

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXII¹⁾

Konformationsanalyse von 3,4-Homotropiliden

Harald Günther* und Joachim Ulmen

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln-1, Greinstr. 4

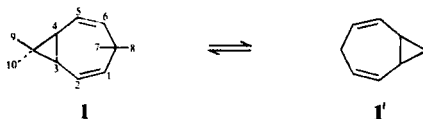
Eingegangen am 10. März 1975

Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie wird gezeigt, daß 3,4-Homotropiliden (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien) im Grundzustand eine gegenüber Cyclohepta-1,3,5-trien abgeflachte Bootkonformation mit *exo*-ständigem Dreiring (*trans*-Konformation) besitzt.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ring Systems, XXII¹⁾
Conformational Analysis of 3,4-Homotropilidene

It is shown by the use of ¹H n.m.r. spectroscopy that 3,4-homotropilidene (bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene) exists in the ground state in a flattened boat conformation, if compared with cyclohepta-1,3,5-triene, with the three-membered ring in *exo*-position (*trans*-conformation).

Mit der Synthese des 3,4-Homotropilidens (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien, **1**) gaben *Doering* und *Roth*²⁾ 1963 den Anstoß zur Entwicklung der Chemie fluktuierender Systeme, einem Gebiet, das schon kurz darauf³⁾ in der Darstellung des Bullvalens einen seiner Höhepunkte erlebte. Insbesondere machten die Autoren bereits die Bedeutung der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie für den Nachweis und die Charakterisierung schneller reversibler Valenztautomerien vom Typ $1 \rightleftharpoons 1'$ deutlich. Auch in den folgenden Jahren



blieb die NMR-Spektroskopie dank der Empfindlichkeit der NMR-Linienform für dynamische Prozesse, die mit Änderungen der Larmorfrequenzen verbunden sind⁴⁾, zum Studium solcher Reaktionen unentbehrlich, ein Umstand, der sich in zahlreichen qualitativen und quantitativen NMR-Untersuchungen zur Struktur und Kinetik fluktuierender Systeme dokumentiert⁵⁾. Eine detaillierte Behandlung des Stammsystems

¹⁾ XXI. Mitteil.: A. Alscher, W. Bremser, D. Cremer, H. Günther, H. Schmickler, W. Sturm und E. Vogel, Chem. Ber. 108, 640 (1975).

²⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

³⁾ G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 481 (1963).

⁴⁾ ^{4a)} G. Binsch, Top. Stereochem. 3, 97 (1968). – ^{4b)} H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

⁵⁾ B. Decock-Le Révérend und P. Goudmand, Bull. Soc. Chim. (France) 1973, 389.

$1 \rightleftharpoons 1'$ stand jedoch bisher, wohl nicht zuletzt wegen des komplexen ^1H -NMR-Spektrums, noch aus. Wir berichten in dieser Mitteilung über die Konformationsanalyse und in der folgenden Arbeit⁶⁾ über die entartete *Cope*-Umlagerung von **1**. Für die Diskussion gilt die in **1** und Abb. 1 gewählte Protonennumerierung.

Ergebnisse

Das 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **1** im Gebiet des langsamen Austauschs bei -58°C zeigt Abb. 1. Der Habitus wird hauptsächlich von den vicinalen Kopplungskonstanten bestimmt, und eine erste Interpretation ist im Rahmen der einfachen Aufspaltungsregeln möglich. Berücksichtigt man Fernkopplungen nach der ersten Ordnung, so lassen sich die Linien der olefinischen Protonen H^1 und H^2 (bzw. H^5 und H^6) sowie die der Methylenprotonen (H^7, H^8) als AB-Systeme behandeln. Man mißt die in Tab. 1 angegebenen Daten. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen beruht dabei auf den durch Fernkopplung hervorgerufenen zusätzlichen Linienaufspaltungen, die sich in Analogie zu den Kopplungskonstanten im Cyclohepta-1,3,5-trien⁷⁻⁹⁾ leicht zuordnen lassen. So findet man eine große Vicinalkopplung (7.01 Hz) zwischen H^1 und H^8 sowie eine kleinere Vicinalkopplung zwischen H^1 und dem quasi-axialen Methylenproton H^7 (2.97 Hz). Die Linien von $\text{H}^{2,5}$ zeigen als AA'-Teil eines scheinbar einfachen AA'XX'-Systems ($\text{H}^2, \text{H}^5, \text{H}^3, \text{H}^4$) eine Pseudotriplettstruktur¹⁰⁾ sowie eine durch Allylkopplung mit H^7 (2.49 Hz) bedingte weitere Dublettaufspaltung. Durch Linienüberlagerung entsteht dann die beobachtete

