

Die Rotationsisomerie des Bicyclopropyls, III<sup>1)</sup>

## NMR-Spektroskopische Untersuchungen an torsionswinkelfixierten Bicyclopropyl-Derivaten

Siegmar Braun<sup>\*)</sup> und Wolfgang Lüttke<sup>\*</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Tammannstr. 2

Eingegangen am 28. Januar 1975

Zur Aufstellung einer experimentellen *Karplus*-Kurve  ${}^3J_{\text{HH}} = f(\varphi)$  für das Bicyclopropyl-System wurden das *cis*- (**1**) und das *trans*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (**2**) als Modellverbindungen herangezogen. Die Torsionswinkel der Bicyclopropyleinheiten in diesen Systemen waren mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode bestimmt worden. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der hexadeutierten Derivate **5** und **6** konnten die interessierenden vicinalen Kopplungskonstanten ermittelt werden. Danach ergibt sich für den Bereich  $\varphi = 0$  bis  $90^\circ$  die Beziehung  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.45 \cos^2 \varphi + 0.27$  [Hz]; unter Berücksichtigung der bekannten Daten des weitgehend in einer antiperiplanaren Konformation ( $\varphi = 180^\circ$ ) vorliegenden Octamethylbicyclopropyls kommt man zu der Beziehung  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.65 \cos^2 \varphi - 0.30 \cos \varphi + 0.35$  [Hz], die den Bereich  $\varphi = 0$  bis  $180^\circ$  umfaßt. Wendet man eine dieser Gleichungen auf die experimentelle  ${}^3J_{\text{HH}}$  des Stammsystems Bicyclopropyl an, so resultiert für das *gauche*(*synclinal*)-Konformere ein Torsionswinkel von  $53 \pm 7^\circ$ .

### The Rotational Isomerism of Bicyclopropyl, III<sup>1)</sup>

#### N. M. R. Spectroscopic Investigations of Two Conformationally Restricted Bicyclopropyl Derivatives

In order to derive an experimental *Karplus* equation  ${}^3J_{\text{HH}} = f(\varphi)$  for the bicyclopropyl system, *cis*- and *trans*-tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octane, the geometries of which had been determined independently by the electron diffraction method, were chosen as model compounds. The vicinal coupling constants across the central bond in the bicyclopropyl units were obtained from <sup>1</sup>H n.m.r. spectra of the hexadeuterated derivatives **5** and **6**. This leads to the equation  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.45 \cos^2 \varphi + 0.27$  [Hz] for the range  $\varphi = 0$  to  $90^\circ$ . Taking into account the known data for octamethylbicyclopropyl, which exists predominantly in the antiperiplanar conformation, the expression  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.65 \cos^2 \varphi - 0.30 \cos \varphi + 0.35$  [Hz] covering the range  $0$  to  $180^\circ$  is obtained. The application of one of these equations to the experimental  ${}^3J_{\text{HH}}$  of the parent bicyclopropyl yields a torsional angle of  $53 \pm 7^\circ$  for the *gauche*(*synclinal*)-conformer of this molecule.

Die bekannte Analogie zwischen den Eigenschaften einer C=C-Doppelbindung und eines Cyclopropanringes<sup>2)</sup> führt zu der Frage, ob zwischen zwei miteinander verknüpften

<sup>\*)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Petersenstr. 15.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: H. Braun und W. Lüttke, J. Mol. Struct. **28**, 391 (1975). – I. Mittel.: A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 306.

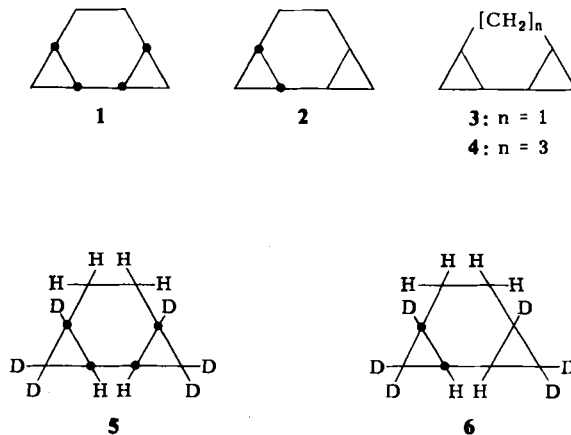
<sup>2)</sup> M. Charton, in The Chemistry of Alkenes (J. Zabicky), 1. Aufl., Bd. 2, S. 511–610, Interscience Publ., London 1970.

