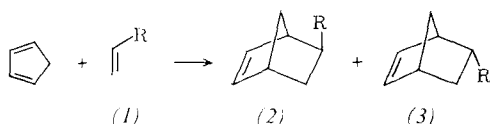


Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten in heterogener Phase

Von Harun Parlar und Rotraud Baumann^[*]

Bei der Addition von Acrylsäure-Derivaten (1a)–(1c) an Cyclopentadien in homogener Phase läßt sich das Isomerenverhältnis der Produkte kaum durch Lösungsmittel oder Katalysatoren beeinflussen^[1]; das Verhältnis von *endo*- zu *exo*-Addukt beträgt bei den Dienophilen Acrolein (1a) und Acrylsäuremethylester (1b) ca. 3 : 1, bei Acrylonitril (1c) dagegen ca. 3 : 2.



(a), R = CHO; (b), R = CO₂CH₃; (c), R = CN

Tabelle 1. Prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten, adsorbiert an verschiedenen aktivierten Oberflächen. Die Werte in Klammern beziehen sich auf Reaktionen an nicht aktivierten Oberflächen [a].

(1)	Silicagel		Montigel [b]		Al ₂ O ₃ (neutral)		Seesand		Cellulose	
	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
(a)	22.0 (19.2)	77.7 (80.1)	27.7 (20.4)	68.9 (79.6)	43.9 (48.8)	47.3 (51.2)	31.3 (22.6)	68.0 (76.5)	25.1 (26.7)	73.9 (72.8)
(b)	10.5 (13.2)	87.5 (84.3)	6.6 (12.9)	90.7 (83.4)	2.9 (2.8)	93.7 (93.8)	23.5 (24.2)	71.1 (72.2)	24.3 (23.6)	71.4 (72.5)
(c)	32.8 (35.8)	50.4 (60.1)	25.9 (32.0)	67.2 (65.0)	37.0 (38.3)	60.3 (58.1)	37.5 (38.0)	59.0 (57.5)	36.5 (36.7)	57.0 (58.4)

[a] In homogener Phase (2 h bei 60 °C) werden aus Cyclopentadien und (1a), (1b) oder (1c) folgende Produktverhältnisse erhalten: (2a):(3a)=24.4:75.3; (2b):(3b)=24.2:71.5; (2c):(3c)=40.2:58.2. [b] Montigel ist ein Montmorillonit.

Wir konnten bei einer rein heterogenen Reaktion von Cyclopentadien mit Acrolein (1a) auf nicht aktiviertem, neutralem Al₂O₃ ein Isomerenverhältnis von fast 1 : 1 erreichen. Bei der Addition von Acrylonitril (1c) an Cyclopentadien auf aktiviertem Montigel entsteht wesentlich mehr *endo*-Isomer (3c) als bei der gleichen Reaktion in homogener Phase. Noch eindrucksvoller ist, daß bei der Reaktion von Acrylsäuremethylester (1b) mit Cyclopentadien auf nicht aktiviertem Al₂O₃ die Bildung des *exo*-Isomers fast vollständig unterdrückt wird (Tabelle 1). Die Isomerenverhältnisse sind von der Temperatur (40–70 °C) fast unabhängig. Eine gegenseitige Umwandlung der Addukte ist auszuschließen, da sie unter den gleichen Bedingungen stabil sind.

Nach Messungen zum Adsorptionsverhalten der Ausgangsverbindungen bei einer maximalen Belegungsdichte von 10¹⁵ Teilchen/cm² auf verschiedenen Oberflächen bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbereichen beeinflußt die chemische Zusammensetzung des Adsorbens die Belegungsdichte (die Bindungsstärke beträgt 25 kcal/mol) nur wenig; deshalb kann eine spezielle Wechselwirkung der Edukte mit der Oberfläche, die eine Lockerung der intramolekularen Wechselwirkungen hervorrufen könnte, ausgeschlossen werden^[2]. Wahrscheinlich ist ein geringer Teil der Moleküle an der Oberfläche erheblich stärker adsorbiert. Unter diesen Bedingungen wird vermutlich einer der beiden Übergangszustände durch symmetriekontrol-

lierte sekundäre Orbitalwechselwirkungen gegenüber dem anderen stabilisiert^[3].