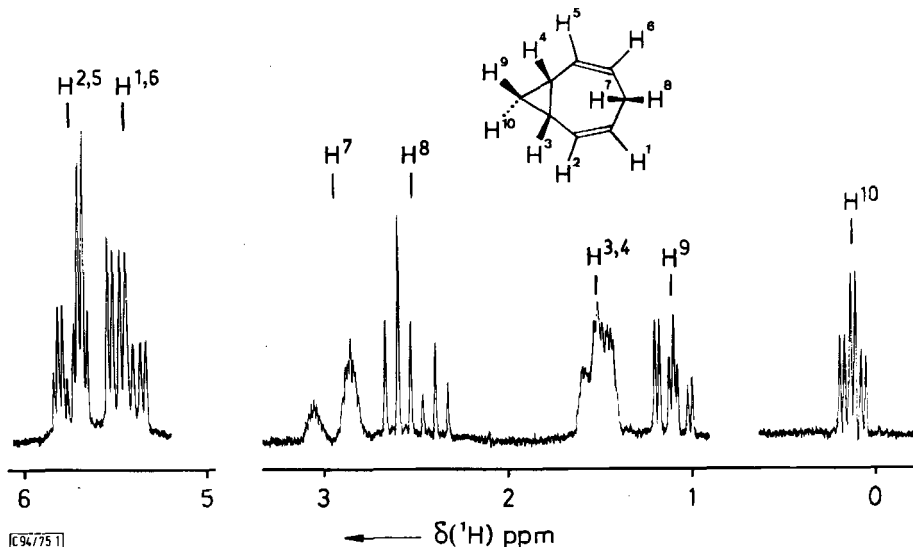


Abb. 1. 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 3,4-Homotropiliden (**1**) bei -58°C ; Lösungsmittel CS_2 ; interner Standard Tetramethylsilan

⁶⁾ H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Chem. Ber. **108**, 3141 (1975), nachstehend.

⁷⁾ H. Günther und R. Wenzl, Z. Naturforsch. **22B**, 389 (1967).

⁸⁾ H. Günther und M. Görlitz, Org. Magn. Resonance **6**, 384 (1974).

⁹⁾ H. Günther, M. Görlitz und H. Meisenheimer, Org. Magn. Resonance **6**, 388 (1974).

¹⁰⁾ H. Günther, Angew. Chem. **84**, 907 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 861 (1972).

Quartettstruktur. Die komplexe Aufspaltung der H^7 -Linien kommt durch Kopplung mit H^1 , H^6 , Allylkopplung mit H^2 , H^5 , Homoallylkopplung mit H^3 , H^4 und schließlich Fernkopplung mit H^9 (vgl. unten) zustande.

Die Cyclopropanprotonen H^3 , H^4 und H^9 bilden, isoliert betrachtet, ein A_2B -System, dessen A-Teil infolge zahlreicher weiterer Kopplungen kaum noch Feinstruktur zeigt. Berücksichtigt man, daß die B-Linien durch Kopplung mit H^{10} (2,63 Hz) dublettiert werden, so läßt sich das Spektrum näherungsweise berechnen (Abb. 2). Bei höchstem Feld absorbiert schließlich H^{10} als Triplett von Dubletts ($J = 5,82, 2,63$ Hz).