Dreiringen ebenso wie zwischen Doppelbindungen ein Konjugationseffekt auftreten kann. Ein solcher Effekt sollte sich in den physikalischen Eigenschaften von Bicyclopropylsystemen, u. a. auch im Rotationsisomerie-Verhalten offenkettiger Systeme niederschlagen. Besonders geeignet für solche Untersuchungen mit dem Ziel, Anhaltspunkte über den Verlauf der Torsionspotentialkurve zu erhalten, erschien das Bicyclopropyl. Nach allen vorliegenden experimentellen Daten über dieses Molekül<sup>3)</sup> ist die Kenntnis des Torsionswinkels  $\varphi$  des *gauche*-Konformeren besonders wichtig. Für diesen Winkel hatte eine Elektronenbeugungs-Strukturuntersuchung einen mit  $38 \pm 10^\circ$  relativ ungenauen und unerwartet kleinen Wert ergeben<sup>4)</sup>. Eine Bestimmung dieses Winkels sollte auch aus der vicinalen H-H-Kopplungskonstante  $^3J_{\text{HH}}$  der *gauche*-Form des Bicyclopropyls (BCP) aufgrund der *Karplus*-Beziehung<sup>5,6)</sup> möglich sein; jedoch ist nur dann ein zuverlässiges Ergebnis zu erwarten, wenn eine speziell für das BCP-System empirisch ermittelte  $^3J(\varphi)$ -Beziehung der Auswertung zu Grunde gelegt wird.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Aufstellung einer empirischen *Karplus*-Kurve für das BCP-System und ihre Anwendung zur genauen Bestimmung des Torsionswinkels im *gauche*-BCP.

### Die Struktur der Modellverbindungen

Es war zunächst nötig, Bicyclopropyl-Systeme mit festgelegtem Torsionswinkel aufzufinden, deren Geometrie derjenigen des BCP möglichst ähnlich ist. Nach Modellbetrachtungen schienen das *cis*- und das *trans*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (1 bzw. 2) am besten geeignet, da Sechsringverbindungen hinsichtlich Bindungswinkeln, Bindungslängen und auch H-H-Kopplungskonstanten offenkettigen Verbindungen hinreichend ähnlich sind. Demgegenüber sind die Abweichungen dieser Parameter in Fünf- und Siebenringen von denjenigen offenkettiger Verbindungen so beträchtlich, daß das homologe Tricycloheptan 3 und -nonan 4 als Modelle für BCP nicht in Frage kommen. Die Geometrie des



<sup>3)</sup> Vgl. l. c.<sup>1)</sup> und dort zitierte Lit.

<sup>4)</sup> O. Bastiansen und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **78**, 142 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 124 (1966); *Acta Chem. Scand.* **20**, 516 (1966).

<sup>5)</sup> M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).

<sup>6)</sup> M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).

*cis*-Tricyclooctans **1** (*cis*-TCO) und der entsprechenden *trans*-Verbindung **2** (*trans*-TCO) wurde durch Elektronenbeugungs-Untersuchungen ermittelt <sup>7)</sup>. Während die *cis*-Verbindung **1** nur in zwei rasch ineinander umlagernden, enantiomeren Konformationen auftreten kann, gibt es beim *trans*-Isomeren **2** zwei diastereomere Konformere, deren Anteile nach der E.B.-Analyse 92% (**2a**) bzw. 8% (**2b**) betragen. Die Ergebnisse der Strukturanalyse zeigen ferner, daß abgesehen vom Torsionswinkel der Bicyclopropyleinheiten, in **1** und **2** die Voraussetzung einer gegenüber dem Bicyclopropyl weitgehend unveränderten Geometrie erfüllt ist. Die für die Anwendung der *Karplus*-Beziehung notwendigen H-C-C-H-Torsionswinkel konnten aus den Elektronenbeugungsdaten nur sehr ungenau erhalten werden; daher wurden jeweils die wesentlich genauer bestimmbaren