Arbeitsvorschrift

Die Lösungen von 0.05 mol Cyclopentadien, das aus Di-cyclopentadien durch Thermolyse hergestellt wird, und von 0.05 mol des frisch destillierten Acrylsäure-Derivats in je 50 mL Diethylether werden nacheinander auf 30 g eines der Trägermaterialien bei 20 °C aufgezogen. Nach vorsichtigem Verdampfen des Lösungsmittels bei 35 °C unter Normaldruck wird das heterogene Gemisch 4 h bei 50 °C unter ständigem Rühren erwärmt und anschließend fünfmal mit 200 mL Aceton in einer Soxhlet-Apparatur jeweils 6 h extrahiert. Nach Abdampfen des Acetons unter vermindertem Druck werden die Produktgemische über eine kurze Silicagelsäule (Silicagel 60, Merck, l=15 cm, d=4 cm, Petrolether 60–90 °C) gereinigt. Die Produktgemische werden gaschromatographisch (Glassäule: 2 m, d=0.4 cm, 3% OV 17 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80–100 mesh, T=60 °C, Trägergas: N₂, 50 mL/min) analysiert.

Eingegangen am 15. April 1981 [Z 933]

- [1] K. Alder, G. Stein, E. Rolland, Justus Liebigs Ann. Chem. 525, 247 (1936); G. Calingaert, H. Soroos, H. Shapiro, Ind. Eng. Chem. 36, 1055 (1944); C. D. Ver Nooy, C. S. Rondstedt, J. Am. Chem. Soc. 77, 3583 (1955); K. Alder, K. Heimbach, R. Reubke, Chem. Ber. 91, 1516 (1958); W. R. Böhme, E. Schipper, W. G. Scharpf, J. Nichols, J. Am. Chem. Soc. 80, 5488 (1958); A. C. Cope, E. Ciganek, N. A. Le Bel, ibid. 81, 2799 (1959); N. A. Belikova, V. G. Berezkin, A. F. Platé, Zh. Obshch. Khim. 32, 2942 (1962); J. Gen. Chem. USSR 32, 2896 (1962); F. Kasper, Z. Chem. 5, 152 (1965); P. Wilder, D. B. Knight, J. Org. Chem. 30, 3078 (1965).
- [2] W. Roth, Hoechst AG, Frankfurt, persönliche Mitteilung (1978).
- [3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 4388 (1965); Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

Alkoholat-Bündel („Aggregate“) und ihre Rolle bei Alkin-bildenden Eliminierungsreaktionen^[**]

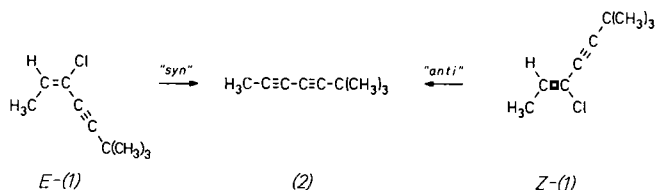
Von Manfred Schlosser und Tran Dinh An^[*]

In Einklang mit einer Voraussage^[1] wurden ungewöhnliche Reaktionsordnungen für Kalium-*tert*-butylalkoholat gefunden, wenn dieses in wenig polaren Lösungsmitteln Dehydrohalogenierungen bewirkt. Für den Exponenten *n* in der Geschwindigkeitsgleichung, der den Einfluß der Base-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt, resultieren bei *syn*-Eliminierungen Werte zwischen 0.50 und 0.75 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.5^[2a]; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.5 bzw. 0.7^[2b]), bei *anti*-Eliminierungen Werte zwischen 0.75 und 1.2 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.75^[2a]; *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexan in Toluol: 1.0^[2a]; *meso*- oder *dl*-4,5-Dichloroctan in Benzol: 0.75^[2a]; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.8 bzw. 1.2^[2b]). Unter der begründeten^[3], aber nicht streng bewiesenen Annahme, Kalium-*tert*-butylalkoholat liege in wenig polaren Lösungsmitteln überwiegend als tetrameres „Aggregate“ vor, werden diese Reaktionen also hauptsächlich durch dimere und trimere, gelegentlich durch tetramere Base-Verbindungen induziert.

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. Tran Dinh An
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.128.0-78). Prof. J. F. Bunnett, Santa Cruz (Calif.), sei für seine Gastfreundschaft und Diskussionsbeiträge gedankt; in seinem Laboratorium wurde der überwiegende Teil der Arbeit ausgeführt.