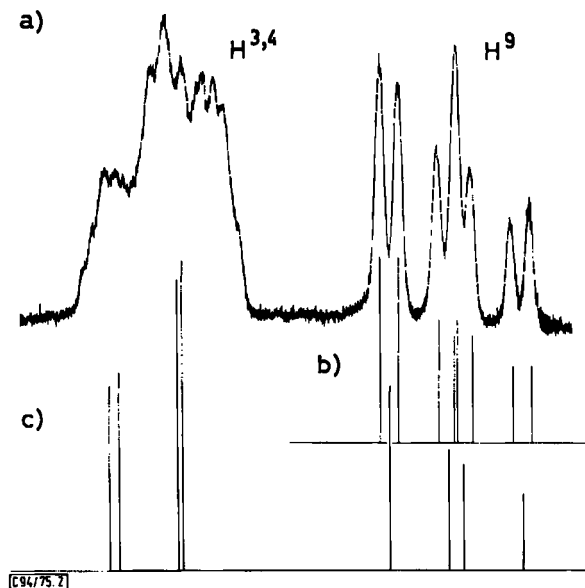


Abb. 2. Multiplett der Cyclopropanprotonen von **1** und Analyse als A_2B -System.
 a) Experimentelles Spektrum; b) Theoretischer B-Teil mit Dublettaufspaltung;
 c) A_2B -System mit $J(A,B)/\delta\nu(AB) = 0,225$

Mit Hilfe des Programms LAOCN III¹¹⁾ wurden sodann eine Reihe von Teilanalysen mit Spektrensimulation durchgeführt. Wie Abb. 3 zeigt, ergaben die Rechnungen mit den Daten der Tab. 1 für die Protonen H^1 , H^2 , $H^5 - H^8$ das erwartete Bild. Die jeweils im AA'-Teil der experimentellen Teilspektren auftretenden zusätzlichen Linienaufspaltungen sind durch die bei der Rechnung nicht berücksichtigten Kopplungen mit den restlichen Protonen von **1** zu erklären.

Das für die Linien von H^7 beobachtete Feinaufspaltungsmuster wurde in einer weiteren Rechnung mit Hilfe der vicinalen Kopplung zu H^1 , H^6 , der Allylkopplung zu H^2 , H^5 und der Homoallylkopplung zu H^3 , H^4 , jedoch unter Verzicht auf $J(7,8)$, simuliert. Beim Vergleich mit dem Experiment zeigte sich, daß noch eine weitere Aufspaltung angenommen werden mußte. Da die Linien von H^9 eine größere Halbwertsbreite als die von H^{10} besitzen, wurde eine Fernkopplung $J(7,9)$ angenommen, die als Wechselwirkung über sechs

¹¹⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863 (1964).

Bindungen Beachtung verdient. Abb. 3c zeigt den Vergleich zwischen Experiment und dem mit den Daten der Tab. 1 simulierten Spektrum.

