

Albrecht Mannschreck, Reiner Radeglia, Egon Gründemann und Roland Ohme

Protonenresonanz-Untersuchungen zur Inversion am dreibindigen Stickstoffatom, I

## Der Diaziridin-Ring als Asymmetriezentrum

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg (A. M.), der Arbeitsgruppe Physikalische Methoden der analytischen Chemie (R. R.) und dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

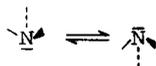
(Eingegangen am 5. November 1966)

■

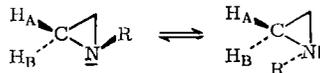
Die magnetische Protonenresonanz der substituierten Diaziridine 2–8<sup>1)</sup> zeigt, daß der gesättigte C–N–N-Dreiring ein Asymmetriezentrum darstellt. Die Inversion an mindestens einem der beiden Stickstoffatome verläuft demnach verhältnismäßig langsam. Die freie Enthalpie der Aktivierung muß bei einigen der untersuchten Verbindungen größer als 21 kcal/Mol sein.

■

Am dreibindigen Stickstoffatom findet im allgemeinen eine rasche Inversion statt<sup>2)</sup>, die dafür verantwortlich ist, daß nur bei räumlicher Fixierung aller drei Bindungen Antipoden isoliert werden können<sup>3)</sup>. Weiter verhindert diese Inversion



die Beobachtung einer magnetischen Nichtäquivalenz, etwa von Methylenprotonen geeigneter Amine  $RCH_2-NR'R''$ , während eine solche in Ammonium-Ionen<sup>4)</sup>  $[RCH_2-NR'R''R''']^{\oplus}$  ebenso auftritt wie in entsprechenden Kohlenstoffverbindungen  $RCH_2-CR'R''R'''$ . Bottini und Roberts<sup>5)</sup> zeigten jedoch an einer Reihe von Aziridinen, daß die Protonen  $H_A$  und  $H_B$  auf verschiedenen Seiten des Rings durch magnetische Kernresonanzmessungen unterschieden werden können:



1) R. Ohme, E. Schmitz und P. Dolge, Chem. Ber. 99, 2104 (1966).

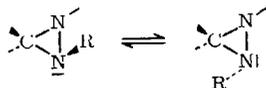
2) Vgl. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 253, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

3) V. Prelog und P. Wieland, Helv. chim. Acta 27, 1127 (1944).

4) R. W. Horobin, J. McKenna und J. M. McKenna, Tetrahedron [London], Suppl. 7, 35 (1966).

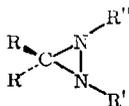
5) A. T. Bottini und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5203 (1958).

Die Stickstoff-Inversion verläuft hier also „langsam“ in bezug auf die Zeitskala der Protonenresonanz. Ähnliche Befunde liegen für weitere Aziridine<sup>6)</sup> und für einige Oxaziridine<sup>7)</sup> vor. Wir untersuchten daher die Protonenresonanz-Spektren einiger seit kurzem zugänglicher Diaziridin-Derivate<sup>1)</sup>, um Aussagen über die Geschwindigkeit der Inversion



zu machen.

Bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** kann eine Nichtäquivalenz der Ringprotonen ( $R = H$ ) nur dann auftreten, wenn sich die Substituenten  $R'$  und  $R''$  zueinander in *cis*-Stellung befinden. Für alle drei Substanzen zeigen jedoch die Spektren für die Ring-Wasserstoffatome nur ein scharfes Signal bei  $\tau = 7.8$  (Tab. S. 1780). Wenn eine langsame Inversion stattfindet, müssen die Reste  $R'$  und  $R''$  somit *trans*-ständig sein, während bei schneller Inversion keine Aussage über die relative Lage der Substituenten möglich ist, weil dann die beiden Protonen der Ring-Methylengruppe im zeitlichen Mittel gleichwertig sind.