Wir wollten die Untersuchungen auf *acetylen*-bildende Eliminierungen ausdehnen, da sich diese von den *olefin*-bildenden in mehreren Punkten^[4] unterscheiden. Als Modellsubstrate wurden (*Z*)- und (*E*)-3-Chlor-6,6-dimethyl-2-hepten-4-in (*1*)^[5,6] gewählt, weil so Störreaktionen wie E2cb-Prozesse^[7] oder Allen-Bildung^[8] ausgeschlossen waren. In der Tat entstand daraus bei Base-Einwirkung 6,6-Dimethyl-2,4-heptadiin (*2*) als einziges Produkt.



Die Reaktionsordnungen (siehe Abb. 1 und Tabelle 1) betragen für die *syn*-Eliminierung in drei verschiedenen Lösungsmitteln rund 0.6 und für die *anti*-Eliminierung rund 0.8 (in Tetrahydrofuran sowie Toluol) oder 1.1 (in *tert*-Butylalkohol). Nach dem „Modell des variablen Übergangszustandes“^[9] sind die Mechanismen von *acetylen*-bildenden Eliminierungen viel E1cb-ähnlicher als die von *olefin*-bildenden. Dennoch sind hier wie dort im reaktionsentscheidenden Schritt dimere, trimere oder – seltener – tetramere Alkoholat-Aggregate beteiligt. Sie üben auf das umzusetzende Halogenid eine Schub-und-Zug-Wirkung aus und ermöglichen eine cyclisch-geschlossene Elektro-

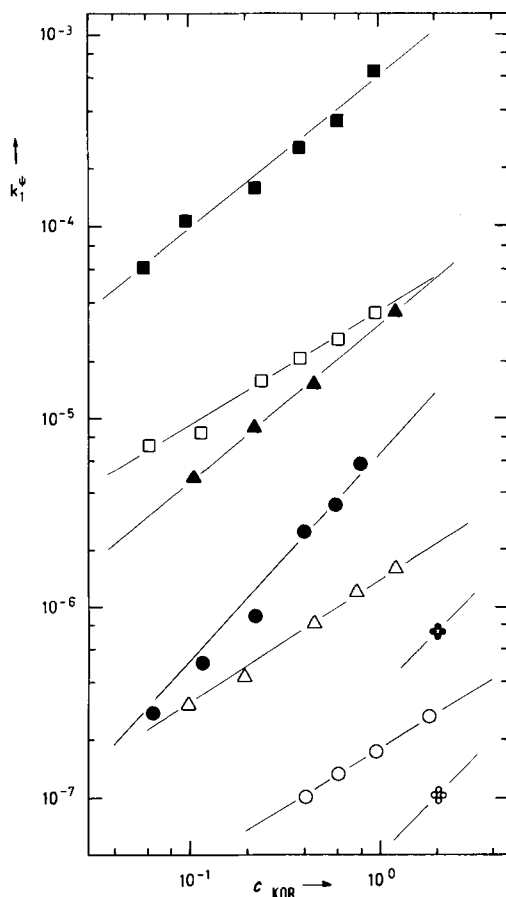


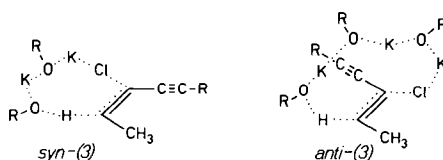
Abb. 1. Doppelt-logarithmische Auftragung der Pseudokonstanten k_1^y [s^{-1}] gegen die „formale“ Alkoholat-Konzentration [mol/L]. Helle und dunkle Symbole kennzeichnen *syn*- bzw. *anti*-Eliminierungen; Vierecke, Dreiecke und Kreise: mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran, Toluol bzw. *tert*-Butylalkohol; Rosetten: mit Kalium-ethanolat in Ethanol.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der *syn*- und *anti*-periplanaren Chlorwasserstoff-Abspaltung aus (*E*)- bzw. (*Z*)-3-Chlor-6,6-dimethyl-2-hepten-4-in mit Kalium-*tert*-butylalkoholat oder -ethanolat: Einfluß des Lösungsmittels und der Base-Konzentration.