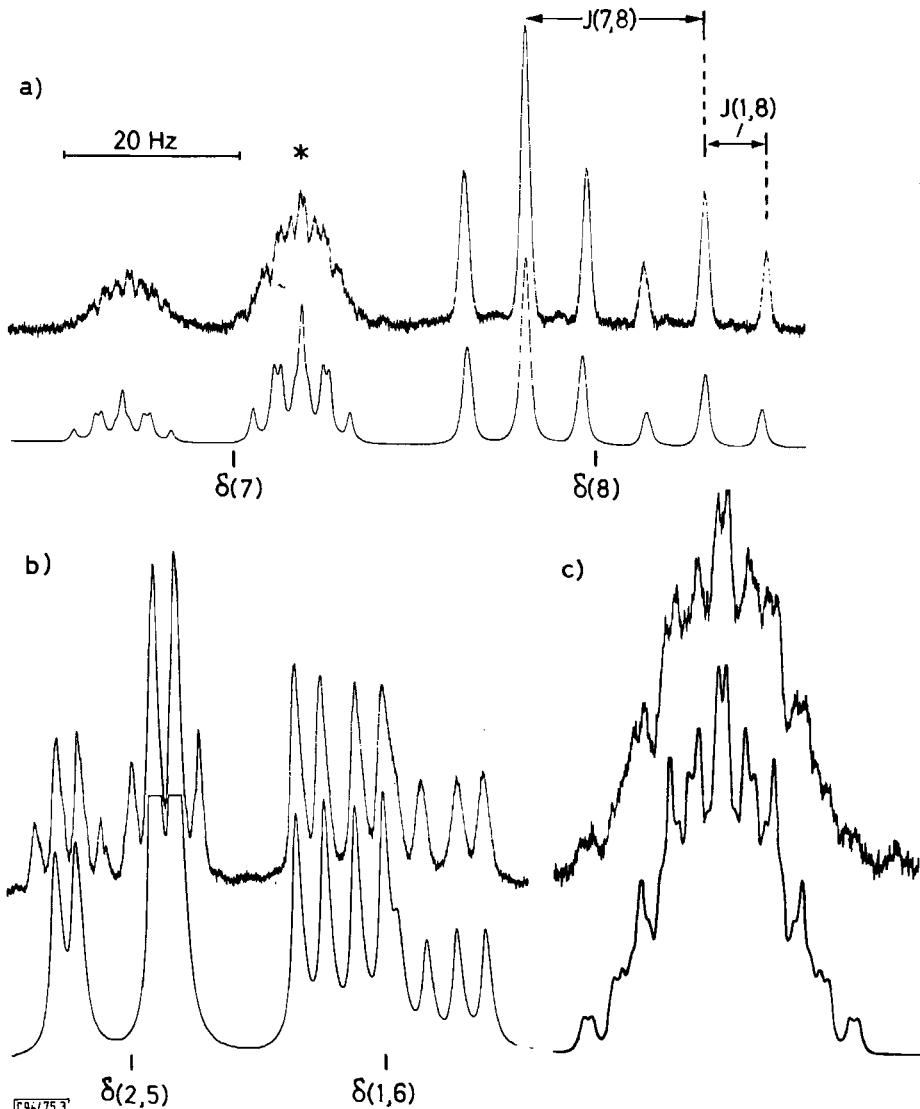


Abb. 3. Experimentelle und berechnete Teilspektren der Protonen H^1 , H^2 , H^5 – H^8 in **1** (vgl. Text);

a) Multiplett der Methylenprotonen H^7 und H^8 ;

b) Multiplett der Olefinprotonen $H^{1,6}$ und $H^{2,5}$;

c) Experimentelles und berechnetes Aufspaltungsmuster der in a) markierten Einzelabsorption von H^7 . Bei der Spektrensimulation wurden die Kopplungskonstanten $J(1,7) = J(6,7) = 2.97$, $J(2,7) = J(5,7) = 2.49$, $J(3,7) = J(4,7) = 1.55$ und $J(7,9) = 0.46$ Hz sowie eine natürliche Linienbreite von 0.5 Hz zugrundegelegt

Weiter wurden Sechsspinnrechnungen für H^1-H^6 durchgeführt. Fällt die Kopplung zu H^7 weg, absorbieren H^2 und H^5 als Triplet. Dies zeigt sich im Spektrum von [7,8,9,10- D_4]-3,4-Homotropiliden, das unter Deuteronen-Entkopplung aufgenommen wurde (Abb. 4). Wie oben bereits erwähnt, ist diese Tripletstruktur als AA'-Teil eines scheinbar einfachen AA'XX'-Systems zu deuten, wie es vom Furan bekannt ist¹²⁾. Wie an anderer Stelle ausführlich dargelegt wurde¹⁰⁾, erhält man hier neben den Resonanzfrequenzen lediglich den Parameter $N = J(A,X) + J(A,X')$, der im vorliegenden Fall $J(2,3) + J(2,4) =$

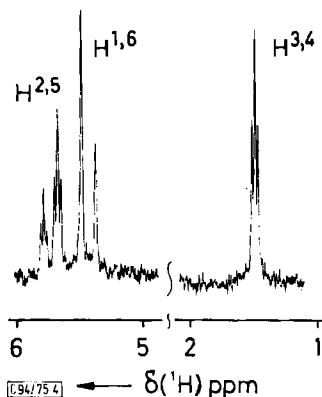


Abb. 4. 100-MHz- 1H -NMR-Spektrum von [7,8,9,10- D_4]-3,4-Homotropiliden unter Deuteronen-Entkopplung bei $-58^\circ C$ in CS_2 ; δ -Werte in ppm bez. auf TMS

