der Hydroxyl-Gruppe in der sterisch ungünstigeren Orientierung ein Moleküllion bildet, das eine größere Tendenz zum Zerfall als das Epimere mit der günstiger gelegenen Hydroxylgruppe hat.

13. Kinetische Messungen

Das Reaktionsvermögen eines Substituenten kann durch Wechselwirkungen mit entfernteren Atomen erhöht oder erniedrigt werden. So ist z. B. bei Cyclohexan-Derivaten die äquatoriale oder axiale Orientierung eines Substituenten für seine Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung, da ein axial orientierter Substituent durch diaxiale 1.3-Wechselwirkungen stark beeinflusst wird. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion setzt sich entsprechend dem Anteil jeder Konformation am Grundzustand (Molfraktion) aus den Geschwindigkeiten der einzelnen Konformationsisomeren zusammen, wobei angenommen wird, daß sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren wegen des im Verhältnis zur Aktivierungsenergie geringen Energiebetrages rasch genug einstellt (Abb. 20).

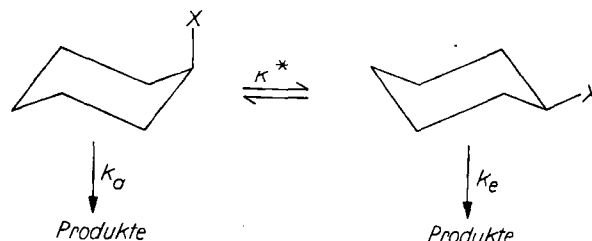


Abb. 20. Reaktionsgeschwindigkeiten und Konformationsgleichgewichtskonstante K^* für Cyclohexan-Verbindungen

Wenn k die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit, N_a und N_b die Molfraktionen der beiden Konformationsisomeren a und b im Grundzustand, und k_a und k_b die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden reinen Konformationsisomeren a und b sind, dann ergibt sich^{108, 109)}:

$$k = N_a \cdot k_a + N_b \cdot k_b$$

Um die Einzelanteile k_a und k_b zu berechnen, muß man die Geschwindigkeit an einem der beiden reinen Konformationsisomeren messen. Um bewegliche Cyclohexan-Derivate in einer bestimmten Konformation festzuhalten, wurde die *t*-Butylgruppe als eine Art Anker eingeführt. Diese Gruppe nimmt in einiger Entfernung vom Reaktionsgeschehen wegen ihrer großen Raumbeanspruchung eine äquatoriale Orientierung ein, um die 1.3-Wechselwirkungen einer axialen Orientierung zu vermeiden. Als Anker sind auch die Isopropyl- und sogar die Methyl-Gruppe¹¹⁰⁾ verwendet worden. Besonders untersucht wurden die Bildung¹⁰⁸⁾ und

¹⁰²⁾ S. Mizushima u. T. Simanouti, J. Amer. chem. Soc. 71, 1320 [1949].

¹⁰³⁾ Z. B. G. H. Alt u. D. H. R. Barton, J. chem. Soc. [London] 1954, 4284.

¹⁰⁴⁾ K. Savard, J. biol. Chemistry 202, 457 [1953].

¹⁰⁵⁾ G. Kortüm u. A. Bittel, Chemie-Ing.-Techn. 30, 95 [1958].

¹⁰⁶⁾ W. Schaafs, Ergebn. exakt. Naturwiss. 25, 109 [1951]; K. Krebs u. J. Lamb, Proc. Roy. Soc. A 244, 558 [1958].

¹⁰⁷⁾ K. Biemann u. J. Seibl, J. Amer. chem. Soc. 81, 3149 [1959].

¹⁰⁸⁾ S. Winstein u. N. J. Holness, J. Amer. chem. Soc. 77, 5562 [1955].

¹⁰⁹⁾ E. L. Eliel u. R. S. Ro, Chem. and Ind. 1956, 251; E. L. Eliel u. C. A. Lukach, J. Amer. chem. Soc. 79, 5986 [1957].

¹¹⁰⁾ R. Cornubert, Bull. Soc. chim. France 1956, 996.

Hydrolyse¹¹¹⁾ von Carbonsäureestern, die Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern¹⁰⁸⁾ und die Oxydation sekundärer Alkohole mit Chromsäure¹⁰⁸⁾. Bedenken bestehen gegen eine quantitative oder halbquantitative Auswertung, d. h. gegen das Herleiten von Mengenverhältnissen der Konformationsisomeren aus Solvolysengeschwindigkeiten, besonders der Toluolsulfonsäureester¹¹²⁾.