	R	R'	R''
<b>1</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>2</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>3</b>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>4</b>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
<b>5</b>	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(OH)-CCl <sub>3</sub>

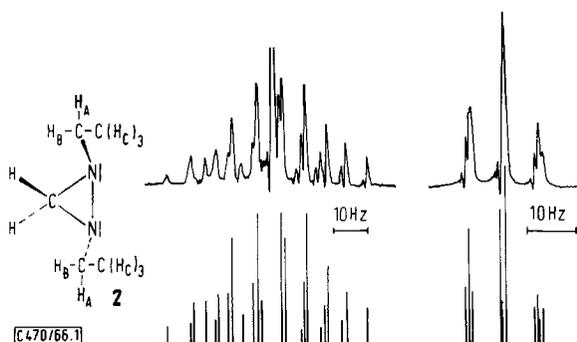
Das Spektrum der Äthylprotonen des 1.2-Diäthyl-diaziridins (**2**) entspricht nicht einem  $A_2B_3$ -, sondern einem  $ABC_3$ -System (Abbild. 1). Die beiden Methylen-Wasserstoffatome jedes Äthylrestes sind trotz schneller Rotation um die C-N-Achse nicht äquivalent und haben daher unterschiedliche chemische Verschiebungen. In erster Näherung ergeben diese beiden Protonen die vier Linien eines  $AB$ -Spektrums, von denen jede durch Kopplung mit der benachbarten Methylgruppe in ein Quartett aufgespalten wird. In Abbild. 1 ist unterhalb des gemessenen Spektrums das mit der Rechenmaschine ZRA-1 berechnete  $ABC_3$ -Spektrum aufgezeichnet<sup>8)</sup>. Die verwendeten Parameter sind:

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 7.61 & J_{AB} = -11.6 \text{ Hz} \\ \tau_B = 8.01 & J_{AC} = 7.4 \text{ Hz} \\ \tau_C = 8.94 & J_{BC} = 6.6 \text{ Hz} \end{array}$$

<sup>6)</sup> A. T. Bottini, R. L. Van Etten und A. J. Davidson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 755 (1965); A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving und J. B. Bush, ebenda **87**, 1050 (1965); dort weitere Literaturangaben; T. J. Bardos, C. Szantay und C. K. Navada, ebenda **87**, 5796 (1965); F. A. L. Anet und J. M. Osyany, ebenda **89**, 352 (1967); F. A. L. Anet, R. D. Trepka und D. J. Cram, ebenda **89**, 357 (1967).

<sup>7)</sup> W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5739 (1957); E. Gründemann und R. Radeglia, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>8)</sup> Wir danken Herrn Dipl.-Phys. K. Arnold vom Physikalischen Institut der Universität Leipzig für diese Berechnungen.



Abbild. 1. Protonenresonanz von 1,2-Diäthyl-diaziridin (**2**) in  $\text{CCl}_4$  bei  $23^\circ$ . Das intensive Singulett im linken Teil des Spektrums rührt von den Ringprotonen her. Die Signale der Methylgruppen sind mit geringerer Verstärkung aufgenommen bzw. gezeichnet worden als die der Methylengruppen