4.80 Hz beträgt. Damit ist gleichzeitig die obere Grenze für die im Hinblick auf die Konformation von **1** wichtige vicinale Kopplung $J(2,3)$ gegeben. Mit der zusätzlichen Annahme $J(3,4) = 8.5$ Hz und $J(2,5) = 0$ Hz konnte die Tripletstruktur in einer AA'XX'-Berechnung reproduziert werden. Eine Möglichkeit, die Beträge von $J(2,3)$ und $J(2,4)$ zumindest abzuschätzen, ergab sich aus der Beobachtung, daß in den berechneten Spektren das Verhältnis der Halbwertsbreite von inneren und äußeren Tripletlinien vom Verhältnis $J(2,3)/J(2,4)$ abhing. Die beste Übereinstimmung wurde für die Kombination $J(2,3) = 3.7$ und $J(2,4) = 1.1$ Hz gefunden. Die Tripletstruktur wird auch mit $J(2,3) = J(2,4)$ erhalten, doch kann diese Kombination als nicht wahrscheinlich außer Betracht gelassen werden. In einer weiteren Sechsspinnrechnung ließen sich dann aufgrund der so bestimmten Parameter und der Annahme $J(3,9) = 9.0$ Hz die Absorptionen der Cyclopropanprotonen H^9 und H^{10} befriedigend simulieren.

Die in Tab. 1 nicht aufgeführten Kopplungskonstanten sind entweder Null oder so klein, daß sie lediglich zu einer Linienverbreiterung Anlaß geben. Die Vorzeichen wurden experimentell nicht ermittelt, ebensowenig wie die Konstanten $J(2,5)$ und $J(1,6)$.

Diskussion

Als Konformation des 3,4-Homotropilidens kommt, wie schon Doering und Roth²⁾ annahmen, nach Modellbetrachtungen und in Analogie zur Konformation des Cyclohepta-1,3,5-triens (**3**)¹³⁾ die *trans*-Form **1a** oder die *cis*-Form **1b** in Betracht. Die Frage,

¹²⁾ D. M. Grant, R. C. Hirst und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **38**, 470 (1963).

¹³⁾ M. Traetteberg, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4265 (1964).

welche Form tatsächlich vorliegt, läßt sich am sichersten mit Hilfe der vicinalen Kopplung $J(2,3)$ entscheiden, deren Interplanarwinkel-Abhängigkeit¹⁴⁾ für die *trans*-Form den kleineren Betrag erwarten läßt, da nach Dreidringmodellen Interplanarwinkel von 80° bzw. 5–10° zwischen den Bindungen C–H² und C–H³ in **1a** bzw. **1b** abgeschätzt werden können. Der gefundene Wert von 3.7 Hz spricht daher eindeutig zugunsten von **1a**.

Tab. 1. NMR-Parameter von 3,4-Homotropiliden (**1**) und H,H-Kopplungskonstanten von Cyclohepta-1,3,5-trien (**3**) (nach l. c. 7⁻⁹); symmetriebedingt identische Daten sind nur einmal aufgeführt

a) Chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm, bez. auf int. TMS)

$\delta(1,6)$	$\delta(2,5)$	$\delta(3,4)$	$\delta(7)$	$\delta(8)$	$\delta(9)$	$\delta(10)$
5.446	5.731	1.518	2.942	2.531	1.119	0.122

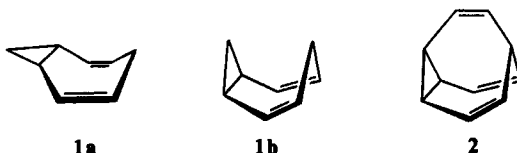
b) Kopplungskonstanten (in Hz)

	$J(1,2)$	$J(1,7)$	$J(1,8)$	$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(2,7)$
1	11.19	2.97	7.01	3.7	1.1	2.49
3	8.9	6.7 ^{a)}		5.51	0.72	–

	$J(3,4)$	$J(3,7)$	$J(3,9)$	$J(3,10)$	$J(7,8)$	$J(7,9)$	$J(9,10)$
1	8.5 ^{b)}	1.5 ₅	9.0 ^{b)}	5.82	(–)20.49	0.4 ₆	2.63
3	11.17	–	–	–	(–)13.0	–	–

^{a)} $[J(1,7) + J(1,8)]/2$. – ^{b)} angenommen.