14. Gleichgewichtsmessungen

Die für Reaktionsgeschwindigkeiten aufgestellten Beziehungen können auch für reversible Dissoziationsreaktionen angewendet werden¹¹³⁾, wenn die Konformationsisomeren im Gleichgewicht (Konformationsgleichgewichtskonstante K^*) miteinander stehen (Abb. 21). Die epi-

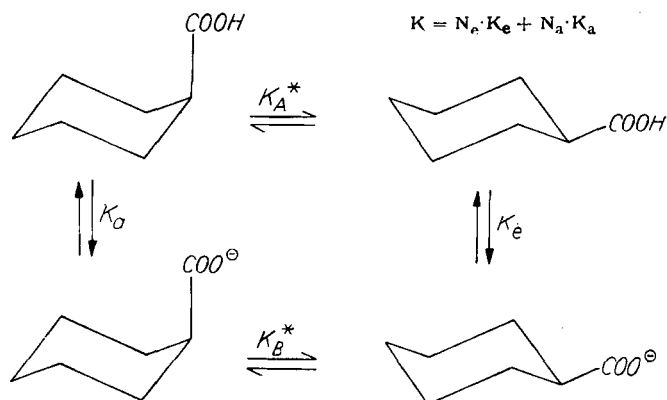


Abb. 21. Spezifische Dissoziationskonstanten und Konformationsgleichgewichtskonstanten K^* für Cyclohexancarbonsäuren und deren Anionen

meren Cyclohexancarbonsäuren können durch ihre Dissoziationskonstanten unterschieden werden. Als weitgehend „reine“ Konformationsisomeren wurden die cis- und die trans-4-t-Butyl-cyclohexancarbonsäure¹¹⁴⁾ untersucht, bei denen alle anderen die Dissoziationskonstante beeinflussenden Effekte — wie elektrische Effekte der Substituenten, starke Dipole und sonstige sterische Naheffekte — weitgehend ausgeschaltet sind. Cyclohexan-monocarbonsäuren mit äquatorialer Carboxylgruppe haben eine größere Dissoziationskonstante als solche mit axialer Carboxylgruppe. Die geringere Acidität der axialen Säuren beruht wahrscheinlich darauf, daß die Solvatisierung des Anions durch 1.3-Wechselwirkung mit axialen Substituenten in γ -Stellung behindert ist¹¹⁴⁾. Kürzlich ist eine Gleichung angegeben worden, nach der sich die scheinbare Dissoziationskonstante (bzw. deren negativer dekadischer Logarithmus) für Cyclohexan-monocarbonsäuren mit axialer Carboxylgruppe angenähert berechnen läßt^{114a)}.

Aus den für verschiedene isomere Cyclohexan-dicarbonsäuren gemessenen Dissoziationskonstanten kann auf die Konformation der Disäuren und der Dianionen geschlossen werden¹¹⁵⁾.

Cis- und trans-4-t-Butyl-cyclohexanol (a,e- bzw. e,e-Orientierung) wurde nach Meerwein-Ponndorf-Oppenauer durch Aluminiumisopropylat in Isopropanol equilibriert (Abb. 22)¹¹⁶⁾.

Die durch IR-Analyse und Gaschromatographie bestimmten Anteile betragen 21 % bzw. 79 %; daraus errechnet sich eine Gleichgewichtskonstante von 3,76 und ein Unterschied an freier Energie von $-0,96$ kcal/Mol.

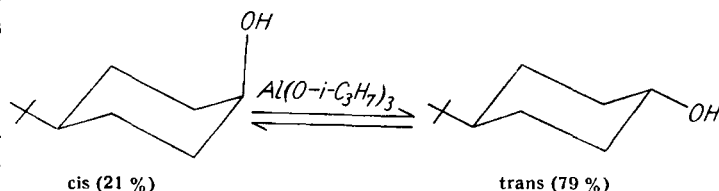


Abb. 22. Direkte Equilibrierung

15. Produktanalysen

Wenn aus ähnlichen Verbindungen bei gleichen Umsetzungen nicht die analogen Produkte entstehen, so kann dieses abweichende Verhalten oftmals durch eine Konformationsanalyse erklärt werden. Ein sehr schönes Beispiel ist die unterschiedliche Eliminierung der Schwefelsäureester der Yohimbinsäure (Abb. 23a) und der epimeren Corynanthensäure (Abb. 23b)¹¹⁷⁾, die durch eine Base eingeleitet wird und zu verschiedenen Produkten führt. E_2 -Reaktionen in konformativ starren Systemen verlaufen nämlich unter diaxialer Eliminierung, weil dann im Übergangszustand die zwei beteiligten C-Atome und die zwei abzuspaltenden Atome in einer Ebene liegen können¹¹⁸⁾.

