

Harald Günther, Heinz Klose und Dieter Cremer

¹H-NMR-Studien zur Rotationsisomerie im Vinylcyclopropan-System, I

Eine modifizierte Karplus-Kurve

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 9. Juli 1971)

Mit Hilfe von Modellverbindungen wird eine modifizierte *Karplus*-Kurve für die Diederwinkel-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten über die C—C-Einfachbindung zwischen Dreiring und Doppelbindung im Vinylcyclopropan abgeleitet. Die Beziehung

$${}^3J = 5.0 - 1.8 \cos \Phi + 4.3 \cos 2\Phi$$

wird den experimentellen Befunden am besten gerecht. CNDO/2-Rechnungen bestätigen dieses Ergebnis.

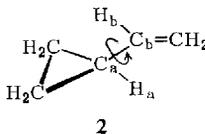
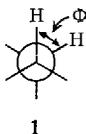
¹H-n.m.r. Studies on the Rotational Isomerism in the Vinylcyclopropane System, I A Modified *Karplus*-Curve

Using model compounds, a modified *Karplus*-curve for the angular dependence of the vicinal H,H coupling constant over the single bond between three membered ring and double bond in vinylcyclopropane is derived. The relation

$${}^3J = 5.0 - 1.8 \cos \Phi + 4.3 \cos 2\Phi$$

fits the experimental data best. CNDO/2 calculations confirm this result.

Dank der Abhängigkeit vicinaler H,H-Kopplungskonstanten vom Torsionswinkel Φ (1)^{1,2} hat die NMR-Spektroskopie unsere Kenntnisse über Rotationsisomere (Rotamere) in offenkettigen gesättigten und ungesättigten Verbindungen wesentlich erweitert. Die Konformationen substituierter Äthane³⁻⁶, Propene^{7, 8} und Butadiene⁹ sind in zahlreichen Arbeiten untersucht worden.



¹) M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).

²) M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

³) R. J. Abraham und L. Cavalli, Molecular Physics **9**, 67 (1965).

⁴) R. J. Abraham, L. Cavalli und K. G. R. Pachler, Molecular Physics **11**, 471 (1966).

⁵) R. C. Hirst und D. M. Grant, J. chem. Physics **40**, 1909 (1964).

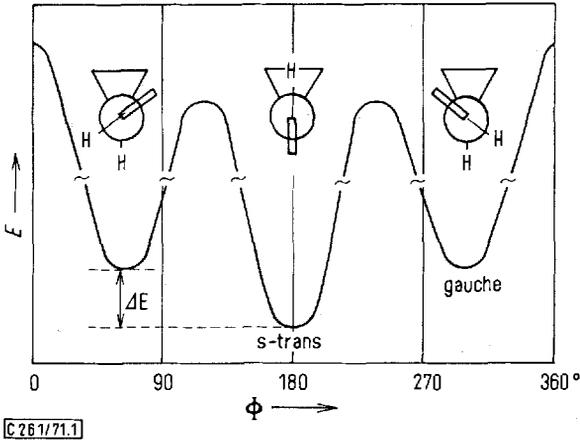
⁶) Wei-chuwan Lin, J. chem. Physics **52**, 2805 (1970).

⁷) A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2748 (1962).

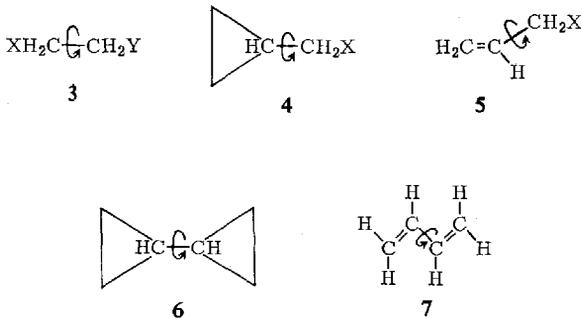
⁸) Übersicht: G. J. Karabatsos und D. J. Fenoglio, in Topics in Stereochemistry, E. L. Eliel und N. L. Allinger Herausgeber, Bd. 5, Wiley-Interscience, New York 1970.

⁹) A. A. Bothner-By und D. F. Koster, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2351 (1968), dort weitere Literatur.

Die ersten Mitteilungen, die sich mit der Rotationsisomerie im Vinylcyclopropan-System beschäftigten, erschienen Anfang 1966^{10,11}. Seit dieser Zeit sind weitere Ergebnisse zu diesem Problem bekanntgeworden¹²⁻¹⁴ und es kann heute als gesichert gelten, daß im Vinylcyclopropan (**2**) die Rotation um die C_a-C_b-Bindung durch ein dreizähliges Potential mit der *s-trans*-Form als Minimum und zwei *gauche*-Formen als energie-reichen Konformationen charakterisiert wird (Abbild. 1). Für die substituierten



Abbild. 1. Qualitativer Potentialverlauf für die innere Rotation im System **2** Systeme Äthan (**3**)¹⁵, Methylcyclopropan (**4**) und Propen (**5**)¹⁵ sowie für Bicyclopropyl (**6**)¹⁶ und **2** ist also mit jeweils drei Rotameren zu rechnen. Beim letzten Glied dieser Reihe, dem Butadien-(1.3) (**7**), wissen wir lediglich mit Sicherheit, daß die Verbindung



- ¹⁰) H. Günther und D. Wendisch, *Angew. Chem.* **78**, 266 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 251 (1966).
¹¹) W. Lüttke und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **78**, 544 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 521 (1966).
¹²) G. R. DeMare und J. S. Martin, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5033 (1966).
¹³) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, *Tetrahedron [London]* **25**, 1531 (1969).
¹⁴) A. de Meijere und W. Lüttke, *Tetrahedron [London]* **25**, 2047 (1969).
¹⁵) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, New York 1966.
¹⁶) O. Bastiansen und A. de Meijere, *Acta chem. scand.* **20**, 516 (1966); *Angew. Chem.* **78**, 142 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 124 (1966).

zu ca. 97% in der *s-trans*-Form vorliegt^{17,18}). Die *s-cis*-Form, deren Existenz bei einem zweizähligen Potentialverlauf zu fordern wäre, konnte bisher nie eindeutig nachgewiesen werden, und neuere Ergebnisse für substituierte Butadiene⁹) sowie die Temperatur-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungskonstante $J(2,3)$ im Butadien selbst sind eher mit der *gauche*-Form ($\Phi \sim 60^\circ$) als energiereicher Konformation vereinbar¹⁹).