Selbst der größere Betrag von 4.8 Hz, der aus der Analyse des Spektrums als oberster Grenzwert hervorgeht, ist nur mit der *trans*-Konformation vereinbar, insbesondere, wenn man unsere Ergebnisse für das Bullvalen¹⁵⁾ (**2**), in dem die *cis*-Konformation fixiert ist, berücksichtigt. Hier beträgt $J(2,3)$ 8.0 Hz. Auch der Befund $J(1,3) \approx 0$ läßt sich nur für **1a** verstehen, da in **1b** diese Kopplung wegen des möglichen M-Mechanismus¹⁶⁾ in der Größenordnung von 1–3 Hz liegen sollte. Schließlich wird die Existenz der *trans*-Konformation für **1** unabhängig durch Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie gestützt¹⁷⁾, die keine Konjugation zwischen Dreiring und Doppelbindung erkennen läßt. Orthogonalität der betreffenden Orbitale liegt aber nur in **1a** vor, während Bullvalen wiederum als Modell für **1b** eine beträchtliche Wechselwirkung zeigt.



¹⁴⁾ M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

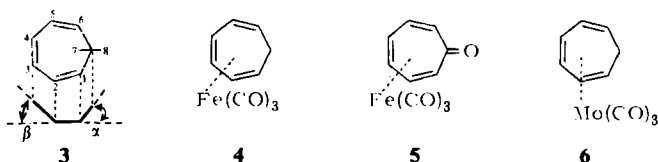
¹⁵⁾ H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, Tetrahedron **25**, 1531 (1969).

¹⁶⁾ M. Barfield, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1066 (1971).

¹⁷⁾ P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta **53**, 1645 (1970).

Weitere Informationen über die Konformation von **1** können anhand der für das Cyclohepta-1,3,5-trien (**3**) ermittelten Kopplungskonstanten und deren Konformationsabhängigkeit, über die wir kürzlich ausführlich berichtet haben⁹⁾, gewonnen werden. Danach dokumentiert sich eine abgeflachte Bootform, d. h. eine Verkleinerung der für die Konformation von **3** charakteristischen Strukturwinkel α und β im Bereich der Methylengruppe in folgenden Änderungen:

- (1) Vergrößerung der geminalen Kopplung $J(7,8)$,
- (2) Verkleinerung der Summe $J(1,7) + J(1,8)$, und
- (3) Zunahme der vicinalen Kopplung $J(1,2)$.



Der Vergleich mit den Kopplungskonstanten von **3**, die in Tab. 1 nochmals angeführt sind, zeigt dann, daß für **1** eine wesentlich flachere Bootform **1a** angenommen werden muß. Zunächst ist der große Betrag von 20.49 Hz für die geminale Kopplung $J(7,8)$ bemerkenswert. Diese Konstante ist damit um 7.5 Hz größer als in **3** und nahezu ebenso groß wie im Eisentricarbonylkomplex **4**¹⁴⁾. Hier fanden wir $J(7,8) = (-)21.95$ Hz¹⁸⁾. In Analogie zu Röntgenstrukturdaten vom Tropon-Eisentricarbonyl (**5**)¹⁹⁾ kann man auch bei **4** für die C-Atome 1, 2, 6 und 7 eine weitgehend koplanare Lage annehmen, so daß es zwischen der CH_2 -Gruppe und den benachbarten π -Orbitalen zu einer σ - π -Wechselwirkung und einer Vergrößerung des Betrags²⁰⁾ der geminalen Kopplungskonstanten kommen kann.

Ferner hat die Summe $J(1,7) + J(1,8)$, die in **3** 13.4 Hz beträgt, nun auf 9.98 Hz abgenommen. Andererseits ist $J(1,2)$ von 8.9 Hz auf 11.19 Hz angestiegen. Da sowohl experimentelle als auch theoretische Methoden für **3** übereinstimmend $\alpha \approx 50^\circ$ ergeben⁹⁾, muß man für **1a** folgern, daß hier der Strukturwinkel α beträchtlich kleiner als 50° ist.