Solvens (Temperatur)	<i>syn</i> -Eliminierung [a]			<i>anti</i> -Eliminierung [a]		
	c_{KOR}	$k_1^y \cdot 10^6$	tan	c_{KOR}	$k_1^y \cdot 10^6$	tan
C_4H_8O (60°C)	0.063	7.1		0.060	60	
	0.12	8.3		0.10	104	
	0.25	15.1		0.23	156	
	0.40	20.3		0.40	252	
	0.63	25.6		0.63	352	
	1.00	34.7	0.60	1.00	526	0.80
$C_6H_5CH_3$ (80°C)	0.10	0.30		0.11	4.8	
	0.20	0.42		0.23	8.8	
	0.46	0.80		0.46	14.4	
	0.79	1.18		0.47	14.8	
	0.80	0.72 [b]		0.79	23.4	
	1.26	1.55	0.63	1.26	35.5	0.83
$(CH_3)_3COH$ (80°C)	—	—		0.065	0.27	
	—	—		0.12	0.50	
	0.42	0.10		0.23	0.88	
	0.61	0.13		0.42	2.46	
	0.97	0.17		0.61	3.40	
	1.90	0.26	0.60	0.83	5.70	1.1
C_2H_5OH (70°C)	2.13	0.1 [c]	(1.0) [d]	2.13	7.1 [c]	(1.0) [d]

[a] In der ersten Spalte bezeichnet c_{KOR} die „formale“ oder „titrierbare“ Konzentration des Alkoholats; sie wird durch titrimetrische Bestimmung der Hydroxid-Konzentration (mol/L) nach Hydrolyse ermittelt. Die zweite Spalte enthält Pseudokonstanten k_1^y für eine Reaktion 1. Ordnung (Dimension: s^{-1}), die sich bei der Auftragung der Chlordimethylheptenin-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ergeben; um wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu erhalten, müßte man die Pseudokonstanten durch die – unbekannte – Konzentration an „aktiver Base“ dividieren. In der dritten Spalte steht der Tangens-Wert (tan), der bei Auftragung der Pseudokonstanten k_1^y gegen die jeweiligen Formalkonzentrationen c_{KOR} die Neigung der die Punkte verbindenden Geraden festlegt (Abb. 1); dieser Wert, vervielfacht um den Aggregationsgrad des Kalium-*tert*-butylalkoholats im Grundzustand, ergibt die Zahl der Base-Moleküle, die im Verbund „aktiv“ die Reaktion auslösen. – [b] Diese Messung, da offensichtlich verfälscht, ist in Abb. 1 unberücksichtigt. – [c] Statt wie hier rund 70, beträgt das *syn/anti*-Reaktivitätsverhältnis für die HCl-Abspaltung aus *trans*- bzw. *cis*-Propenylchlorid rund 800 [S. I. Miller, J. Org. Chem. 26, 2619 (1961)]. – [d] Da Kalium-ethanolat in diesem Konzentrationsbereich noch weitgehend in Einzelionen dissoziiert vorliegt (und so auch reagiert), ist – von Salzeffekten (vgl. [2b]) abgesehen – mit einer Reaktionsordnung 1.0 bezüglich der Base zu rechnen.

nen- sowie Teilchen-Bewegung („Förderband-Mechanismus“ wie z. B. in *syn*-(3) und *anti*-(3) angedeutet).



Es ist wenig sinnvoll, stereo- oder regiochemisch verschiedene Wege, die einer Eliminierungsreaktion offen stehen, miteinander zu vergleichen, solange es fraglich ist, ob stets die gleichen Reagentien (etwa monomeres, dimeres oder oligomeres Kalium-*tert*-butylalkoholat) im Spiele sind. Die Angabe von *syn/anti*- oder *Hofmann/Saytzeff*-Verhältnissen sollte deshalb die Kenntnis der Reaktionsordnung bezüglich der Base voraussetzen.

Eingegangen am 10. Juni 1981 [Z 934a]

[1] M. Schlosser in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b, S. 40, Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

[2] a) M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne, J. Sicher, Helv. Chim. Acta 56, 1630 (1973); b) M. Schlosser, Tran Dinh An, ibid. 62, 1193 (1979).