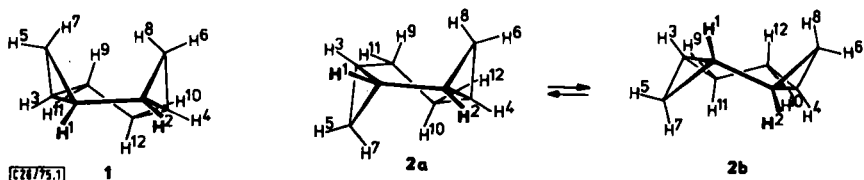


Abb. 1. Molekülmodelle des *cis*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octans (**1**) und der beiden diastereomeren Konformeren **2a** bzw. **2b** der *trans*-Verbindung

Interplanarwinkel zwischen den beiden Dreiringen herangezogen, die im *cis*-TCO **1** <sup>19°</sup> und im *trans*-Isomeren 56° (**2a**) bzw. 88° (**2b**) betragen (Abb. 1). Letztere sind gleich den H-C-C-H-Interplanarwinkeln unter der sicher erfüllten Voraussetzung, daß die lokalen Bindungsgeometrien der beiden Cyclopropyl-Methinkohlenstoffatome C<sub>s</sub>-Symmetrie haben (vgl. Abb. 2).

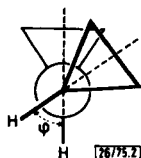


Abb. 2. Torsionswinkel  $\phi$  des Bicyclopropylsystems

Die Protonen der Tricyclooctane stellen ein 12-Spin-System dar und liefern NMR-Spektren höherer Ordnung, denen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden tertiären Protonen an der Bindung zwischen den beiden Cyclopropanringen nicht unmittelbar zu entnehmen sind. Da eine Totalanalyse kaum möglich ist, wurden das *cis*- sowie das *trans*-3,3,4,7,8,8-Hexadeuterio-TCO **5** bzw. **6** hergestellt, die im Bicyclopropylteil nur noch die beiden interessierenden H-Atome enthalten.

### NMR-Spektren der Tricyclooctane

Die Abb. 3 zeigt die 100 MHz-<sup>1</sup>H-Spektren des *cis*-TCO **1** sowie der entsprechenden Hexadeuterioverbindung **5**, normal und unter Deuteriumentkopplung aufgenommen. Mit Hilfe der Daten des sehr einfachen Spektrums von **5** lassen sich auch die fünf Bandengruppen mit den relativen Intensitäten 1:2:1:1:1 im Spektrum der undeuterierten

<sup>7)</sup> S. Braun und M. Traetteberg, in Vorbereitung; S. Braun, Dissertation, Univ. Göttingen 1970.