Auf ähnliche Untersuchungen über den Zusammenhang von Reaktionsmechanismus und Konformation kann nicht weiter eingegangen werden¹¹⁹⁾.

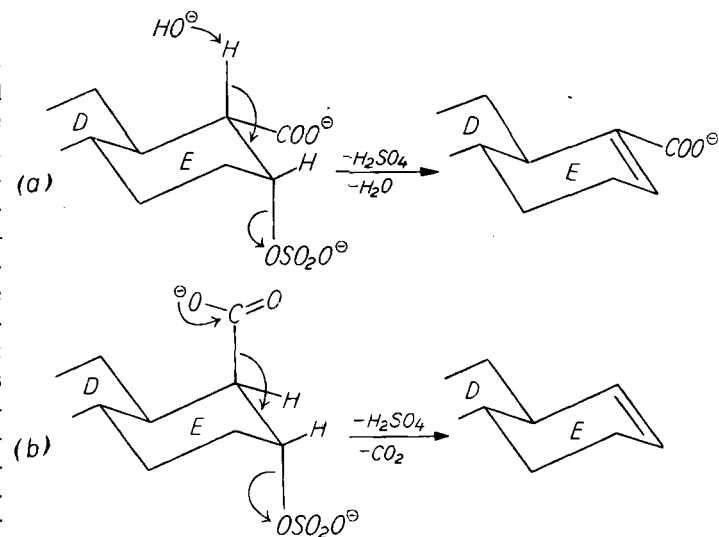


Abb. 23. Diaxiale Eliminierung bei epimeren Sulfonsäureestern

Es kann nicht bezweifelt werden, daß mit der fortschreitenden Verfeinerung der Methoden weitere Erkenntnisse über die vor und während einer Reaktion vorliegenden Konformationen einer Verbindung gesammelt werden können. Auf die große Bedeutung der Konformationsanalyse für die Chemie der Naturstoffe soll besonders hingewiesen werden.

Für die Durchsicht des Manuskriptes und für eine anregende Diskussion danke ich Dr. M. Hanack, Tübingen und Dr. H. L. Weidenmüller, Frankfurt am Main.

Eingegangen am 25. Juli 1960 [A 107]

¹¹¹⁾ W. Hüchel, H. Havekoss, K. Kumet, D. Ullmann u. W. Doll, Liebigs Ann. Chem. 533, 128 [1938].

¹¹²⁾ W. Hüchel u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 616, 18 [1958]; W. Hüchel u. Mitarbeiter, ebenda 624, 142 [1959].

¹¹³⁾ R. D. Stolow, J. Amer. chem. Soc. 81, 5806 [1959]; M. Tichy, J. Jonas u. J. Sicher, Coll. Czech. Chem. Com. 24, 3434 [1959].

¹¹⁴⁾ R. D. Stolow, J. Amer. chem. Soc. 81, 5806 [1959]; vgl. H. H. Lau u. H. Hart, ebenda 81, 4897 [1959].

^{114a)} P. F. Sommer, V. P. Arya u. W. Simon, Tetrahedron Letters, Nr. 20, S. 18 [1960].

¹¹⁵⁾ R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta 11, 50 [1928]; G. S. Hammond in Newman: Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York 1956, S. 433.

¹¹⁶⁾ E. L. Eliel u. R. S. Ro, J. Amer. chem. Soc. 79, 5992 [1957].

¹¹⁷⁾ M. M. Janot, R. Goutarel, A. le Hir, M. Amin u. V. Prelog, Bull. Soc. chim. France 1952, 1085; R. G. Cookson, Chem. and Ind. 1953, 337.

¹¹⁸⁾ D. H. R. Barton u. E. Miller, J. Amer. chem. Soc. 72, 1066 [1950].

¹¹⁹⁾ Zusammenfassungen: D. H. R. Barton u. R. C. Cookson, Quart. Reviews 10, 44 [1956]; D. H. R. Barton, Experientia Suppl. 11, 121 [1955]; D. H. R. Barton in "Theoretical Organic Chemistry", Kekulé Symposium 1958, Butterworths, London 1958, S. 127.