

Dietmar Jung \*)

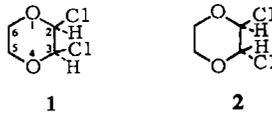
## Protonmagnetische Resonanzspektren von *cis*- und *trans*-2.3-Dichlor-dioxan

Aus dem Mellon Institut, Pittsburgh, Pa., USA

(Eingegangen am 27. Juli 1965)

Die PMR-Spektren von *cis*- und *trans*-2.3-Dichlor-dioxan werden im Hinblick auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten vollständig analysiert. An Hand dieser Parameter werden die Konformationen beider Verbindungen diskutiert.

Die PMR-Spektren von *cis*-2.3-Dichlor-dioxan (**1**) und der entsprechenden *trans*-Verbindung (**2**) wurden bereits von mehreren Autoren untersucht und zur Konformationsanalyse herangezogen<sup>1-3</sup>). Allein das allgemeine Aussehen der Spektren wurde diskutiert; eine vollständige Analyse stand bisher aus. Die Kenntnis der spektralen Parameter sollte aber eine wesentlich tiefergehende und sicherere Diskussionsgrundlage bieten.



Nach *Caspi*, *Wittstruck* und *Piatak*<sup>1)</sup> liefern **1** und **2** je ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spektrum für die Protonen in Position 5 und 6, sowie ein einziges Signal für diejenigen in 2- und 3-Stellung. Bei hoher Auflösung erkannten wir jedoch das Spektrum von **2** wegen *long-range*-Kopplung als sehr kompliziert. Zur Vereinfachung des Problems beseitigten wir deshalb diese Kopplung durch Erregung mit der Resonanzfrequenz der Protonen in 2- und 3-Position. So wurde ein 20-Linienspektrum vom Typ AA'BB' gewonnen, daß man nach der Methode von *Pople*, *Schneider* und *Bernstein*<sup>4)</sup> grob analysierte. Die so erhaltenen Parameter dienten als Ausgangswerte für das iterative Rechenprogramm LAOCOON II<sup>5)</sup>. Die Symmetrie des AA'BB'-Typs wurde dabei berücksichtigt. Unter der Annahme, daß das Gesamtspektrum vom Typ AA'BB'CC' ist, waren damit von dessen 12 unabhängigen Parametern 6 bestimmt. Für die chemische

\*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt.

1) *E. Caspi, Th. A. Wittstruck und D. M. Piatak, J. org. Chemistry* **27**, 3183 (1962).

2) *C. Altona und C. Romers, Acta crystallogr. [Copenhagen]* **16**, 1225 (1963).

3) *C.-Y. Chen und R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. [London]* **1965**, 558; die Konfiguration von **1** wurde von den Autoren in Frage gestellt. Die Röntgenstrukturanalyse des Isomeren vom Schmp. 53° (**1**) von *Altona* und *Romers* beweist jedoch dessen *cis*-Konfiguration.

4) *J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, S. 142, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1959.

5) *S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics* **41**, 3863 (1964).

Verschiebung der Protonen in 2- und 3-Stellung wurde der Schwerpunkt der zugehörigen Multiplets verwandt; für die Kopplungskonstante zwischen ihnen nahm man die kleinere der Kopplungskonstanten zwischen Protonen gleicher chemischer Verschiebung im oben besprochenen AA'BB'-Spektrum. Die beiden *long-range*-Kopplungen zwischen den Protonen an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 (bzw. 3 und 6) wurden als vernachlässigbar klein angenommen; die restlichen beiden konnten durch reines Probieren mit einer Genauigkeit bestimmt werden, die eine Zuordnung zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum gestattete. Damit war es möglich, LAOCOON II zur weiteren Verfeinerung aller Parameter unter Berücksichtigung der Symmetrie des AA'BB'CC'-Typs erneut anzuwenden. Die *cis*-Verbindung **1** lieferte ein AA'BB'-Teilspektrum von 22 Linien, das nicht durch *long-range*-Kopplungen kompliziert wurde. Eine geringe Verbreiterung der beiden zentralen Linien allein mag von solcher, allerdings sehr schwacher Kopplung zeugen. Mit Hilfe von LAOCOON II konnte man schätzen, daß die entsprechenden Kopplungskonstanten  $< 0.2$  Hz sind. Interessanterweise ist die Differenz der beiden Kopplungen über 4 Bindungen besser definiert als deren Summe. Die Analyse des Spektrums wurde analog der des entkoppelten Spektrums von **2** durchgeführt.