Die elektronische Stabilisierung des Systems reicht also offenbar nicht aus, um die ungünstigen Faktoren in der *s-cis*-Form, deren Natur heute noch weitgehend ungeklärt ist, zu kompensieren. Genau dieser Sachverhalt ist für **2** experimentell gesichert. Hier wäre allein aufgrund der elektronischen Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung, für die eine große Zahl experimenteller Hinweise vorhanden ist^{20,21}) und deren Existenz kürzlich auch eindrucksvoll mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie demonstriert werden konnte²²), ebenfalls ein zweizähliges Potential mit *s-cis*- und *s-trans*-Konformation zu fordern.

In dieser und den folgenden Arbeiten behandeln wir Resultate, die wir für eine Reihe substituierter Vinylcyclopropane mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erhielten. Im ersten Teil wird eine modifizierte *Karplus*-Gleichung für die Torsionswinkel-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungskonstante $J_{a,b}$ aufgestellt. Der zweite Teil beschreibt Messungen für methylsubstituierte Systeme, welche die Existenz eines dreizähligen Potentials für die Rotation um die C—C-Einfachbindung zwischen Dreiring und Doppelbindung weiter unterstützen. Im dritten Teil behandeln wir schließlich ausführlich die kompletten Daten für die NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-Vinylcyclopropan-carbonsäure-methylester sowie von *trans*-Vinylcyclopropyl-isocyanat.

Ergebnisse

Es ist wohl bekannt, daß die *Karplus*-Gleichung²⁾

$${}^3J = A + B \cos \Phi + C \cos 2\Phi \quad [1]$$

mit $A \approx 4.0$, $B \approx -0.5$ und $C \approx 4.5$ die Torsionswinkel-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplung für eine große Zahl von Verbindungen qualitativ befriedigend beschreibt²³). Für quantitative Vergleiche zwischen Theorie und Experiment sind jedoch die Konstanten A , B und C für die betreffende Verbindungsklasse, die studiert werden soll, empirisch festzulegen. Dies geschieht dadurch, daß man 3J -Werte für Modell-Systeme bestimmt, in denen die betreffenden Torsionswinkel Φ durch genaue Struktur-Untersuchungen oder aufgrund von Symmetrie-Argumenten bekannt sind. Ist das nicht der Fall, so muß man sich darauf beschränken, die Torsionswinkel mit Hilfe von Molekülmodellen abzuschätzen.

Im vorliegenden Fall haben wir Modell-Verbindungen gewählt, um experimentelle Daten für die Kopplungskonstante $J_{a,b}$ bei Torsionswinkeln Φ von 180° , 60° und 0° zu erhalten.

¹⁷) W. Haugen und M. Traetteberg, Acta chem. scand. **20**, 1726 (1966).

¹⁸) L. M. Sverdlov und E. N. Bolotina, Russ. J. Phys. Chem. English Transl. **36**, 1502 (1962).

¹⁹) A. L. Segre, L. Zetta und A. DiCorato, Abstracts of the NATO-Summer-School on NMR-spectroscopy, Coimbra, Portugal, Sept. 1968.

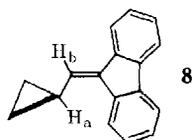
²⁰) J. P. Pete, Bull. Soc. chim. France **1967**, 357.

²¹) H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 5173, dort weitere Literatur.

²²) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. chim. Acta **53**, 1645 (1970).

²³) L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 280ff., 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.

Für die Bestimmung von $^3J(180^\circ)$ ($^3J_{trans}$) wurde 9-Cyclopropylmethylen-fluoren (**8**) synthetisiert, denn wegen des großen Substituenten an der Vinylgruppe sollte hier das *s-trans*-Rotamere weitaus am stabilsten sein. Man kann daher annehmen, daß die bei tiefer Temperatur im Gebiet des schnellen Gleichgewichts zwischen den Rotameren gemessenen NMR-Parameter für **8** im wesentlichen für diese Konformation charakteristisch sind. Auch wenn es nicht gelingt, die einzelnen Rotameren getrennt zu beobachten, sollten damit die Daten der *s-trans*-Form in guter Näherung zugänglich sein. Wie die Ergebnisse (Tab. 1) zeigen, sind sowohl die mit abnehmender Temperatur gefundene diamagnetische Verschiebung der Resonanz von H_b als auch der beobachtete Anstieg des Betrags von $J_{a,b}$ mit dem bevorzugten Aufenthalt von H_b im abschirmenden Bereich des Dreirings²⁴⁾ und in *trans*-Stellung²⁾ zu H_a vereinbar*). Der bei -115° für $J_{a,b}$ gemessene Wert von 11.05 Hz dürfte danach dem Wert für $^3J_{trans}$ sehr nahe kommen.



Tab. 1. Vicinale H,H-Kopplung $J_{a,b}$ (in Hz) und chemische Verschiebung des Protons H_b (τ -Skala, ppm) im 9-Cyclopropylmethylen-fluoren (**8**) in Abhängigkeit von der Temperatur

a) 0.15 m in (CD ₃) ₂ CO/CFCl ₃ (1 : 1); 100 MHz Meßfrequenz		
°C	$J_{a,b}$ *)	τ_b **)
ca. -115	11.05	3.691
+29	10.02	3.785
b) 0.25 m in CS ₂ ; 100 MHz Meßfrequenz		
°C	$J_{a,b}$ *)	τ_b **)
-96 (177° K)	10.74	4.096
-80	10.59	4.083
-60	10.46	4.066
-42	10.33	4.052
-26.5	10.16	4.040
-7	9.99	4.024
+4	9.86	4.016
+29 (302° K)	9.70	4.000
c) 0.2 m in Dekalin; 60 MHz Meßfrequenz		
°C	$J_{a,b}$ *)	τ_b **)
+37	9.58	4.020
+71	9.42	3.993
+95	9.27	3.988
+126.5	9.08	3.953
+157.5	8.98	3.935

*) ± 0.03 Hz. **) ± 0.001 ppm.

*) Die unterschiedliche Beeinflussung von τ_b im stark polaren Lösungsmittelgemisch (CD₃)₂CO/CFCl₃ deuten wir als Folge einer Assoziatbildung zwischen **8** und Aceton-d₆, die bei tiefer Temperatur begünstigt wird. Anisotropie- und Feldeffekt der Carbonylgruppe können τ_b dann in spezifischer Weise verändern, so daß der Einfluß der Konformation zurücktritt. Solche Wechselwirkungen sind speziell zwischen Ketonen und aromatischen Molekülen bekannt²⁷⁾.