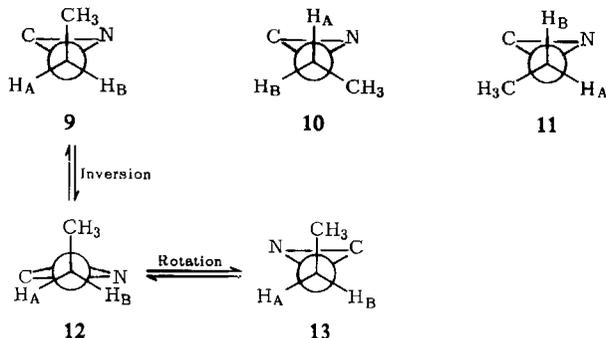
$\tau$ -Werte von Diaziridinen

	Lösungs- mittel	R		R'				R''	Tempe- ratur
		H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}\text{---}\text{CH}_3$		
1	$\text{CCl}_4$	7.81	—	7.73	—	—	—	$= \text{R}'$	$23^\circ$
2	$\text{CCl}_4$	7.80	—	—	7.61 8.01	—	8.94	$= \text{R}'$	$23^\circ$
3	$\text{CCl}_4$	7.83	—	—	—	8.43	8.92 9.07	$= \text{R}'$	$23^\circ$
4	Diphenyl- äther	7.64 7.82	—	—	—	—	9.05	8.55 <sup>a)</sup>	$23^\circ$
5	$\text{CCl}_4$	7.67 7.98	—	—	—	—	8.9		$36^\circ$
6	$\text{CHCl}_3$	—	8.61 8.63	—	—	7.71	8.86 8.97	8.0 <sup>a)</sup>	$36^\circ$
7	$\text{CDCl}_3$	—	8.54 8.65	7.40	—	—	—		$36^\circ$
7	Diphenyl- äther	—	8.77 8.81	7.64	—	—	—		$36^\circ$
8	$\text{CDCl}_3$	—	8.60 8.60	7.41	—	—	—	5.1 <sup>a)</sup> 5.74	$36^\circ$
8	Dimethyl- sulfoxid- $d_6$	—	8.63 8.70	7.63	—	—	—	2.8 <sup>a)</sup> 5.98	$36^\circ$

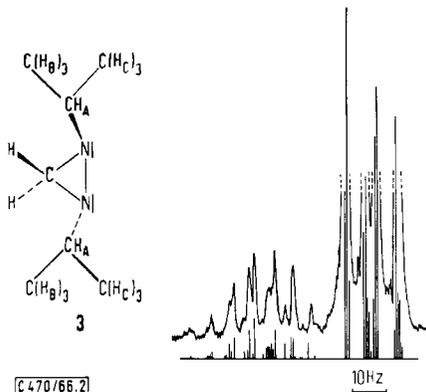
a) Verbreiterte Absorption (NH bzw. OH).

Es wurde nicht geprüft, ob dieser Satz von Parametern der einzige ist, der das beobachtete Spektrum erklärt. Diese Einschränkung ändert jedoch nichts an der festgestellten Nichtäquivalenz von  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  in **2**, die in unserem Zusammenhang wichtig ist. Die Differenz der chemischen Verschiebungen dieser beiden Protonen beträgt in  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemperatur  $\Delta\nu = 23.9$  Hz; sie wird durch die magnetische Anisotropie eines asymmetrischen Molekülteiles und durch unterschiedliche Besetzungszahlen der drei möglichen Rotationsisomeren **9**, **10** und **11** hervorgerufen. Im Falle einer hinreichend schnellen Inversion — z. B. des Übergangs von **9** in **12** — müßte die vorliegende Asymmetrie aufgehoben werden, da dann die Protonen  $\text{H}_A$  in **9** und  $\text{H}_B$

in **13** äquivalent wären. Die beobachtete Nichtäquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Protonen der Äthylgruppen beweist, daß die Inversion bei Raumtemperatur langsam vonstatten geht.



Ähnlich verhalten sich die Methylgruppen im 1.2-Diisopropyl-diaziridin (**3**). Wegen der magnetischen Anisotropie des asymmetrischen Diaziridin-Rings besteht hier bei  $23^\circ$  eine Differenz der chemischen Verschiebungen von 9 Hz (Abbild. 2).



Abbild. 2. Protonenresonanz der Isopropylgruppen von 1.2-Diisopropyl-diaziridin (**3**) in  $\text{CCl}_4$  bei  $23^\circ$

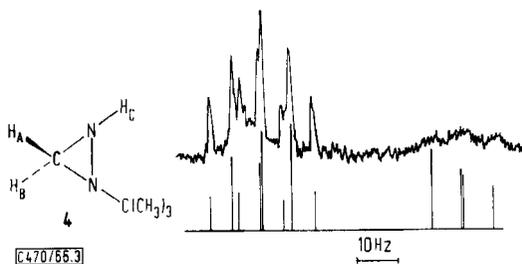
Das Spektrum wurde nach  $\text{AB}_3\text{C}_3$  mit folgenden Parametern berechnet:

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 8.43 & J_{AB} = 6.0 \text{ Hz} \\ \tau_B = 8.92 & J_{AC} = 6.3 \text{ Hz} \\ \tau_C = 9.07 & J_{BC} = 0.0 \text{ Hz} \end{array}$$

Da beim 1-tert.-Butyl-diaziridin (**4**) die Substituenten  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  ungleich sind ( $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ), beobachtet man als Folge der langsamen Inversion eine Nichtäquivalenz der beiden Ring-Methylenprotonen ( $\Delta\nu = 10.8 \text{ Hz}$ ) (Abbild. 3).

Sie erscheinen durch Kopplung mit dem NH-Proton ( $J_{AC} = J_{BC} = 7.5 \text{ Hz}$ ) als AB-Teil eines ABC-Spektrums. Der C-Teil ist hierbei durch die Quadrupol-Relaxation des  $^{14}\text{N}$ -Kerns verbreitert. Zur Berechnung als ABC-Spektrum dienten folgende Parameter:

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 7.64 & J_{AB} = 5.55 \text{ Hz} \\ \tau_B = 7.82 & J_{AC} = 7.5 \text{ Hz} \\ \tau_C = 8.55 & J_{BC} = 7.5 \text{ Hz} \end{array}$$



Abbild. 3. Protonenresonanz der Ringprotonen von 1-tert.-Butyl-diaziridin (**4**) in Diphenyläther bei 23°

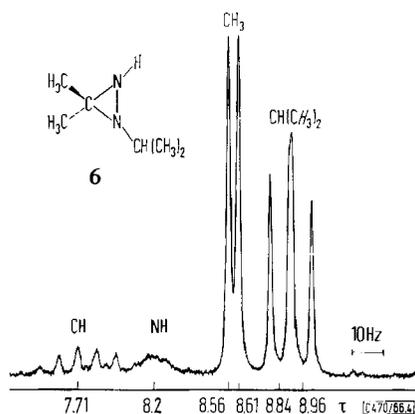
Die Spektren von **2**, **3** und **4** wurden außerdem in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen, wobei wir **2** und **3** in  $\text{CCl}_4$  im abgeschmolzenen Röhrchen, **4** dagegen in Diphenyläther als Lösungsmittel untersuchten. Bei allen drei Diaziridinen bleibt der ursprüngliche Spektrentyp bis 145° erhalten. Die stärkste Temperaturabhängigkeit beobachtet man bei **2**. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  beträgt in  $\text{CCl}_4$   $\Delta\nu = 33.0$  Hz bei  $-45^\circ$  und 14.1 Hz bei  $+110^\circ$ . Die Verringerung von  $\Delta\nu$  erfolgt dabei nicht durch Beschleunigung des Inversionsvorgangs, weil dann bei hinreichend hoher Geschwindigkeit eine Linienverbreiterung auftreten müßte. Die Ursache wird vielmehr ein Angleichen der Besetzungszahlen der drei Rotationsisomeren **9**, **10** und **11** an einen Wert von  $33\frac{1}{3}\%$  sein. Bei **3** bleiben die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen konstant. Hier sind die Besetzungszahlen der Rotationsisomeren anscheinend so unterschiedlich, daß sich ein Angleichen, das sicherlich ebenfalls stattfindet, im Spektrum noch nicht bemerkbar macht. Wegen der geringen thermischen Stabilität der Verbindungen konnte die Temperatur nicht so weit erhöht werden, daß eine Koaleszenz einander entsprechender Signale eintrat.