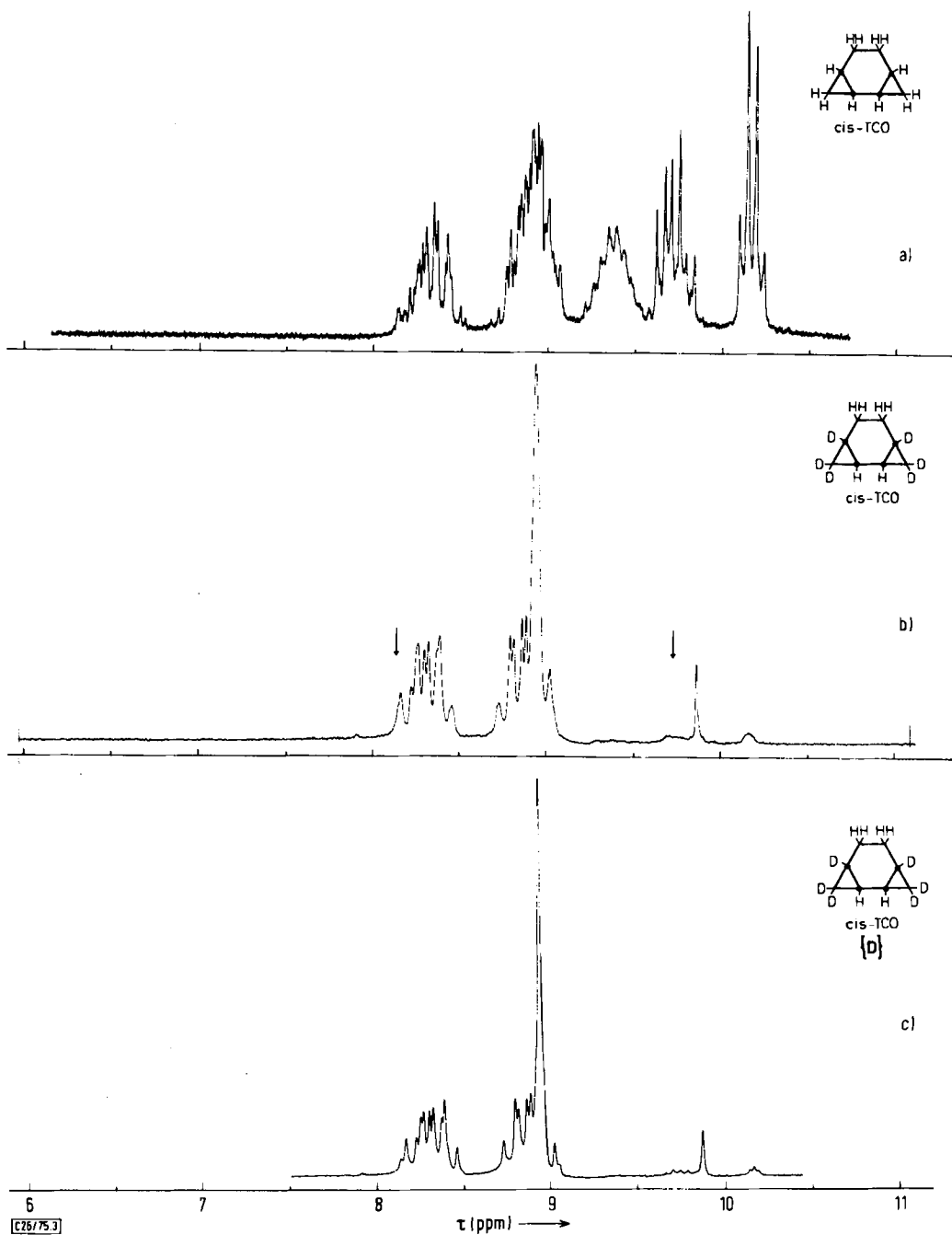


Abb. 3. 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *cis*-Tricyclooctan 1 (a), Hexadeuterio-*cis*-tricyclooctan 5 normal (b) und unter Deuteriumkopplung (c)

Verbindung **1** zuordnen. Die von den hier interessierenden Methinprotonen  $H^1$  und  $H^2$  herrührende Absorption, im Spektrum der deuterierten Spezies erwartungsgemäß ein Singulett, liegt bei  $\tau = 8.91$  ppm, während die vier Protonen  $H^9-H^{12}$  zu den Absorptionen bei 8.1–8.5 und 8.7–9.0 ppm führen. Die Brückenkopf-H-Atome  $H^3$  und  $H^4$  absorbieren bei 9.4 ppm, und den vier Cyclopropanprotonen  $H^5-H^8$  sind die Multipletts bei 9.7 ppm (*exo*-Protonen  $H^5$  und  $H^6$ ) und 10.2 ppm (*endo*-Protonen  $H^7$  und  $H^8$ ) zuzuordnen.

Das 100 MHz- $^1H$ -Spektrum des *trans*-Isomeren **2** weist vier Bandengruppen auf, die von  $H^9-H^{12}$  (8.4 ppm),  $H^1$  und  $H^2$  (9.0 ppm),  $H^3$  und  $H^4$  (9.3 ppm) sowie  $H^5-H^8$  (9.6 ppm) herrühren. Die Zuordnung ergibt sich aus dem Spektrum der deuterierten Spezies **6**, in dem man unter Deuteriumentkopplung zwei scharfe Signale bei 8.41 und 8.98 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 findet, die den vier Protonen  $H^9-H^{12}$  bzw. den beiden Protonen zwischen den Dreiringen ( $H^1$  und  $H^2$ ) zukommen (vgl. Tab. 1).