24) l. c. 23), S. 98 ff.

Um diese Interpretation weiter zu stützen, haben wir versucht, die unbekannt Parameter ${}^3J_{trans}$ und ${}^3J_{gauche}$ sowie den Energieunterschied zwischen *gauche*- und *s-trans*-Form, ΔE , mit Hilfe der Methode von Gutowsky und Mitarbb.²⁵⁾ zu berechnen. Nach diesen Autoren ist im Falle eines dreizähligen Rotationspotentials mit energiegleichen *gauche*-Formen jeder Parameter \tilde{P} im Mittelwerts-Spektrum, das im Gebiet des schnellen Austauschs beobachtet wird, durch den Ausdruck

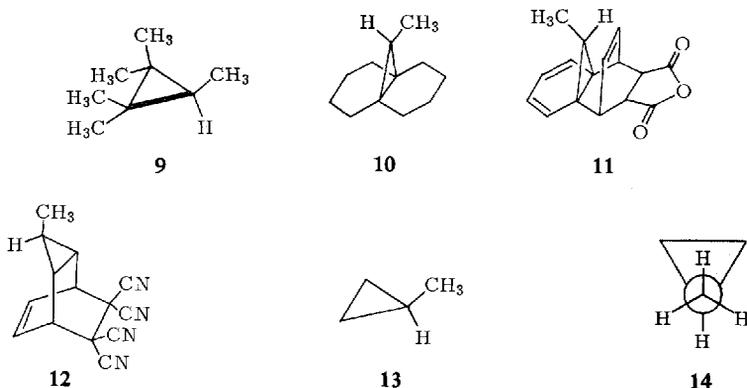
$$\tilde{P} = \frac{2P_{gauche} + P_{trans} \exp(-\Delta E/RT)}{2 + \exp(-\Delta E/RT)} \quad [2]$$

gegeben. Mit Hilfe einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung unter Benutzung eines standardisierten mathematischen Verfahrens²⁶⁾ erhielten wir für die Daten der Messungen zwischen 177° und 302° K (Tab. 1) die folgenden Parameter:

$$\begin{aligned} {}^3J_{trans} &= 11.1 \text{ Hz;} \\ {}^3J_{gauche} &= 3.5 \text{ Hz;} \\ \Delta E (= E_{gauche} - E_{trans}) &= 1.3 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Der Wert für ${}^3J_{trans}$ stimmt mit demjenigen für $J_{a,b}$, der bei -115° gemessen wurde, gut überein. Es scheint daher gerechtfertigt, für weitere Berechnungen einen Wert von ${}^3J_{trans} = 11.1 \text{ Hz}$ zu benutzen.

Um ${}^3J(60^\circ)$ zu bestimmen, wurde die Kopplungskonstante zwischen den Methylprotonen und einem benachbarten Cyclopropyl-Proton in den Verbindungen **9**–**12** gemessen *).



Die Spektren sind vom AB_3 -Typ und konnten nach Standardverfahren²⁸⁾ analysiert werden. Die Ergebnisse sind, zusammen mit dem Wert für Methylcyclopropan (**13**)²⁹⁾, in Tab. 2 zusammengestellt.

*) Bezüglich der Stereochemie von **12** vgl. Versuchsteil.

²⁵⁾ H. S. Gutowsky, G. G. Belford und P. E. McMahon, J. chem. Physics **36**, 3353 (1962); H. S. Gutowsky, Pure appl. Chem. **7**, 93 (1963).

²⁶⁾ D. W. Marquard, J. Soc. Indust. Appl. Math. **11**, 431 (1963); Programmautor D. Mehler, IIM Bonn.

²⁷⁾ J. Ronayne und D. H. Williams, Solvent Effects in PMR Spectroscopy, in Ann. Rev. of NMR Spectroscopy, E. F. Mooney Herausgeber, Bd. 2, Academic Press, London 1969.

²⁸⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 103ff., Mc Graw Hill Book Co., Inc., New York 1959.

²⁹⁾ R. J. Crawford und G. L. Erickson, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3907 (1967).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten einiger methylsubstituierter Cyclopropane

Verbindung	Lösungsmittel	$J(\text{CH}, \text{CH}_3)$ [Hz]	$\tau(\text{CH})$ [ppm]	$\tau(\text{CH}_3)$ [ppm]
9	CS ₂	6.40	9.790	9.056
10	CS ₂	6.49	9.576	9.073
	CCl ₄	6.42	9.549	9.055
11	CDCl ₃	6.22	8.272	9.579
12	CD ₃ COCD ₃	6.09	9.295	8.920
13	CDCl ₃	6.5	9.35	9.02

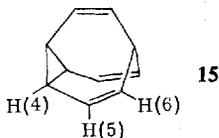
Als Durchschnittswert folgt aus diesen Daten für die vicinale Kopplungskonstante $J(\text{CH}, \text{CH}_3)$ im System **4** (X=H) ein Betrag von 6.3 Hz.

Da als stabile Konformation des Methylcyclopropanes die gestaffelte Anordnung **14** vorausgesetzt werden kann, ist $J(\text{CH}, \text{CH}_3)$ durch die Beziehung

$${}^3J = 1/3 {}^3J_{\text{trans}} + 2/3 {}^3J(60^\circ) \quad [3]$$

festgelegt, und mit dem oben bestimmten Wert für ${}^3J_{\text{trans}}$, erhalten wir für ${}^3J(60^\circ)$ einen Betrag von 3.9 Hz.

Schließlich benutzen wir für ${}^3J(0^\circ)$ (${}^3J_{\text{cis}}$) den Wert 8.5 Hz. Dieser folgt aus unserer Analyse der NMR-Spektren von Bullvalenen¹³⁾, denn das Bullvalen-System **15** enthält das Vinylcyclopropan-Fragment in der fixierten hypothetischen *s-cis*-Konformation und die Kopplungskonstante $J(4,5)$ sollte für ${}^3J_{\text{cis}}$ repräsentativ sein.



Wir sind nun in der Lage, die Konstanten A , B und C der Gleichung [1] mit Hilfe der Daten ${}^3J(180^\circ) = 11.1$ Hz, ${}^3J(60^\circ) = 3.9$ Hz und ${}^3J(0^\circ) = 8.5$ Hz zu berechnen. Die folgende modifizierte *Karplus*-Gleichung für das Vinylcyclopropan-System resultiert dann:

$${}^3J = 6.3 - 1.3 \cos \Phi + 3.5 \cos 2\Phi \quad [4]$$

Eine graphische Darstellung der Beziehung [4] zeigt Abbild. 2.