Die Zuordnung von 107 Linien im Spektrum von **2** und 22 Linien im Fall von **1** bei der Berechnung der Parameter lieferte die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse. Die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat der Linien war 0.05 Hz (**2**) bzw. 0.04 und 0.03 Hz (**1**,  $85^\circ$  und  $35^\circ$ ). Das Programm LAOCOON II berechnet ferner die Hauptachsen des Fehlerellipsoids und deren Standardabweichungen<sup>5)</sup>. Keine Kombination von Parametern besaß einen Fehler wesentlich größer als das Maximum der Fehler der einzelnen Parameter.

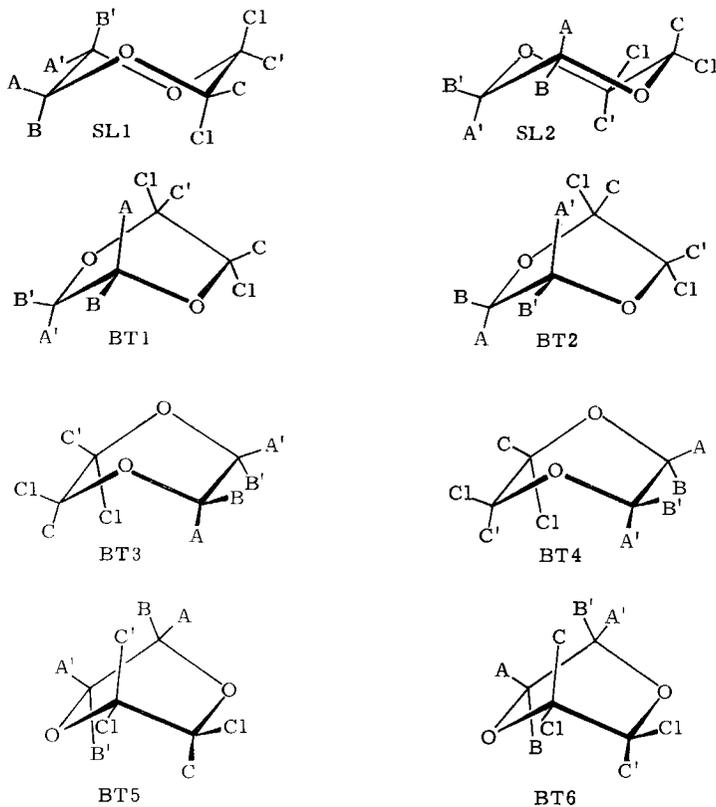
Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von *trans*- (**2**) und *cis*-2.3-Dichlor-dioxan (**1**) in CCl<sub>4</sub>

	<b>2</b> ( $35^\circ$ ) Hz	<b>1</b> ( $83^\circ$ ) Hz	<b>1</b> ( $35^\circ$ ) Hz
$\nu_1 = \nu_2$ <sup>a)</sup>	$-261.77 \pm 0.04$ <sup>b)</sup>	$-248.38 \pm 0.08$	$-248.80 \pm 0.07$
$\nu_3 = \nu_4$	$-222.07 \pm 0.04$	$-224.39 \pm 0.08$	$-225.88 \pm 0.07$
$\nu_5 = \nu_6$	$-357.01 \pm 0.05$	$-336.00$ <sup>c)</sup>	$-337.15$ <sup>c)</sup>
$J_{12}$	$12.37 \pm 0.08$	$3.24 \pm 0.14$	$3.21 \pm 0.11$
$J_{13} = J_{24}$	$3.28 \pm 0.08$	$6.35 \pm 0.14$	$6.35 \pm 0.09$
$J_{14} = J_{23}$	$-12.16 \pm 0.06$	$-12.06 \pm 0.14$	$-12.09 \pm 0.12$
$J_{15} = J_{26}$	$-0.72 \pm 0.08$		
$J_{16} = J_{25}$	$0.03 \pm 0.08$		
$J_{34}$	$0.59 \pm 0.07$	$3.24 \pm 0.18$	$3.20 \pm 0.14$
$J_{35} = J_{46}$	$0.08 \pm 0.07$		
$J_{36} = J_{45}$	$-0.88 \pm 0.06$		
$J_{56}$	$\pm 0.36 \pm 0.09$ <sup>d)</sup>		

a) Von internem TMS. b) Standardfehler. c) Direkt gemessene Linie. d) Das Vorzeichen dieses Parameters beeinflusst das Spektrum nicht.