Auch die allylischen Kopplungskonstanten $J(2,7)$ und $J(2,8)$ in **1** deuten auf eine derartige Verkleinerung von α hin. Zum Vergleich ziehen wir hier die konformativ fixierte Cycloheptatrien-Einheit im Molybdäntricarbonyl-Komplex von **3** heran (**6**)⁷⁾, dessen Strukturdaten ($\alpha = 47^\circ$)²¹⁾ die Bindungsanordnung **7** ergeben. Die für die erwähnten Kopplungskonstanten maßgebenden Interplanarwinkel betragen hier $\Phi_1 \approx 120^\circ$ und $\Phi_2 \approx 0^\circ$. Für **1a** muß dann auf der Grundlage der bekannten Zusammenhänge zwischen Allylkopplung und Stereochemie^{22, 23)} $\Phi_1 < 120^\circ$ und $\Phi_2 > 0^\circ$ angenommen werden, wie es in **8** dargestellt ist, denn gegenüber **6** ist $J(2,7)$ beträchtlich angestiegen (von $|1.32|$ auf $|2.49|$ Hz), während $J(2,8)$ abgenommen hat (von 0.94 auf ≈ 0 Hz). Da $J(2,8)$ in **1a** ≈ 0 ist, müssen sich hier positiver σ -Anteil und negativer π -Anteil gerade aufheben. Die Bindung C-H⁷ kommt dabei, wie **8** zeigt, in eine für die negative Allylkopplung günstigere Lage, was ihren erwähnten Anstieg erklärt. Auch die vicinalen Kopplungen $J(1,7)$ und $J(1,8)$

¹⁸⁾ H. Günther und R. Wenzl, unveröffentlicht; R. Wenzl, Dissertation, Univ. Köln 1969.

¹⁹⁾ R. P. Dodge, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5429 (1964).

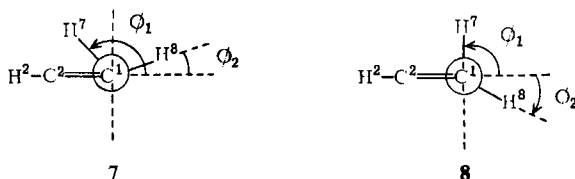
²⁰⁾ M. Barfield und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1899 (1963).

²¹⁾ J. P. Dunitz und P. Pauling, Helv. Chim. Acta **43**, 2188 (1960).

²²⁾ M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959).

²³⁾ H. Günther, Z. Naturforsch. **24B**, 680 (1969).

sind auf der Grundlage der *Karplus*-Beziehung¹⁴⁾ mit den diskutierten Winkeländerungen vereinbar, da $J(1,8)$ von 8.70 auf 7.01 Hz reduziert ist, während für $J(1,7)$ nur eine geringe Änderung gefunden wird.



Naturgemäß lassen unsere Beobachtungen keine genauen Angaben über die Größe des Strukturwinkels α in **1a** zu, doch darf man einen Wert im Bereich von 25–35° erwarten. Bezüglich des Strukturwinkels β liegen weniger Hinweise vor. Die Annahme liegt nahe, daß auch dieser Winkel in **1a** gegenüber **3** ($\approx 30^\circ$) verkleinert ist. Die relative große Kopplung $J(2,4)$ von 1.1 Hz, die über eine M-artige Anordnung der σ -Bindungen vermittelt wird¹⁶⁾, stützt diese Deutung.

Als naheliegende Gründe für die relativ flache Bootform **1a** sind zweifellos die Strukturveränderungen anzusehen, die mit dem Ersatz der 3,4-Doppelbindung in **3** durch den Cyclopropanring verbunden sind. So wird die 3,4-Bindung beträchtlich verlängert (3 1.35 Å²⁴⁾, Cyclopropan 1.504 Å²⁵⁾, und die CCC-Innenwinkel dürften folglich aufgeweitet werden. Wie groß der Einfluß dieser Faktoren auf die Konformation von **3** ist, kann jedoch nur durch Rechnungen geklärt werden. Interessant sind in diesem Zusammenhang Beobachtungen am 2,5-Diphenyl-**1**²⁶⁾, die darauf hinweisen, daß die Konformation **1a** durch Substituenten leicht verändert werden kann. So nimmt in dieser Verbindung der Betrag von $J(7,8)$ auf 15.3 Hz ab und die Summe $J(1,7) + J(1,8)$ steigt auf 12.9 Hz an. Beide Änderungen sprechen für eine Vergrößerung des Winkels α ⁹⁾ und damit für eine dem Cycloheptatrien ähnlichere Konformation. Gleiches gilt offenbar auch für 1,3,4,6-Tetramethyl-**1**, bei dem $J(7,8) \approx 14$ Hz festgestellt wurde²⁷⁾.