Diskussion

In der bisherigen Behandlung unserer Meßdaten sind einige Unzulänglichkeiten in den Modell-Verbindungen, die zur Ableitung der Gleichung [4] benutzt wurden, unberücksichtigt geblieben. Da diese Faktoren unter Umständen eine Variation der 3J -Werte bedingen, muß untersucht werden, inwieweit sie in Rechnung gestellt werden können.

So besitzen die Verbindungen **9–13** in Nachbarschaft zum Dreiring statt des wünschenswerten sp^2 - ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoff-Atom. Da vicinale Kopplungskonstanten von den HCC-Valenzwinkeln und der C–C-Bindungslänge abhängen²⁾, kann dies für die vorliegende Betrachtung von Bedeutung sein. Um den möglichen Fehler, der durch die verschiedenartige Hybridisierung hervorgerufen werden kann, abzuschätzen, können die entspr. Konstanten im Propen (**5**) und im Butadien-(1.3) (**7**) vergli-

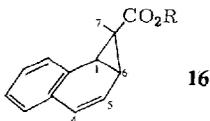
chen werden. So ergab die Analyse einer Serie substituierter Propene³⁰⁾ einen Wert von 11.4 Hz für ${}^3J_{trans}$ im Fragment =HC-CH₃. Da 7 andererseits nahezu vollständig (ca. 97%) in der *s-trans*-Konformation vorliegt^{17,18)}, kann der Wert von 10.4 Hz für die Kopplungskonstante über die zentrale Einfachbindung³¹⁾ als repräsentativ für ${}^3J_{trans}$ in diesem System angesehen werden. Danach ergibt sich eine Differenz von 1.0 Hz. Weiterhin findet man beim Übergang vom Äthan zum Propen eine Abnahme der vicinalen Kopplungskonstante über die C-C-Einfachbindung von 8.0³²⁾ auf 6.4 Hz³³⁾, d. h. eine Differenz von 1.6 Hz. Diese stimmt mit der oben erhaltenen Änderung von 1.0 Hz nur in der Größenordnung überein, doch muß berücksichtigt werden, daß der angenommene Wert von 11.4 Hz für ${}^3J_{trans}$ in **5** höchstwahrscheinlich unter dem wahren Wert für diese Kopplungskonstante liegt. Korrigieren wir daher den von uns an den Verbindungen **9–13** bestimmten Wert von $J(\text{CH}, \text{CH}_3)$ um 1.3 Hz, so ergibt sich ein Betrag von 5.0 Hz für den statistischen Mittelwert von $J_{a,b}$ im System **2**. ${}^3J(60^\circ)$ errechnet sich dann nach der Beziehung [3] zu 2.0 Hz.

Schließlich muß auch der Wert von 8.5 Hz für ${}^3J_{cis}$, wie er sich durch die Messungen am Bullvalen¹³⁾ ergibt, für Änderungen in den HCC-Valenzwinkeln korrigiert werden. Die Empfindlichkeit vicinaler Kopplungskonstanten in cyclischen Systemen für die Ringgröße ist experimentell belegt und läßt sich auf Unterschiede in den Bindungswinkeln zurückführen³⁴⁾. Vergleichen wir die vicinale *cis*-Kopplungskonstante über die Doppelbindung in **7** (10.17 Hz)³¹⁾ mit der entsprechenden Konstanten im Cycloheptatrien-(1.3.5) [11.17 Hz für $J(3,4)$]³⁵⁾ oder dem von uns ermittelten Wert von 11.1 Hz im Bullvalen¹³⁾, so ergibt sich als Beitrag der Ringgröße eine Änderung von +1.0 Hz und damit ein verbesserter Wert für ${}^3J(0^\circ)$ von 7.5 Hz. Nach Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturdaten sollte die betreffende C-C-Bindungslänge in der *cis*-Form von **2**¹⁴⁾ und in **15**³⁶⁾ nicht wesentlich verschieden sein, so daß auf eine Korrektur für diesen Einfluß verzichtet werden kann.

Die auf diese Weise modifizierten Größen ${}^3J(60^\circ)$ und ${}^3J(0^\circ)$ liefern, zusammen mit dem unveränderten Wert für ${}^3J(180^\circ)$, die Beziehung [5], deren graphische Darstellung ebenfalls Abbild. 2 bringt:

$${}^3J = 5.0 - 1.8 \cos \Phi + 4.3 \cos 2 \Phi \quad [5]$$

Um die Zuverlässigkeit der abgeleiteten Beziehung [5] für einen unabhängigen Fall zu überprüfen, haben wir zusätzlich die H,H-Kopplungskonstanten der Protonen H(1)–H(7) in der 2.3-Benzo-norcaradien-carbonsäure (**16**) bestimmt. Von den Ergebnissen (Tab. 3) interessiert hier der Wert für $J(5,6)$, für den wir 5.19 Hz erhielten.



³⁰⁾ A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2748 (1962).

³¹⁾ R. T. Hobgood jr. und J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy **12**, 76 (1964).

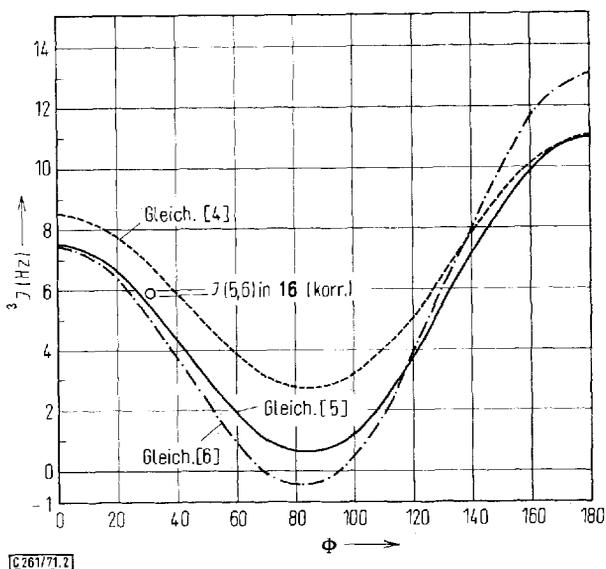
³²⁾ N. Sheppard und R. M. Lynden-Bell, Proc. Roy. Soc. [London] A **269**, 385 (1962).

³³⁾ A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Amer. chem. Soc. **83**, 231 (1961).

³⁴⁾ M. A. Cooper und S. L. Manatt, Org. Magn. Res. **2**, 511 (1970).