Das Spektrum des Bicyclus **5** ist recht kompliziert, doch läßt sich auf Grund der chemischen Verschiebungen und Intensitäten in mehreren Lösungsmitteln das AB-System bei ungefähr  $\tau = 7.8$  der Diaziridin-Methylengruppe zuordnen (Tab.).  $J_{AB}$  beträgt jeweils 4.5 Hz, was mit dem Ergebnis der ABC-Analyse von **4** ( $J_{AB} = 5.5$  Hz) befriedigend übereinstimmt. Auch in anderen dreigliedrigen Ringen wurden geminale Kopplungskonstanten von dieser Größenordnung gefunden<sup>9)</sup>.

3,3-Dimethyl-1-isopropyl-diaziridin (**6**) zeigt sowohl die oben besprochene Nicht-äquivalenz der Methylprotonen der Isopropylgruppe als auch zwei getrennte Ring-Methylsignale (Tab.); diese unterscheiden sich in  $\text{CHCl}_3$  bei  $36^\circ$  um  $\Delta\tau = 0.02$ , in  $\text{CDBr}_3$  bei  $110^\circ$  und bei  $36^\circ$  um 0.05 (Abbild. 4) sowie im Spektrum der reinen Flüssigkeit bei  $135^\circ$  um  $\Delta\tau = 0.02$  ( $\Delta\nu = 1.2$  Hz) und bei  $36^\circ$  um 0.01. Auch die Nicht-äquivalenz in der Isopropylgruppe in  $\text{CDBr}_3$  ( $\Delta\tau = 0.12$ ) bzw. ohne Lösungsmittel ( $\Delta\tau = 0.09$ ) bleibt bei  $110$  bzw.  $135^\circ$  praktisch unverändert. Die beiden  $\text{CH-CH}_3$ -Kopplungskonstanten unterscheiden sich nicht merklich und betragen 6.5 Hz.

Bei den 3,3-Dimethyl-diaziridinen **7** (in  $\text{CDCl}_3$  und in Diphenyläther) und **8** (in Dimethylsulfoxid- $d_6$ ) ist die Verschiedenheit der Ring-Methylgruppen deutlicher ausgeprägt (Tab.). In  $\text{CDCl}_3$  zeigt **8** allerdings nur ein scharfes Methylsignal bei

<sup>9)</sup> A. A. Bothner-By in: J. S. Waugh (Hrsg.), Advances in Magnetic Resonance, Bd. 1, S. 195, Academic Press, New York 1965.



Abbild. 4. Protonenresonanz von 3,3-Dimethyl-1-isopropyl-diaziridin (6) in  $\text{CDBr}_3$  bei  $36^\circ$

$\tau = 8.60$ . Auf Grund der vielfältigen Ursachen für chemische Verschiebungen ist jedoch der Schluß von einer Äquivalenz im Spektrum auf eine strukturelle Äquivalenz zweier Protonengruppen im allgemeinen nicht erlaubt, so daß das Auftreten eines einzigen Signals in  $\text{CDCl}_3$  unseren übrigen Ergebnissen nicht widerspricht. Für 7 beobachtet man auch bei  $100^\circ$  in Diphenyläther zwei getrennte C-Methyl-Signale ( $\Delta\tau = 0.02$ ,  $\Delta\nu = 1.1$  Hz).

Die Diaziridine 5 und 8 enthalten je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß auch bei rascher Inversion das Fehlen einer Symmetrieebene und damit die beobachtete Nichtäquivalenz verständlich wären. Bei 5 könnte überdies der angegliederte Fünfring eine Rolle spielen. Die Nichtäquivalenzen in 2, 3, 4, 6 und 7 lassen sich nur mit einer Inversionsfrequenz in Einklang bringen, die so klein ist, daß das Spektrometer nichtäquivalente Protonen getrennt registrieren kann. Unsere Befunde können auch mit langsamer Inversion am einen und schneller am anderen Stickstoffatom erklärt werden. In 2 und 3 entfällt diese Möglichkeit, da beide N-Atome gleichwertig sind.