Tab. 1.  $^1H$ -Chemische Verschiebungen der Tricyclooctane **1**, **2**, **5** und **6** ( $\tau$ -Werte)

	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>6</b>
$H^1, H^2$	8.7–9.1 (m)	8.91 (s)	8.8–9.1 (m)	8.98 (s)
$H^3, H^4$	9.15–9.55 (m)	–	9.1–9.5 (m)	–
$H^5, H^6$	9.6–9.8 (d, t)	–	9.5–9.7 (m)	–
$H^7, H^8$	10.15 (q)	–	–	–
$H^9, H^{10}$	8.7–9.1 (m)	8.7–9.0 (m)	–	–
$H^{11}, H^{12}$	8.1–8.5 (m)	8.1–8.5 (m)	8.4 (s, bd)	8.41 (s, bd)

Da die Protonen an der zentralen Bindung des Bicyclopropylsystems in den deuterierten Tricyclooctanen magnetisch äquivalent sind, ist die vicinale Kopplung nur aus der Aufspaltung der  $^{13}C$ -Satelliten bei gleichzeitiger Deuteriumentkopplung zu erhalten. Für das *trans*-TCO **2** konnte so aus dem 100 MHz-Spektrum eine vicinale Kopplungskonstante  $^3J_{HH}$  von  $2.3 \pm 0.15$  Hz ermittelt werden, während durch *cis*-Isomeren **1** im 100 MHz-Spektrum in den erwarteten Bereichen (in Abb. 3b durch Pfeile markiert) störende Absorptionen liegen, die die  $^{13}C$ -Satelliten verdecken. Jedoch gelang es bei einer Meßfrequenz von 60 MHz, wenigstens den Satelliten bei tieferem Feld zu beobachten und unter Deuteriumentkopplung die vicinale Kopplungskonstante  $^3J_{H^1-H^2}$  zu  $6.9 \pm 0.2$  Hz zu bestimmen.

Diese für das *cis*-Tricyclooctan ermittelte Kopplungskonstante  $^3J_{HH}$  stellt direkt den gesuchten Wert für das Bicyclopropylsystem mit einem Torsionswinkel von  $19^\circ$  dar. Dagegen handelt es sich bei der im *trans*-TCO ermittelten Kopplungskonstante um einen Mittelwert entsprechend

$$^3J_{HH}^{cis,b} = x^A \cdot J^A + x^B \cdot J^B \quad (1)$$

da nach der genannten Elektronenbeugungsuntersuchung<sup>7)</sup> die zwei Konformeren **2a** und **2b** mit Torsionswinkeln von  $56^\circ$  bzw.  $88^\circ$  im Verhältnis 0.92 zu 0.08 nebeneinander vorliegen.

Nach Einsetzen dieser Molenbrüche in Gleichung (1) ergibt sich

$$2.3 = 0.92 \cdot J(56^\circ) + 0.08 \cdot J(88^\circ) \quad (2)$$

Da für Torsionswinkel nahe  $90^\circ$  die Kopplungskonstanten normalerweise sehr klein sind<sup>5,6</sup>, kann man in erster Näherung für  $2b J(88^\circ) = 0$  setzen<sup>8)</sup> und erhält für  $J(56^\circ) = 2.3/0.92$  einen Wert von 2.50 Hz.