³⁵⁾ H. Günther und R. Wenzl, Z. Naturforsch. **22b**, 389 (1967).

³⁶⁾ S. M. Johnson, J. S. McKechnie, B. T.-S. Lin und I. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7123 (1967).



Abbild. 2. Graphische Darstellung der Gleichungen [4] bis [6]. Gleich. [5] ist die modifizierte *Karplus*-Kurve für das Vinylcyclopropan

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der 2.3-Benzo-norcaradien-carbonsäure **16**

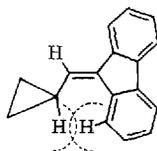
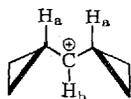
Chemische Verschiebungen (in ppm, τ -Skala)		
$\tau_1 = 6.842$		$\tau_4 = 3.587$
$\tau_6 = 7.279$		$\tau_5 = 3.712$
$\tau_7 = 9.141$		
Kopplungskonstanten (in Hz)		
$J(1,6) = 8.39$	$J(6,7) = 3.73$	$J(4,5) = 9.66$
$J(1,7) = 3.80$	$J(5,6) = 5.19$	$J(4,7) = 0.0$
$J(1,5) = 0.60$	$J(4,6) = 0.51$	$J(5,7) = 0.0$
$J(1,4) = 0.0$		

Den Diederwinkel Φ bestimmt man anhand von Dreiding-Modellen zu ca. 30° . Als Korrektur für die Ringgröße kann ein Betrag von $0.7\text{--}0.9$ Hz angesetzt werden, da die Unterschiede zwischen der *cis*-olefinischen Kopplung in verschiedenen Cyclohexadienen³⁷⁾ und in **7**³¹⁾ in dieser Größenordnung liegen. Man erhält dann für ${}^3J(30^\circ)$ in **2** $5.9\text{--}6.1$ Hz, was mit dem nach Gleich. [5] errechneten Wert von 5.6 Hz in Anbetracht der den Ableitungen zugrundeliegenden Näherungen gut übereinstimmt. Wie Abbild. 2 zeigt, wäre die Übereinstimmung für die unkorrigierten Daten wesentlich schlechter ($\Delta J = 1.6$ Hz).

Im Bereich von 60° bis 180° wird der Verlauf der modifizierten *Karplus*-Kurve für das System **2** wesentlich durch den angenommenen Wert für ${}^3J_{trans}$ bestimmt, dessen Zuverlässigkeit bisher nicht diskutiert wurde. Zwar wird ein Betrag von 11.1 Hz durch Befunde für das Propen unterstützt, bei dem für ${}^3J_{trans}$ über die $sp^2\text{--}sp^3$ -Bindung ein Wert von 11.4 wahrscheinlich gemacht werden konnte³⁰⁾, jedoch lassen Dreiding-

³⁷⁾ H. Günther und H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. **706**, 1 (1967).

Modelle für unsere Bezugssubstanz **8** erkennen, daß hier in der *s-trans*-Konformation möglicherweise eine sterische Wechselwirkung zwischen H_a und einem Wasserstoff am Aromaten (**17**) existiert. Dies könnte Änderungen der HCC-Valenzwinkel oder des Diederwinkels Φ (vgl. unten) und damit auch Änderungen der Kopplungskonstanten zur Folge haben. Es ist daher interessant, daß von *Olah*³⁸⁾ für das Dicyclopropylcarboniumion (**18**) eine 3J -Kopplung zwischen H_a und H_b von 13.0 Hz gefunden wird.

**17****18**

Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß in **18** vorwiegend die gezeigte *trans*-Anordnung der CH-Bindungen vorliegt, so daß dieser Wert ebenfalls als Richtschnur für den gesuchten Betrag von $^3J_{trans}$ gelten kann. Sicher ist er nicht ohne weiteres auf das System **2** zu übertragen, da die bekannte elektronische Wechselwirkung des Dreirings mit positiven Zentren^{20,21)} zu einer Verkürzung der betreffenden CC-Bindung und damit zu einer Vergrößerung der Kopplungskonstanten führen könnte. Ungeachtet dessen haben wir für eine weitere Ableitung einer *Karplus*-Kurve für **2** diesen Wert zugrundegelegt und erhalten die Beziehung [6], die auch in Abbild. 2 aufgenommen wurde:

$$^3J = 5.0 - 2.8 \cos \Phi + 5.3 \cos 2 \Phi \quad [6]$$

Die Tatsache, daß für Diederwinkel um 80° nach Gleich. [6] negative Werte für 3J erhalten werden, zeigt, daß $^3J_{trans}$ für das uns interessierende System **2** mit 13.0 Hz sicher zu groß veranschlagt wurde, denn die Vorzeichen der vicinalen Kopplungskonstanten sind experimentell bisher immer positiv gefunden worden³⁹⁾. Alles in allem dürfte somit die Beziehung [5] dem wahren Sachverhalt am ehesten gerecht werden.

In diesem Zusammenhang interessiert besonders, daß aufgrund der aus den Elektronenbeugungsmessungen für das Vinylcyclopropan erhaltenen Freien Enthalpiedifferenz von $\Delta G^0 = 1.1$ kcal/Mol zugunsten der *s-trans*-Konformation die Grenzparameter $^3J_{trans} = 10.6 \pm 0.5$ und $^3J_{gauche} = 2.7 \pm 0.4$ Hz aus den im Gebiet des schnellen Austauschs gemessenen Mittelwerten $J_{a,b}$ ¹¹⁾ berechnet werden konnten¹⁴⁾. Der *trans*-Wert stimmt mit unserem Ergebnis ausgezeichnet überein, während man aufgrund der *gauche*-Kopplung nach Beziehung [5] einen Torsionswinkel von ca. $50 - 55^\circ$ für diese Konformation erhält. Die Elektronenbeugungsmessung liefert hier $60 - 70^\circ$ ¹⁴⁾. Legt man dagegen für $^3J_{gauche}$ den von uns durch nichtlineare Ausgleichrechnungen ermittelten Wert von $1.0 - 1.2$ Hz¹³⁾ zugrunde, so erhält man $\Phi_{gauche} \sim 65 - 70^\circ$, in besserer Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Elektronenbeugung und der Abschätzung von *DeMare* und *Martin*¹²⁾.

Wir haben ferner versucht, die in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Daten und insbesondere die Beziehung [5] durch eine direkte Berechnung der vicinalen

³⁸⁾ C. U. Pittman jr. und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2998 (1965).

³⁹⁾ Vgl. dazu auch I. c. ²³⁾, S. 287.