Bei der Aufspaltungs- oder Verschmelzungstemperatur  $T_c$ , die wir in keinem Fall erreichten, sollte die beobachtete Nichtäquivalenz, z. B. die Verschiedenheit der C-Methyl-Gruppen in 7, gerade verschwinden. Für die Geschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur gilt<sup>10)</sup>

$$k_c = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22 \Delta\nu \quad (1)$$

wobei  $\Delta\nu$  die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppen bedeutet. Für Temperaturen  $T_n$  unterhalb der Aufspaltungstemperatur gilt

$$k_n < 2.22 \Delta\nu \quad (2)$$

d. h. wir erhalten einen oberen Grenzwert für  $k_n$  bei der Temperatur  $T_n$ . Für 7 findet man beispielsweise mit  $\Delta\nu = 1.1$  Hz in Diphenyläther bei  $100^\circ$   $k_{100} < 2.4 \text{ sec}^{-1}$ ; mindestens eines der N-Atome dieses Diaziridins invertiert also bei  $100^\circ$  langsamer

<sup>10)</sup> Vgl. A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. 100, 335 (1967).

als 2.4mal in der Sekunde. Für jeden  $k$ -Wert kann man die zugehörige freie Enthalpie der Aktivierung  $\Delta G_c^\ddagger$  errechnen und erhält mit Gleichung (1) für die Temperatur  $T_c$

$$\Delta G_c^\ddagger = R T_c \ln \frac{k_b T_c \sqrt{2}}{h \pi \Delta \nu} = 4.57 T_c \left( 9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta \nu} \right) \text{ [cal/Mol]}, \quad (3)$$

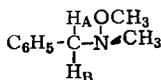
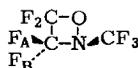
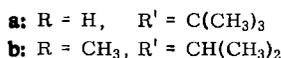
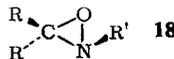
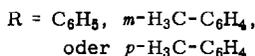
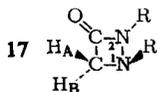
$(k_b = \text{Boltzmann-Konstante})$

mit Gleichung (2) für eine niedrigere Temperatur  $T_n$

$$\Delta G_c^\ddagger > 4.57 T_n \left( 9.97 + \log \frac{T_n}{\Delta \nu} \right) \text{ [cal/Mol]} \quad (4)$$

Wir können damit einen unteren Grenzwert für die freie Enthalpie der Aktivierung  $\Delta G^\ddagger$  angeben. Bei **7** findet man aus der Beziehung (4) mit  $\Delta \nu = 1.1$  Hz (bei 100° in Diphenyläther)  $\Delta G_c^\ddagger > 21$  kcal/Mol. Für **6** ergibt sich analog  $\Delta G_c^\ddagger > 23$  kcal/Mol aus der Messung der reinen Flüssigkeit bei 135° ( $\Delta \nu = 1.2$  Hz). Bei den Diaziridinen **2**, **3** und **4** errechnet man noch etwas höhere Grenzwerte, die jedoch weniger genau sind, weil Gleichung (1) wegen der auftretenden Kopplungen nicht mehr streng gilt.

Bei Betrachtung der bisher bekanntgewordenen Angaben über die Geschwindigkeit der Stickstoff-Inversion erkennen wir folgende Abstufungen: Die Protonenresonanz-Spektren offenkettiger Amine und gesättigter fünf- und sechsgliedriger N-Heterocyclen ergeben keine Anzeichen für eine langsame Inversion<sup>4,11</sup>, die aber bei einer entsprechenden Vierring-Verbindung, dem 1-Äthyl-azetidin, vermutet wurde<sup>4</sup>. Bei den Aziridinen ist diese Tendenz verstärkt<sup>4,5</sup>. Die Einführung eines Heteroatoms in direkter Nachbarschaft zum dreibindigen Stickstoffatom erschwert dessen Inversion zusätzlich, wie man an den folgenden Beispielen sieht: Für das Hydroxylamin-Derivat **14** läßt sich aus den Literaturangaben<sup>12</sup> ein  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von 12.8 kcal/Mol bei 0° berechnen. Das 1,2-Oxazetidin **15** zeigt  $\Delta G_c^\ddagger \approx 10$  kcal/Mol bei -30°<sup>13</sup>, das bicyclische Hydrazin **16** 14.4 kcal/Mol<sup>14</sup>. Für die Inversion am N-1-Atom der 1,2-Diazetidine **17** wurden freie Aktivierungsenthalpien von 12.8 bis 13.7 kcal/Mol bei -11° bis +7° ermittelt<sup>15</sup>. Die Oxaziridine **18**<sup>6</sup> und die in dieser Arbeit untersuchten