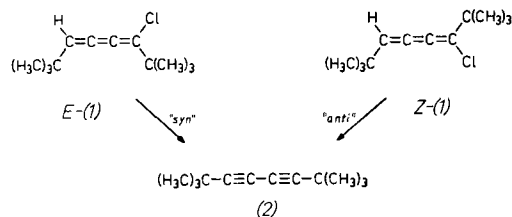
- [3] V. A. Bessonov, P. P. Alikhanov, E. N. Guryanova, A. P. Simonov, I. O. Schapiro, E. A. Yakovleva, A. I. Schatenstein, Zh. Obshch. Khim. 37, 109 (1967); Chem. Abstr. 66, 115041u (1967); V. Halaška, L. Lochmann, D. Lim. Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3245 (1968).
- [4] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 104, 2873 (1971).
- [5] Hergestellt durch Anlagerung von 3,3-Dimethyl-1-butyllithium an Propenal, Oxidation mit Chromoxid und Behandeln mit Phosphorpentachlorid; Isomerentrennung durch präparative Gaschromatographie (6 m, 15% Silicongummi UCW-98, 120°C).
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert.
- [7] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3877, 3893, 3901 (1967).
- [8] Vgl. D. R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967); F. Naso, L. Ronzini, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1974, 340.
- [9] J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 225 (1962); Surv. Prog. Chem. 5, 53 (1969).

Base-induzierte 1,4-Eliminierungen: Über die Ursachen möglicher *syn*-Stereoselektivität^[**]

Von Manfred Schlosser, Claudio Tarchini, Tran Dinh An, Renzo Ruzziconi und Paul J. Bauer^[*]

Bei der Aufklärung der Mechanismen von durch Basen bewirkten Eliminierungsreaktionen^[1] ist zur Zeit die Frage aktuell, wie sich Konzertiertheit und Stereoselektivität ändern, wenn man von 1,2- zu 1,3- oder 1,4-Eliminierungen übergeht^[2], d. h. die beiden Reaktionszentren durch Einschieben von einem oder zwei Kohlenstoffatomen trennt. Bisher blieb die Untersuchung 1,4-konjugierter Eliminierungen auf cyclische Modellverbindungen beschränkt, die vermutlich einen Boot-förmigen Übergangszustand begünstigen, der die *syn*-periplanare Abspaltung erleichtert und die *anti*-Eliminierung erschwert^[3]. Wir haben nun ein acyclisches Modellsystem entwickelt, an dem sich die Eigenheiten der 1,4-konjugierten Eliminierung besser erkennen lassen sollten.

Aus 2,2,7,7-Tetramethyl-4-octin-3,6-diol^[4] (*meso*/*dl*-Gemisch) entsteht durch Umsetzung mit Triphenylphosphan und Tetrachlormethan das 3,6-Dichlor-Derivat (*meso*/*dl*-Gemisch, $K_p = 58-60^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$)^[5]. Einwirkung von Kalium-*tert*-butylalkoholat in Pentan bei -50°C führt zur Umwandlung in eine 3:1-Mischung von (*Z*)- und (*E*)-3-Chlor-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (*1*) (30%, $K_p = 63-64^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$)^[5,6], die sich gaschromatographisch trennen ließ^[7]. Beim Erhitzen mit Alkoholaten bilden beide Isomere unter 1,4-Dehydrochlorierung quantitativ 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (*2*)^[5].



[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. C. Tarchini, Dipl.-Chem. Tran Dinh An, Dr. R. Ruzziconi
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Dr. P. J. Bauer
Institut für Neurobiologie der Kernforschungsanlage
Postfach 19 13, D-5170 Jülich 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.293.0-74, 2.467.0-75, 2.693.0-76, 2.128.0-78).