Kopplungskonstanten $J_{a,b}$ in **2** für verschiedene Torsionswinkel zu überprüfen. Nach *Pople* und *Santry*⁴⁰⁾ gilt für die Konstante der Spin,Spin-Wechselwirkung zwischen zwei Kernen A und B die Beziehung

$$J_{A,B} = h \gamma_A \gamma_B / 4\pi^2 K_{A,B} \quad [7],$$

die neben bekannten Konstanten die sogenannte reduzierte Kopplungskonstante $K_{A,B}$ enthält. Auf der Grundlage der Theorie von *Ramsey*⁴¹⁾ und der begründeten Annahme, daß für die H,H-Kopplung nur der sogenannte *Fermi-Kontaktterm*⁴¹⁾ maßgebend ist, erhält man für $K_{A,B}$ im Rahmen der MO-Theorie den Ausdruck

$$K_{A,B} = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \beta^2 s_A^2(0) s_B^2(0) \pi_{A,B} \quad [8],$$

in dem β das Bohrsche Kernmagneton, $s_A^2(0)$ und $s_B^2(0)$ die Spindichte im Wasserstoff *ls*-Orbital am Kern A bzw. B und $\pi_{A,B}$ die wechselseitige Atom-Atom-Polarisierbarkeit der Valenzorbitale am Kern A und B bedeuten. Letztere ist bekanntlich durch

$$\pi_{A,B} = 4 \sum_i^{\text{bes.}} \sum_j^{\text{unbes.}} (E_i - E_j)^{-1} c_{iA} c_{iB} c_{jA} c_{jB} \quad [9]$$

definiert⁴²⁾, wobei die Indizes i und j über besetzte bzw. unbesetzte Molekülorbitale laufen. Kann $\pi_{A,B}$ für das interessierende Protonenpaar MO-theoretisch berechnet werden, so erhält man mit [7] und [8] auch die Kopplungskonstante $J_{A,B}$, da alle anderen Größen als konstant angenommen werden können. Insbesondere gilt für Protonen

$$J_{A,B} = C_{H,H} \pi_{A,B} [\text{Hz}] \quad [10]$$

mit $C_{H,H} = 6.233 \cdot 10^3$ [eV · Hz]⁴³⁾.

Der hier beschriebene Weg zur Berechnung von H,H-Kopplungskonstanten ist in letzter Zeit besonders zur Ermittlung vicinaler Wechselwirkungen verschiedentlich mit Erfolg beschritten worden⁴⁴⁻⁴⁷⁾. Dabei war vor allem wichtig, daß experimentell beobachtete Änderungen und Trends in den Kopplungskonstanten durch die Rechnung verifiziert werden konnten. Eine exakte Übereinstimmung der Absolutbeträge experimenteller und theoretischer Daten kann wegen der zahlreichen Näherungen, auf die man bei der theoretischen Behandlung größerer Moleküle nicht verzichten kann, sicherlich nicht erwartet werden. Zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten dienten sowohl erweiterte Hückel-Rechnungen⁴⁸⁾ als auch die CNDO/2-SCF-MO-Methode⁴⁹⁾, wobei die Frage, welches der beiden Verfahren bessere Ergebnisse liefert, unterschiedlich beurteilt wird^{49,50)}.

40) J. A. Pople und D. P. Santry, *Molecular Physics* **8**, 1 (1964).

41) N. F. Ramsey, *Physic. Rev.* **91**, 303 (1953).

42) C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. [London] A* **191**, 39 (1953).

43) J. N. Murrell, P. E. Stevenson und G. T. Jones, *Molecular Physics* **12**, 265 (1967).

44) J. A. Pople, J. W. McIver und N. S. Ostlund, *J. chem. Physics* **49**, 2965 (1968).

45) M. A. Cooper und S. L. Manatt, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1605 (1970).

46) K. G. R. Pachler, *Tetrahedron [London]* **27**, 187 (1971).

47) G. E. Maciel, J. W. McIver jr., W. S. Ostlund und J. A. Pople, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4497 (1970).

48) R. Hoffmann, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963).

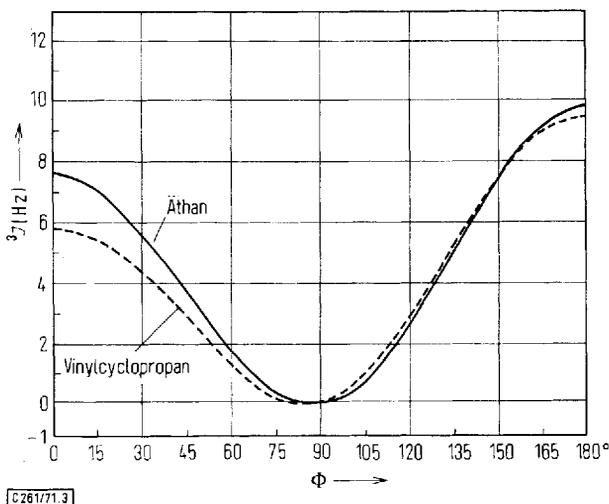
49) J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill Book Co., New York 1970.

50) W. H. de Jeu und G. P. Beneder, *Theoret. chim. Acta [Berlin]* **13**, 349 (1969).

Wir haben für das vorliegende Problem CNDO/2-Rechnungen⁴⁹⁾ herangezogen und die Torsionswinkel-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplung im Äthan und im Vinylcyclopropan ermittelt. Dazu diente das von uns erweiterte Programm von *Pople* und *Segal*⁵¹⁾, in dem ferner die Methode zur Berechnung der Elektronenwechselwirkungs-Integrale nach *Roothaan*⁵²⁾ durch das Verfahren von *Ohno*⁵³⁾ ersetzt wurde. Für beide Verbindungen legten wir die bekannten Strukturdaten^{54,55)} zugrunde und berechneten 3J für Torsionswinkel zwischen 0 und 180° in Schritten von 15°. Die Ergebnisse, die näherungsweise auch durch die Gleichungen [11] und [12] beschrieben werden können, wenn man die Daten für 0°, 60° und 180° zugrundelegt, zeigt Abbild. 3:

$$\text{Äthan: } ^3J = 4.4 - 1.6 \cos \Phi + 4.8 \cos 2 \Phi \quad [11]$$

$$\text{Vinylcyclopropan: } ^3J = 4.0 - 1.8 \cos \Phi + 3.7 \cos 2 \Phi \quad [12]$$



[C261/771.3]