Aussehen und zugrundeliegende Parameter des experimentellen Spektrums sind wesentlich bestimmt durch die Lage der Gleichgewichte zwischen allen möglichen Konformeren und die Geschwindigkeit ihrer Äquilibration.

Kennzeichnet man alle Protonen in **1** oder **2** eindeutig, dann lassen sich für diese Verbindungen je zwei Sessel- und 6 Boot-(Wannen-)Formen angeben (Abbild. 1 und 3). Wir haben aus Gründen der Bequemlichkeit A, A', B, B', C, C' gewählt, doch soll das zunächst *nicht* besagen, daß A und A', B und B' usw. gleiche chemische Verschiebungen besitzen.



Abbild. 1. Sessel- und Boot-(Wannen-)Formen eines Enantiomeren des *trans*-2,3-Dichloro-dioxans (**2**)

Bootformen sind nicht starr; eine einfache Verdrehung von „Bug“ und „Stern“ überführt eine jede in eine andere. Führt man diese Bewegung nur zur Hälfte aus, dann gelangt man zu den 6 „halbrotierten“ Bootformen (Abbild. 2 und 4)<sup>6,7)</sup>.

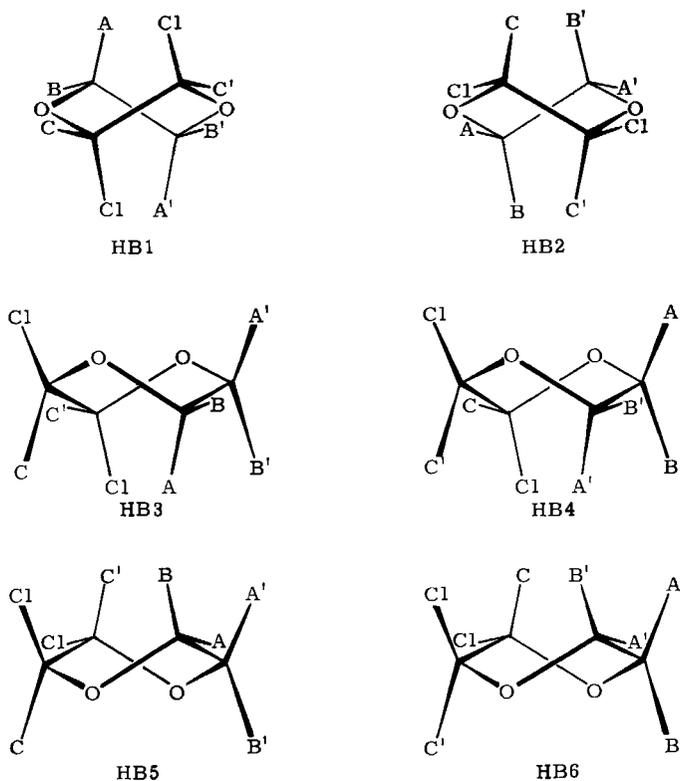
Abbild. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Boot- und halbrotierten Bootformen.

Sieht man von der Bezeichnung der Protonen ab, so lassen sich einige Konformere durch Symmetrieeoperationen paarweise ineinander überführen. Das bedeutet Identität der Populationen der Partner im Gleichgewichtsgemisch. Man kann diese Paare

<sup>6)</sup> H. H. Lau, *Angew. Chem.* **73**, 423 (1961).

<sup>7)</sup> W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreger und W. N. Hubbard, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 606 (1961).

leicht in Abbild. 5 auffinden. Konformationen, die durch Spiegelung an der Linie S in-  
einander übergehen, haben gleiche Populationen. Wie man sieht, kommen nur je  
zwei Bootformen einfach vor, nämlich BT 3 und BT 4 von **1** und HB 1 und HB 2 von **2**.  
Ferner sind die Populationen beider Sesselformen von **1** identisch, nicht jedoch die von **2**.