Durch UV-Messungen (*Z*- und *E*-(1): $\lambda_{\text{max}} = 248\text{ nm}$, $\epsilon = 48000$), NMR-Spektroskopie (unter Benutzung der *tert*-Butyl-Signale als interner Standard) oder Gaschromatographie (45 m Carbowax Glas-Kapillarsäule, 80°C) konnten wir die Abnahme der Konzentration von (*1*) verfolgen. Überdies wurden die Relativgeschwindigkeiten $k_{\text{syn}}/k_{\text{anti}}$ ($=k_E/k_Z$) in Konkurrenzversuchen mit unterstöchiometrischen Mengen Base ermittelt. In Methanol sowie Dimethylsulfoxid oder in Gegenwart von [18]Krone-6 zeigten beide Isomere etwa gleiche Reaktivität. In *tert*-Butylalkohol, Tetrahydrofuran oder Benzol jedoch reagierte *E*-(1) unter *syn*-Eliminierung wenigstens 35mal rascher als sein *Z*-Isomer zum Diacetylen (*2*) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dehydrohalogenierung von (*E*)- und (*Z*)-3-Chlor-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (*1*): Relativgeschwindigkeiten von *syn*- und *anti*-Eliminierungen ($k_{\text{syn}}/k_{\text{anti}}$) aus Konkurrenzversuchen.

Base/Solvens-System [a]	in Gegenwart von [18]Krone-6	ohne [18]Krone-6
KOCH ₃ /CH ₃ OH	—	3.2
KOC(CH ₃) ₃ /(CH ₃) ₂ SO	0.95	0.96
KOC(CH ₃) ₃ /(CH ₃) ₃ COH	1.8	35
KOC(CH ₃) ₃ /C ₆ H ₆ O	2.0	> 35
KOC(CH ₃) ₃ /C ₆ H ₆	2.4	> 35

[a] Konzentration von Alkoholat und Substrat (*1*) ca. 0.6 bzw. 1.2 M; bei den Versuchen mit Methanol betrug die Temperatur 50°C , in allen anderen Fällen 25°C .

Die Chlorcumulene nahmen in CH₃OD, (CH₃)₃COD oder (CD₃)₂SO kein Deuterium auf. Auch ließ sich unter den Reaktionsbedingungen keine *Z*/*E*-Isomerisierung von (*1*) nachweisen^[8]. Demnach dürfte in Methanol und Dimethylsulfoxid entweder ein irreversibler E1cb-Prozeß oder ein konzertierter, obschon immer noch E1cb-ähnlicher Mechanismus zum Zuge kommen^[9]. Wir neigen zur zweiten Annahme, da die Reaktionsgeschwindigkeit von *Z*- und *E*-(1) in Methanol, verglichen mit der verwandter Substrate^[10], recht hoch ist. Die geringe Stereoselektivität ist somit dem Abstand zwischen den Reaktionszentren zu erklären, der beim Übergang von Alkin-bildenden 1,2- zu 1,4-Eliminierungen erheblich zunimmt. Unterschiede in den Orbitalwechselwirkungen und folglich auch zwischen *syn*- und *anti*-Eliminierung klingen dadurch ab.

Das Wiedererscheinen der Stereoselektivität in Lösungsmitteln geringer Polarität muß durch Sondereinflüsse verursacht werden. Wie schon gezeigt^[11], wirken hier oligomere Alkoholat-Spezies, sogenannte „Aggregate“ oder deren Bruchstücke, als die tatsächlichen Reagentien. Dies gilt auch für die Reaktion von *Z*- und *E*-(1) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in *tert*-Butylalkohol: Die „formale“ Base-Konzentration geht in die Geschwindigkeitsgleichung mit dem Exponenten 0.8 ein, was für den Angriff einer trimeren Baseneinheit auf beide Isomere spricht (vgl. ^[11]). Zwei komplexe Ionen^[12] [(H₃C)₃COK₂]⁺ und [(H₃C)₃COKOC(CH₃)₃]⁺, die gemeinsam gemäß den Übergangszuständen *syn*- und *anti*-(3) die Eliminierung induzieren, stünden mit dieser Folgerung in bestem Einklang. Die beobachtete *syn*-Stereoselektivität wäre dann auf die elektrophile Mitwirkung des Kations^[13] zurückzuführen, wodurch insgesamt der Konzertiertheitsgrad des Eliminierungsablaufs erhöht würde. Diese Deutung widerspräche jedoch der gewohnten Auffassung, der Wechsel von Methanolat zur stärkeren Base *tert*-Butylalkoholat mache den Mechanismus zwangsläufig mehr, nicht weniger E1cb-ähnlich. Daher nehmen wir einmal mehr einen „Förderband“-Prozeß^[11] mit den Übergangszuständen *syn*- und *anti*-(4) als den wahrscheinlichsten an. Der *syn*-Verlauf ist somit aus simplen räumlichen Gründen bevorzugt.