Als Folge der für **1a** festgestellten Konformationsänderung wird sicherlich auch die für **3** mittels verschiedener Methoden^{28–30)} nachgewiesene Überlappung der $2p_z$ -Orbitale in 1- und 6-Position vermindert oder ganz aufgehoben. Da bei **1a** die 3,4-Doppelbindung entfällt und damit die cyclische Delokalisation eines 6π -Systems ohnehin nicht möglich ist, dürfte dieser Effekt jedoch kaum zu einem nennenswerten Energieverlust führen.

Bezüglich der chemischen Verschiebungen ist der Befund von Interesse, daß in **1a** $\delta(7) > \delta(8)$ gilt, während für **3** die umgekehrte Reihenfolge gefunden wird³¹⁾. Hier ist das *endo*-oder quasi-axiale Methylenproton H^7 durch die 3,4-Doppelbindung abgeschirmt. Dieser Effekt entfällt für **1a**, bei dem zusätzlich ein entschirmender Einfluß des Dreiringes auf

²⁴⁾ Nach den Daten von I. c.¹³⁾ berechnet.

²⁵⁾ O. Bastiansen, F. N. Fritsch und K. Hedberg, *Acta Crystallogr.* **17**, 538 (1964).

²⁶⁾ H. Kessler und W. Ott, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1383.

²⁷⁾ L. Birladeanu, D. L. Harris und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6387 (1970).

²⁸⁾ R. E. Davis und A. Tulinsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4583 (1966).

²⁹⁾ H. Günther, *Z. Naturforsch.* **20B**, 948 (1965).

³⁰⁾ H. J. Dauben jr., J. D. Wilson und J. Laity, *Nonbenzenoid Aromatics*, S. 167, Herausg. J. P. Snyder, Academic Press, New York 1971.

³¹⁾ F. R. Jensen und L. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 956 (1964).

die Resonanz von H^7 angenommen werden kann. Für den erwähnten Unterschied zwischen den Konformationen **1a** und 1,3,4,6-Tetramethyl-**1a** sprechen auch die Änderungen der Verschiebungsdifferenzen $\delta(7) - \delta(8)$ und $\delta(9) - \delta(10)$. Erstere nimmt beim Übergang vom Methylderivat²⁷⁾ zur Stammverbindung um 1.3 ppm ab, während die zweite um 1.2 ppm zunimmt, wobei sich ihr Vorzeichen ändert. Statt $\delta(9) < \delta(10)$ gilt für **1a** $\delta(9) > \delta(10)$, da das „innere“ Cyclopropanproton H^{10} in der abgeflachten Bootform der abschirmenden Wirkung der Doppelbindungen stärker ausgesetzt ist. Für 2,5-Diphenyl-**1a**²⁶⁾ ist eine ähnliche Analyse wegen des unbekanntenen Einflusses der Phenylgruppen auf die chemischen Verschiebungen nicht möglich.

Herrn Prof. Dr. W. Grimme, Köln, danken wir für eine Probe von [7,8,9,10- D_4]-3,4-Homotropiden. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Köln mit einer Siemens 4004-Anlage durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

1 wurde wie beschrieben²⁾ synthetisiert. Die NMR-Messungen führte man mit einem Varian HA 100-Spektrometer bei 100 MHz Meßfrequenz und einer Probentemperatur von -58°C in CS_2 als Lösungsmittel mit Tetramethylsilan als Standard- und Stabilisierungssignal durch. Für die Messungen im Bereich um $\delta = 0$ diente eine Probe, in der Tetramethylsilan durch Methylencchlorid ersetzt war. Die Meßlösungen waren entgast. Jeweils 8–10 Spektren wurden von den Teilbereichen des Gesamtspektrums mit Seitenbandenkalibrierung registriert. Für gut aufgelöste Übergänge war der exp. Fehler < 0.1 Hz. Zur Erzeugung der Zweitfrequenz bei $^1\text{H}\{^2\text{H}\}$ -Entkopplung diente eine Frequenzdekade MS 100 M der Fa. Schomandel sowie ein Hewlett Packard Verstärker 230 B.

[94/75]