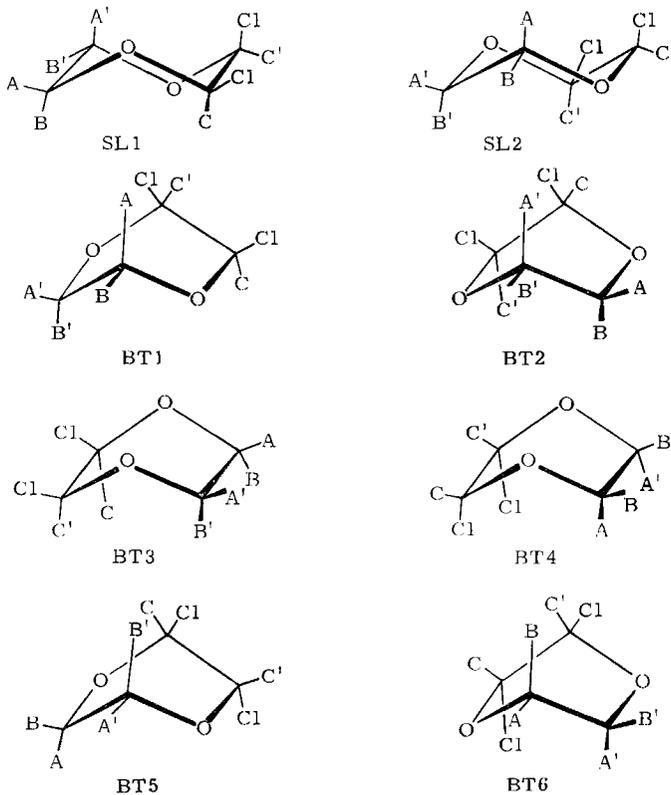
Abbild. 2. Halbrotierte Bootformen eines Enantiomeren des *trans*-2.3-Dichlor-dioxans (**2**)

Beide Verbindungen besitzen nach *Altona* und *Romers*<sup>2,8)</sup> Sesselform im *Kristall* und zwar **2** Form SL1, Chlor *diaxial*. Wohl infolge von 1.3-Wechselwirkungen mit den axialen Protonen sind die Konformer leicht verformt; Chlor in axialer Position ragt ein wenig aus dem Sessel heraus. Für die Diederwinkel zwischen den Chlorsubstituenten fanden die Autoren 50.5° (**1**) bzw. 163° (**2**). Alle Diederwinkel im Ringgerüst von **2** sind < 60°.

Während im Cyclohexan der Energieunterschied zwischen Boot- und Sesselformen beträchtlich ist, erscheinen im 1.4-Dioxan auch die Bootformen recht attraktiv. Es mag also durchaus sein, daß die bevorzugte Konformation im *Kristall* nicht mit derjenigen in *Lösung* übereinstimmt. Sieht man von Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs ab, dann steht im Dioxan nur eine starke 1.4-Wechsel-

<sup>8)</sup> *C. Altona* und *C. Romers*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 1080 (1963).

wirkung in den Konformeren BT 1, BT 2, BT 5 und BT 6 zwei 1,3-Wechselwirkungen in den Sesselformen SL 1 und SL 2 gegenüber. Durch Ausweichen zu den halbrotierten Formen kann die transannulare Spannung noch etwas vermindert werden. In gleicher Weise werden BT 3 und BT 4 ihre hohe Pitzer-Spannung vermindern. Die halbrotierten Formen<sup>9)</sup> erscheinen somit als Minima der Potentialkurve; die reinen Bootformen als Maxima<sup>7)</sup>. Wir werden deshalb die Diskussion anhand der Formen SL und HB allein fortsetzen.