**14****15****16**

<sup>11</sup>) Eine Ausnahme stellen Dihydrochinolone dar, deren Inversion sterisch behindert ist: *W. N. Speckamp, U. K. Pandit, P. K. Korver, P. J. van der Haak und H. O. Huisman, Tetrahedron [London] 22, 2413 (1966).*

<sup>12</sup>) *D. L. Griffith und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 4089 (1965). Vgl. R. E. Banks, M. G. Barlow, R. N. Haszeldine und M. K. McCreath, J. chem. Soc. [London] 1965, 7203.*

<sup>13</sup>) *J. Lee und K. G. Orrell, Trans. Faraday Soc. 61, 2342 (1965).*

<sup>14</sup>) *J. E. Anderson und J.-M. Lehn, Bull. Soc. chim. France 1966, 2402.*

<sup>15</sup>) *E. Fahr, W. Fischer, A. Jung, L. Sauer und A. Mannschreck, Tetrahedron Letters [London] 1967, 161.*

Diaziridine **2–8** mit  $\Delta G_c^\ddagger > 21$  kcal/Mol haben die höchsten bisher beobachteten Energieschwellen für die Inversion am dreibindigen Stickstoffatom. Für diese beiden Ringsysteme besteht bei geeigneter Substitution die Möglichkeit zur chemischen Trennung von „Inversionsisomeren“, wobei sowohl Antipoden als auch *cis-trans*-Isomere in Frage kommen.

Wir danken den Herren Professoren Dr. *H. A. Staab*, Heidelberg, und Dr. *E. Schmitz*, Berlin-Adlershof, herzlich für die Förderung dieser Untersuchung.

### Beschreibung der Versuche

Synthesen, Strukturbeweise und Eigenschaften der gemessenen *Diaziridine* sind mit Ausnahme von **7**<sup>16)</sup> an anderen Stellen<sup>1,17,18)</sup> beschrieben. Die verwendeten Proben wurden folgendermaßen charakterisiert: **1**<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>766</sub> 49°; 97.2-proz.;  $n_D^{20}$  1.3958. **2**<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>760</sub> 96–97°; 99.5-proz.;  $n_D^{20}$  1.4110. **3**<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>760</sub> 125–126°;  $n_D^{20}$  1.4101. **4**<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>17</sub> 31–35°. **5**<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>8</sub> 56–57°; 97-proz. **6**<sup>17)</sup>, Sdp.<sub>60</sub> 54–55°; 99-proz.;  $n_D^{20}$  1.4270. **7**<sup>16)</sup>, Schmp. 85–86°. **8**<sup>18)</sup>, Schmp. 134–135°.

Die *Spektren* wurden bei 60 MHz teilweise mit dem 3H-60-Gerät der Firma JEOL (Japan), teilweise mit dem A-60-Gerät der Firma Varian Associates (USA) aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan; die so ermittelten  $\tau$ -Werte sind auf  $\pm 0.04$  genau. Die Kopplungskonstanten *J* und die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\nu$  sind mit einem Fehler von höchstens  $\pm 0.5$  Hz behaftet, die berechneten *J*-Werte für **2**, **3** und **4** nur mit  $\pm 0.1$  Hz.

<sup>16)</sup> *E. Schmitz* und *R. Ohme*, unveröffentlicht.

<sup>17)</sup> *E. Schmitz* und *D. Habisch*, Chem. Ber. **95**, 680 (1962).

<sup>18)</sup> *R. Ohme*, Dissertat., Humboldt-Univ. Berlin 1962.