Abbild. 3. Mittels CNDO/2-Rechnungen erhaltene Torsionswinkelabhängigkeit für 3J im Äthan und Vinylcyclopropan

Wie man feststellt, zeigen beide Kurven einen analogen Verlauf, jedoch sind die Beträge von $^3J_{cis}$ und $^3J_{trans}$ für **2** kleiner als für das Äthan. Das beobachtet man auch experimentell. So sind von *Bothner-By*⁵⁶⁾ für Äthanderivate die Konstanten der Gleich. [1] empirisch zu $A = +7$, $B = -1$ und $C = +5$ Hz bestimmt worden. Damit erhält man für $^3J(0^\circ)$ und $^3J(180^\circ)$ Werte von 11 bzw. 13 Hz, die um 3,5 bzw. 1,9 Hz größer sind als die entsprechenden Konstanten, die wir für **2** bestimmten. Die theoretisch berechneten Differenzen betragen 1,8 und 0,2 Hz, werden also in der

⁵¹⁾ G. A. Segal, Quantum Chemistry Program Exchange, No. 91.

⁵²⁾ C. C. J. Roothaan, J. chem. Physics **19**, 1445 (1951).

⁵³⁾ K. Ohno, Theoret. chim. Acta [Berlin] **2**, 219 (1964).

⁵⁴⁾ O. Bastiansen und P. N. Skancke, Advances Chem. Physics **3**, 323 (1961); vgl. auch H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 153, 3. Aufl. Springer-Verlag, Heidelberg 1967; wir wählten den Mittelwert der dort gegebenen C—C-Bindungslängen.

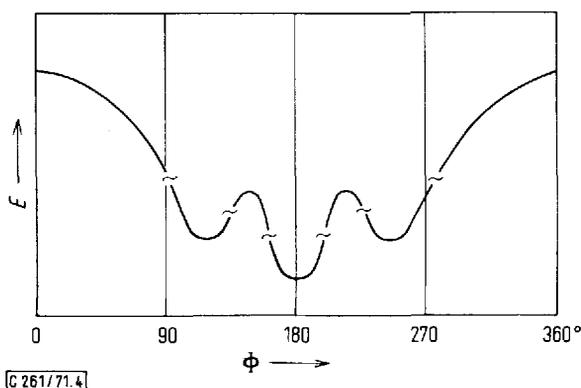
⁵⁵⁾ Strukturmodell II nach I. c. 14).

⁵⁶⁾ A. A. Bothner-By, Adv. Magn. Res. Bd. 1, J. S. Waugh Herausgeber, Academic Press, New York 1965.

Größenordnung richtig vorhergesagt. Das Ergebnis der Rechnung gibt danach die experimentellen Verhältnisse sehr gut wieder und erhärtet unsere bisherige Argumentation.

Zusätzlich haben wir unter Benutzung der bekannten Strukturdaten⁵⁷⁾ eine komplette CNDO/2-Rechnung für das Bullvalen (**15**) ausgeführt und die interessierenden Kopplungskonstanten $J(4,5)$, $J(5,6)$ und $J(6,7)$ bestimmt. Wir erhielten 6.25, 7.14 und 5.77 Hz, während experimentell 8.5, 11.1 und 8.3 Hz gefunden wurden¹³⁾. Auch in diesem Fall gibt die Rechnung die relative Größe der einzelnen Spin,Spin-Wechselwirkungen richtig wieder. Insbesondere erhält man das Ergebnis, daß ${}^3J_{cis}$ in **2** kleiner ist als $J(4,5)$ in **15**. Dies stimmt mit der von uns für ${}^3J_{cis}$ in **2** eingeführten Korrektur überein.

Es bleibt schließlich zu untersuchen, inwieweit der durch die erwähnten Ausgleichsrechnungen nach Gleich. [2] erhaltene Wert von ${}^3J_{gauche}$ im System **8** mit der Beziehung [5] harmonisiert. Nach Abbild. 2 sind Torsionswinkel Φ von ca. 50° oder ca. 120° für die energiereiche Konformation von **8** anzunehmen. Betrachtungen an Dreiding-Modellen zeigen deutlich, daß $\Phi \sim 50^\circ$ hier nicht akzeptabel ist, da in einer solchen Konformation beträchtliche sterische Wechselwirkungen zwischen dem Dibenzofulvenrest und den CH_2 -Gruppen des Dreiringes vorliegen müssen. Für $\Phi \sim 120^\circ$ wären diese nichtbindenden Wechselwirkungen stark reduziert. Wir nehmen deshalb an, daß der Potentialverlauf für die innere Rotation in **8** qualitativ durch die in Abbild. 4 dargestellte Funktion wiedergegeben wird, wobei – wie oben erörtert – ein leichtes Maximum für $\Phi = 180^\circ$ möglich erscheint.



Abbild. 4. Möglicher Potentialverlauf für die innere Rotation im System **8**

Die Substanzen **11** und **16** erhielten wir freundlicherweise von den Herren Dr. U. Dettmeier und Dr. D. Wendisch, denen wir auch an dieser Stelle danken möchten. Herrn Dipl.-Chem. B. Thunggal gilt unser Dank für die Hilfe bei der Auswertung des Spektrums von **16**. Für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Köln durchgeführt. D. C. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktoranden-Stipendium.

⁵⁷⁾ B. Andersson und A. Marstrand, Acta chem. scand. **21**, 1676 (1967).

Beschreibung der Versuche

1. Synthesen

9-[Hydroxy-cyclopropyl-methyl]-fluoren: Fluorenyl-(9)-lithium wurde unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung durch Zugabe von 80 mMol *n*-Butyllithium (in Äther) zu einer Lösung von 13,3 g (80 mMol) Fluoren in 75 ccm absol. Äther erhalten. Zu dieser Lösung wurden 5 g (71,5 mMol) Cyclopropan-carbaldehyd, verdünnt mit 25 ccm Äther, getropft und weitere 2 Stdn. gerührt. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt ausgeäthert und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein gelbes, öliges Rohprodukt (19 g) zurück, das durch chromatographische Säulentrennung gereinigt wurde.

5 g des Rohproduktes trug man auf eine Säule (3,2 cm Durchmesser, 200 g Al₂O₃, standardisiert nach Brockmann) auf und eluierte zunächst mit Pentan, wodurch das Fluoren entfernt wurde. Als Eluierungsflüssigkeit für das Carbinol verwendete man dann Methylchlorid. Die Gesamtfraktion des Carbinols wurde eingedampft und das erhaltene feste Produkt zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2,8 g (63%, bez. auf eingesetzten Aldehyd); Schmp. 69°.