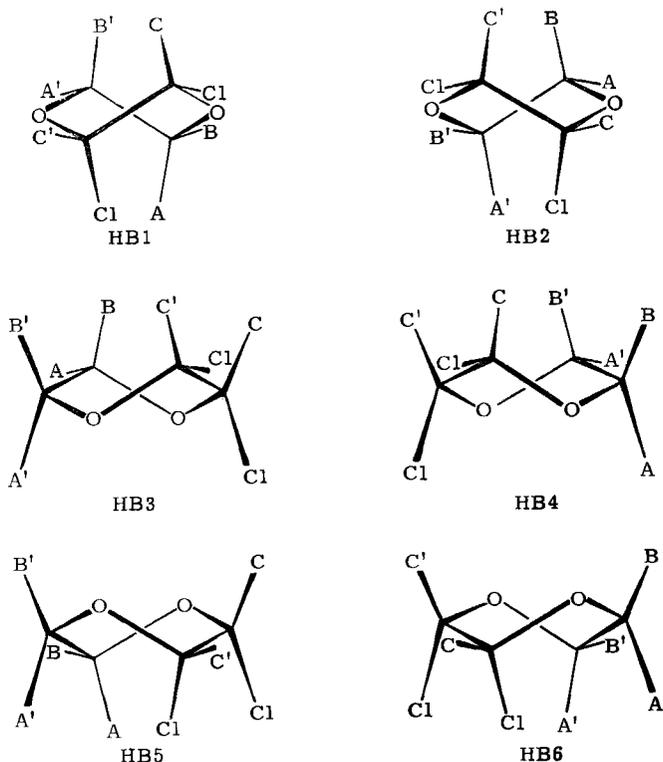


Abbild. 3. Sessel- und Bootformen von *cis*-2,3-Dichlor-dioxan (1)

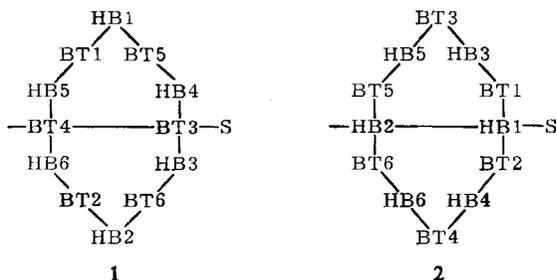
Die PMR-Spektren von **1** und **2** zeigen nur Signale je einer einzigen Molekülform. Unter Berücksichtigung des Zeitmaßstabs der KMR heißt das, daß alle Konformeren meßbarer Konzentration schnell äquilibrieren. Alle SL- und HB-Formen von **1** treten paarweise auf; die Anwesenheit von mindestens zwei Konformeren wurde von *Altona* und *Romers*<sup>2)</sup> durch Tieftemperatur-PMR sichergestellt. Bei **2** mag es sich aber durchaus um ein einziges Konformerer handeln. Ist das richtig, dann muß **2** in einer der Formen SL 1, SL 2, HB 1 oder HB 2 vorliegen, da nur sie die für ein AA'BB'CC'-Spektrum notwendige *Symmetrie* besitzen.

<sup>9)</sup> Die „halbrotierten“ Konformeren brauchen durchaus nicht exakt auf halbem Wege zu liegen.

Den Protonen 5 und 6 in der Tabelle lassen sich die Protonen in 2- und 3-Stellung direkt zuordnen. Die Identifizierung der restlichen ist dagegen nicht trivial. Vergleicht man die Partner von Paaren identischer Populationen in den Abbild. 1–4, so findet man, daß A und A' (bzw. B, B' sowie C, C') wechselseitig ineinander übergehen.



Abbild. 4. Halbrotierte Bootformen von *cis*-2.3-Dichlor-dioxan (1)



Abbild. 5. Schema des Zusammenhangs zwischen den verschiedenen Bootformen

Ist die Umlagerungsgeschwindigkeit der Partner ineinander genügend groß, so wird man A und A' (bzw. B, B' sowie C, C') mit gleicher chemischer Verschiebung beobachten, nämlich dem Mittel  $(\nu_A + \nu_{A'})/2$  (bzw.  $(\nu_B + \nu_{B'})/2$  und  $(\nu_C + \nu_{C'})/2$ ).

Ferner zeigt sich in allen SL- und HB-Konformationen, daß in **2** A und A' *anti-periplanar*, wenn B und B' *synclinal*, für **1** dagegen A und A' sowie B und B' immer *synclinal*. Da die konformative Beziehung innerhalb der Paare identisch ist, erwartet man für ein jedes Paar mittlere Kopplungskonstanten  $J_{AA'}$  und  $J_{BB'}$ , die mit denen der einzelnen Partner identisch sind, nämlich

$$\text{für 1: } J_{AA'} \approx J_g \approx J_{BB'}$$

$$\text{für 2: } J_g \approx J_{AA'} + J_{BB'} \approx J_t; \quad J_t \approx J_{AA'} + J_{BB'} \approx J_g$$

je nach Konformerpaar.

Mit den gleichen Argumenten läßt sich folgern

$$\text{für 1 und 2: } J_{AB} = J_{A'B'} \approx J_{\text{gem}}$$

$$\text{für 1: } J_{AB'} = J_{A'B} \approx (J_g + J_t)/2$$

$$\text{für 2: } J_{AB'} = J_{A'B} \approx J_g$$

als mittlere Kopplungskonstanten jeden Konformerpaars.

In den obigen Gleichungen bedeuten  $J_g$ ,  $J_t$  und  $J_{\text{gem}}$  die Kopplungskonstanten, die zwischen *gauche*-, *trans*-, und *gem*-ständigen Protonen gelten.

Diese Folgerungen bleiben auch dann noch richtig, wenn es sich im Fall von **2** um die symmetrischen Konformer SL 1, SL 2, HB 1 und HB 2 handelt.

Für die geminale Kopplungskonstante kann man je nach der Orientierung der Sauerstoffs substituenten ca.  $-10.5 \pm 1.5$  Hz erwarten<sup>10)</sup> und somit  $J_{AB} = J_{A'B'} = J_{14} = J_{23}$ . Für ein Äthan mit zwei Sauerstoffs substituenten berechnet man  $J_g = 3.1$  Hz und  $J_t = 10.3$  Hz<sup>11)</sup>. Für **2** sollte dann  $J_{13} = J_{24} = 3.1$  Hz gelten, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.  $J_{12}$  und  $J_{34}$  sind dann das *gauche-trans*-Paar, für das man allerdings 12.37 und 0.59 Hz anstelle von 10.3 und 3.1 Hz findet. Der kleine Wert von  $J_{34}$  kann nur mit einer Aufweitung des Diederwinkels zwischen den Protonen 3 und 4 von  $60^\circ$  näher zu  $90^\circ$  erklärt werden.  $J_{AB'}$  und  $J_{A'B}$  werden von einer solchen Verdrehung weit weniger beeinflusst, sollten aber ein wenig größer als beim Winkel von  $60^\circ$  sein. Das mag sich in der geringen Differenz von 0.18 zwischen experimentellem und Erwartungswert widerspiegeln.  $J_{12}$  ist jedoch ein wenig größer als vermutet. Die Nähe der Protonen 1 und 2 zu den Chloratomen in allen Konformationen mag durchaus einen Sondereinfluß haben. Ferner scheint die Bindung zwischen C-5 und C-6 wenigstens im Kristall ein wenig kürzer als der normale C—C-Abstand zu sein, was zu etwas größeren vicinalen Kopplungskonstanten führen sollte<sup>12)</sup>.

$J_{56}$  mit 0.36 Hz kann wie  $J_{34}$ , selbst unter Berücksichtigung des Effekts der beiden Chloratome, nur als durch Winkelvergrößerung modifizierte *gauche*-Kopplungskonstante verstanden werden. Die beiden Chloratome nehmen also *anti-periplanare* Lage zueinander ein. Nur SL 1, HB 1, HB 3 und HB 4 von **2** genügen dieser Bedingung. Ferner ist in HB 1, zwischen BT 1 und BT 2 liegend, der Winkel zwischen C

<sup>10)</sup> D. D. Perrin und D. R. Perrin, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1922 (1962); H. Conroy und J. K. Chakrabarti, Tetrahedron Letters [London] **4**, 6 (1959); J. F. Bagli, P. E. Marand und R. Gaudry, J. org. Chemistry **28**, 1207 (1963).

<sup>11)</sup> Privatmittel. von A. A. Bothner-By; berechnet von einer Korrelation von 64 sorgfältig gemessenen Kopplungskonstanten in Verbindungen mit bekannter Konformation bzw. Population unter Berücksichtigung des Elektronegativitätseffekts von Substituenten.