C₁₇H₁₆O (236,3) Ber. C 86,41 H 6,82 Gef. C 86,47 H 6,83

IR: (4000–1500/cm in Substanz, 1500–400/cm in KBr): 3555, 3400, 3060, 1607, 1590, 1316, 1023, 858, 740/cm.

9-Cyclopropylmethylen-fluoren (**8**): Zu einer Lösung von 2 g (8,5 mMol) *9-[Hydroxy-cyclopropyl-methyl]-fluoren* in 10 ccm Pyridin wurden unter Rühren und Eiskühlung 1,5 g Thionylchlorid getropft und weitere 3 Stdn. gerührt. Danach wurde mit Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das nach dem Abziehen des Äthers erhaltene Rohprodukt (1,8 g) bestand hauptsächlich aus *9-[Chlor-cyclopropyl-methyl]-fluoren* neben wenig **8**. Das Rohprodukt wurde direkt mit 10 ccm 10proz. methanol. KOH umgesetzt und 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten setzte man 50 ccm Wasser zu und extrahierte das Produkt mit Äther. Die gewaschenen und vereinigten Extrakte wurden mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers zurückbleibendes **8** wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1,25 g (67%); Schmp. 67,5–68°.

C₁₇H₁₄ (218,3) Ber. C 93,54 H 6,46 Gef. C 93,23 H 6,46

IR: (4000–800/cm in CCl₄, 800–400/cm in KBr): 3080, 3058, 3000, 1641, 1603, 1580, 1045, 732/cm.

Pentamethylcyclopropan (**9**): 0,412 g (17 mg-Atom) Magnesium wurden in Stickstoffatmosphäre mit einem Körnchen Jod angeätzt und unter Rühren eine Lösung von 0,928 g (8,5 mMol) Äthylbromid und 1,5 g (8,5 mMol) 1-Brom-2,2,3,3-Tetramethyl-cyclopropan⁵⁸ in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Anschließend wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man ließ auf 50° abkühlen und tropfte vorsichtig 2,42 g (17 mMol) Methyljodid zu, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgut wurde mit 10 ccm wasserfreiem THF verdünnt und noch eine Stde. unter Rückfluß gekocht.

Die abgekühlte Reaktionsmischung ließ man langsam in kalte 2proz. Schwefelsäure fließen. Man schüttelte die wäbr. Phase mehrfach mit Pentan aus und wusch anschließend die Pentanphase mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Pentan über eine

⁵⁸ D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. org. Chemistry **28**, 703 (1963).

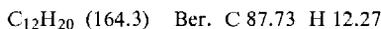
⁵⁹ H. Lepper, Dissertation, Univ. Köln 1967.

10-cm-Füllkörperkolonne abgezogen und der Kohlenwasserstoff destilliert. Ausb. 0.76 g (75%); Sdp.₇₆₀ 100–101°; n_D^{20} 1.4168.



IR (in Substanz): 2990, 1460, 1380, 1020/cm.

11-Methyl-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan (9-Methyl-perhydro-4a.8a-methano-naphthalin, 10): 3.9 g (24 mMol) *11-Methyl-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadien-(3.8)*⁵⁹ wurden in 50 ccm Eisessig an 400 mg vorhydriertem PtO₂ bis zur Sättigung hydriert, wobei 2.01 Moläquivv. Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurden 50 ccm Pentan zugegeben und der Eisessig durch Ausschütteln mit 3 mal 25 ccm Wasser und 2 mal 20 ccm gesättigter NaHCO₃-Lösung entfernt. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Hydrierungsprodukt nach Abdampfen des Pentans i. Vak. destilliert. Ausb. 3.5 g (89%); Sdp.₁₃ 93–94°; n_D^{20} 1.4942.



Gef. C 87.84 H 12.24 Mol.-Gew. 164 (massenspektroskop.)

IR (in Substanz): 3000, 2920, 1460, 1375, 890/cm.

3-Methyl-6.6.7.7-tetracyan-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8) (12): Zu einer Lösung von 600 mg (4.7 mMol) *Tetracyanäthylen* in 10 ccm Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur 500 mg (4.7 mMol) *7-Methyl-cycloheptatrien-(1.3.5)* gegeben. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit wenig kaltem Methanol digeriert. Das Diels-Alder-Addukt wurde 3 mal aus Methanol/Essigester (2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.77 g (70%); Schmp. 157–158° (Zers.).

IR (in KBr): 3090, 3060, 2980, 2750, 1700, 1051, 867, 745/cm.

Die Stellung der Methylgruppe in **12** ergibt sich wie folgt: Einmal findet man bei Diels-Alder-Addukten 7-monosubstituierter Cycloheptatriene nur die *anti*-Konfiguration von Dreiring und En-Komponente⁶⁰. Zum anderen haben wir das ¹H-NMR-Spektrum des Diels-Alder-Adduktes von Tetracyanäthylen an Cycloheptatrien komplett analysiert. Im Cyclopropanenteil erhält man $^2J = -6.12$, $^3J_{cis} = 7.60$ und $^3J_{trans} = 3.56$ Hz; im Cyclohexenteil liefert das AA'XX'-System der olefinischen und Brückenkopf-Protonen (H_{AA'} bzw. H_{XX'}) $J_{AA'} = 8.12$, $J_{XX'} = 0$, $J_{AX} = 6.91$ und $J_{AX'} = 1.31$ Hz. Für **12** finden wir am Dreiring für das tert. Proton neben der Methylgruppe zusätzlich zur CH-CH₃-Kopplung eine weitere Kopplung von 3.20 Hz mit den Nachbarprotonen. Somit ist die *exo*-Konfiguration der Methylgruppe im Sinne der angegebenen Strukturformel gesichert.

2. NMR-Messungen

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern A-60 und HA 100 der Fa. Varian aufgenommen. Zur Temperaturmessung diente im Hochtemperaturbereich die Eichsubstanz Glykol; im Tieftemperaturbereich wurde mit Hilfe eines Thermopaars direkt unter dem Probenröhrchen gemessen. Kalibrierung der Spektren erfolgte nach der Seitenbandenmethode⁶¹. Jeder Meßpunkt wurde als Mittelwert aus mindestens sechs Einzelmessungen in beiden Feldrichtungen bestimmt. Alle Meßlösungen wurden in der Meßzelle am Hochvak. entgast und eingeschmolzen.

⁶⁰ M. J. Goldstein und A. H. Gervitz, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4413, 4417.

⁶¹ l. c. 28³, S. 74.