<sup>12)</sup> M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

und C' sowie derjenige zwischen B und B'  $< 60^\circ$ . Es bleiben also nur HB3 und HB4 sowie SL1 übrig. SL1 muß dann allerdings etwas verformt sein und zwar in eben der von *Altona* und *Romers*<sup>8)</sup> im Kristall gefundenen Weise.

Sowohl für ein schnell äquilibrierendes Paar HB3–HB4 als auch für das Konformere SL1 würde man die *trans*-gekoppelten Protonen 1 und 2 bei geringerer Feldstärke als 3 und 4 erwarten, wie man es im Experiment beobachtet. Doch ist, wie ein Vergleich der Abbildungen 1 und 2 lehrt, die Benennung des *anti-periplanaren* Protonenpaares 1–2 mit der des *synclinalen* Paares 3–4 in SL1 einerseits und HB3 und HB4 andererseits vertauscht. Eine rasche Äquilibration aller drei Formen würde also zu einer Mittelung von modifizierten *gauche*- und *trans*-Kopplungskonstanten führen. Der kleine Wert von  $J_{34}$  lehrt, daß dies nur in ganz geringem Ausmaß der Fall sein kann. **2** liegt also entweder ausschließlich als SL1 vor oder als schnell äquilibrierendes Gemisch der Konformeren HB3 und HB4 allein.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen kann mit unserem Material allein nicht getroffen werden. Die Größe des von *Altona*, *Romers* und *Havinga*<sup>13)</sup> bestimmten Dipolmoments (1.63 Debye in  $\text{CCl}_4$ ) erscheint uns in guter Übereinstimmung mit Konformation SL1. Im Fall des äquilibrierenden Gemisches ist die beobachtbare Größe die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Dipolmomente der beteiligten Formen<sup>14)</sup>, also wegen der „Identität“ von HB3 und HB4 hier gerade gleich dem Moment von HB3, für das wir allerdings einen etwas größeren Wert erwarten würden. Ferner sind nach *Altona*, *Romers* und *Havinga*<sup>13)</sup> die Raman- und IR-Spektren von **2** in Lösung und im festen Zustand gleich. Alle Argumente sprechen also für die *Sesselform* SL1 als bevorzugte Konformation von **2**.

Die *long-range*-Kopplungskonstanten  $J_{15} = J_{26}$  und  $J_{36} = J_{45}$  interpretieren wir als Kopplungen über vier Bindungen, da wir für die Kopplungskonstanten über fünf Bindungen  $J_{16} = J_{25}$  und  $J_{35} = J_{46}$  kleinere Absolutwerte erwarten. Vom mathematischen Standpunkt sind jedoch beide möglichen Zuordnungen äquivalent, da sie sich nur in der Vertauschung der Bezeichnung der Protonen 1 und 2 unterscheiden.

Wegen der andersartigen Symmetrie der *cis*-Verbindung **1** und der Abwesenheit von *long-range*-Kopplungen ist die chemische Verschiebung als Mittel zur Konformationsanalyse hier wertlos; die geringere Verschiebung zwischen A- und B-Protonen im Vergleich zu **2** ist mit sämtlichen SL- und HB-Konformeren von **1** vereinbar. Ferner führt die Tatsache, daß alle Formen paarweise auftreten, zu einer recht geringen Konformationsabhängigkeit der beobachtbaren Kopplungskonstanten. Der Erwartungswert der mittleren Kopplungskonstanten  $J_{AB'} = J_{A'B}$  für ein Paar unverzerrter Formen SL1 und SL2 ist nämlich mit 6.7 Hz nur wenig verschieden von 6.48, dem Mittelwert von  $J_{12}$  und  $J_{34}$  der Verbindung **2**. Die letzteren Kopplungskonstanten darf man wohl als charakteristisch für HB3 bis HB6 sowie verformtes SL1 und SL2 ansehen. In HB1 und HB2 sind dagegen die Diederwinkel zwischen vicinalen „äquatorialen“ Substituenten  $< 60^\circ$ ;  $J_{AB'}$  und  $J_{A'B}$  sollten hier ein wenig  $> 6.7$  Hz,  $J_{AA'}$  und  $J_{BB'}$  ein wenig  $< 3.1$  Hz sein. Trotz der hier geringen Schärfe des Kopplungskon-

<sup>13)</sup> C. *Altona*, C. *Romers* und E. *Havinga*, *Tetrahedron Letters* [London] **10**, 16 (1959).

<sup>14)</sup> C. P. *Smyth*, *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y. 1955.

stanten-Arguments glauben wir, daß die gefundenen Werte  $J_{AB'} = 6.35$ ,  $J_{AA'} = 3.21$  und  $J_{BB'} = 3.20$  Hz gegen eine hohe Konzentration von HB1 und HB2 im Gleichgewichtsgemisch sprechen.

Der Befund von *Altona* und *Romers*<sup>2)</sup>, daß das bei Raumtemperatur scharfe Signal der Protonen C und C' bei  $-128^\circ$  in zwei Linien aufspaltet, beweist das Vorhandensein mindestens eines Konformerpaars, vermag jedoch nicht die Anwesenheit von mehr als zwei Konformeren auszuschließen. In Anbetracht der kleinen zu erwartenden Kopplung  $J_{CC'}$  (für ein nicht äquilibrierendes Gemisch von nur zwei Konformeren identischer Population würde man ein AB-Spektrum erwarten) und der Schwierigkeit von PMR-Experimenten bei extrem niedrigen Temperaturen möchten wir aber von einer eingehenden Diskussion Abstand nehmen. In der Identität der IR- und Raman-Spektren in Lösung und im festen Zustand sehen wir jedoch ein Indiz für eine bevorzugte Rolle der Konformeren SL 1 und SL 2 von **1**<sup>13)</sup>.

Herrn Prof. Dr. A. A. Bothner-By danke ich für anregende Diskussion und sein Interesse. Ein NATO-Forschungsstipendium und eine Beihilfe der National Science Foundation ermöglichte die Anfertigung dieser Arbeit. Dafür sei aufrichtig gedankt.

## Beschreibung der Versuche

*cis*-2,3-Dichlor-dioxan (**1**) ( $53^\circ$ -Isomeres) wurde nach *Summerbell* und *Lunk*<sup>15)</sup>, das *trans*-Isomere ( $31^\circ$ -Isomere) nach *Boeseken*, *Tellegen* und *Henriquez*<sup>16)</sup> synthetisiert.

*Bereitung der Proben:* Die in Varian-Präzisionsröhrchen eingeschmolzenen und i. Vak. entgasten PMR-Proben enthielten für **1** die bei Raumtemperatur gesättigte Lösung in  $CCl_4$  und für **2** ein Gemisch 1:1 mit dem gleichen Lösungsmittel sowie als inneren Standard 5% TMS (Tetramethylsilan) in beiden Fällen. Die Abwesenheit von fremden Protonensignalen diene als Reinheitskriterium.

*Die Aufnahme der Spektren* erfolgte mit dem A-60-Spektrometer der Varian Ass., Palo Alto, bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0.1 cm/sec. Zur Kalibrierung mit Hilfe der Seitenbandtechnik diene ein Hewlett-Packard-Frequenzgenerator 201 CR zusammen mit einem elektronischen Frequenzzähler Hewlett-Packard 522 B. Für **1** war der Maßstab von ein Hz/cm ausreichend; im Fall der Verbindung **2** wurde der Maßstab auf 0.4 Hz/cm gedehnt. Je 4 Spektren wurden bei der Messung der Linienpositionen gemittelt und zwar je zwei im Sinne steigender Feldstärke aufgenommen und zwei im Gegensinne.

Zur Spin-Entkopplung wurde ein Varian-HR-60-Gerät mit R. S. I.-Spin-Decoupler und den oben genannten Hewlett-Packard-Geräten benutzt. Bei konstanter magnetischer Feldstärke (*locked-in*) wurde das Spektrum in Abhängigkeit von der Frequenz aufgezeichnet. Ein weiterer Hewlett-Packard-Audiooscillator, Modell 202 A, diene zur Erzeugung der variablen Frequenz und wurde so abgeändert, daß er gleichzeitig eine frequenzlineare Spannung zur Steuerung des Moseley-Autograph-X, Y-Recorders lieferte.

<sup>15)</sup> R. K. Summerbell und H. E. Lunk, J. Amer. chem. Soc. 79, 4802 (1957).

<sup>16)</sup> J. Boeseken, F. Tellegen und P. C. Henriquez, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 909 (1931).  
[359/65]