### Experimentelle Karplus-Kurve für das BCP-System

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  ${}^3J_{HH}$  vom Torsionswinkel  $\varphi$  wurde von Karplus zunächst in der Form<sup>5)</sup>

$${}^3J_{HH} = A^0 \cos^2 \varphi + C' \quad 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \quad (3a)$$

$${}^3J_{HH} = A^{180} \cos^2 \varphi + C' \quad 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \quad (3b)$$

mit den Konstanten  $A^0 = 8.5$ ,  $A^{180} = 9.5$  sowie  $C' = -0.28$  und später<sup>6)</sup> in der Form

$${}^3J_{HH} = A \cos^2 \varphi + B \cos \varphi + C \quad 0 \leq \varphi \leq 180^\circ \quad (4)$$

angegeben, wobei (4) den gesamten Bereich von 0 bis  $180^\circ$  umfaßt und praktisch den gleichen Verlauf zeigt wie (3).

Geht man von (3a) aus (Torsionswinkelbereich 0 bis  $90^\circ$ ), kann man die beiden Konstanten  $A^0$  und  $C'$  mit Hilfe der für die beiden Tricyclooctane ermittelten Torsionswinkel und Kopplungskonstanten bestimmen. Aus

$$J(19^\circ) = 6.9 = A^0 \cdot \cos^2 19^\circ + C' \quad (5)$$

und 
$$J(56^\circ) = 2.5 = A^0 \cdot \cos^2 56^\circ + C' \quad (6)$$

ergibt sich  $A^0 = 7.45$  und  $C' = 0.27$  und somit als Karplus-Kurve für das BCP-System im Bereich 0 bis  $90^\circ$

$${}^3J_{HH} = 7.45 \cos^2 \varphi + 0.27 \quad 0 \leq \varphi \leq 90^\circ \quad (7)$$

Nimmt man das Octamethylbicyclopropyl<sup>11)</sup> (OMBCP) mit einer vicinalen Kopplungskonstante von 8.3 Hz als Modellverbindung für  $\varphi = 180^\circ$  hinzu, lassen sich die drei Unbekannten  $A$ ,  $B$  und  $C$  in (4) bestimmen, und man erhält

$${}^3J_{HH} = 7.65 \cos^2 \varphi - 0.30 \cos \varphi + 0.35 \quad 0 \leq \varphi \leq 180^\circ \quad (8)$$

Da die gemessene vicinale Kopplungskonstante im OMBCP nur als unterer Grenzwert für  $\varphi = 180^\circ$  angesehen werden kann<sup>1)</sup>, ist auch die damit erhaltene Beziehung nur als Grenzkurve zu betrachten. Verwendet man als oberen Extremwert für  $\varphi = 180^\circ$  eine Kopplungskonstante von 11 Hz, wie sie für 1,3-Butadien<sup>9)</sup> und das *trans*-Konformere des Vinylcyclopropans<sup>10)</sup> gefunden wurde, führt das zu

$${}^3J_{HH} = 8.5 \cos^2 \varphi - 1.7 \cos \varphi + 0.8 \quad 0 \leq \varphi \leq 180^\circ \quad (9)$$

<sup>8)</sup> Man könnte diese 1. Näherung nachträglich korrigieren, indem man für  $J(88^\circ)$  den sich für  $\varphi = 90^\circ$  nach Gleichung (3a) bzw. (4) ergebenden Wert  $C' = 0.27$  bzw.  $C = 0.35$  verwendet. Man erhält so als 2. Näherung:

$$J(56^\circ) = 2.3/0.92 - 0.08 \cdot 0.27/0.92 = 2.50 \text{ bzw.}$$

$$J(56^\circ) = 2.3/0.92 - 0.08 \cdot 0.35/0.92 = 2.50$$

Die Rechnung zeigt, daß diese Korrektur vernachlässigbar klein und damit die 1. Näherung hinreichend genau ist.

<sup>9)</sup> R. T. Hobgood und J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 76 (1964).

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> A. de Meijere und W. Lüttke, *Tetrahedron* **25**, 2047 (1969). — <sup>10b)</sup> H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, ebenda **25**, 1531 (1969).

Wie Abb. 4 zeigt, sind die Diskrepanzen zwischen (8) und (9) erwartungsgemäß um so größer, je mehr sich  $\varphi$  dem Wert  $180^\circ$  nähert, jedoch unterscheiden sich in dem besonders interessierenden Bereich 0 bis  $90^\circ$  die nach (7) und (8) bzw. (9) berechneten Werte nur geringfügig voneinander.

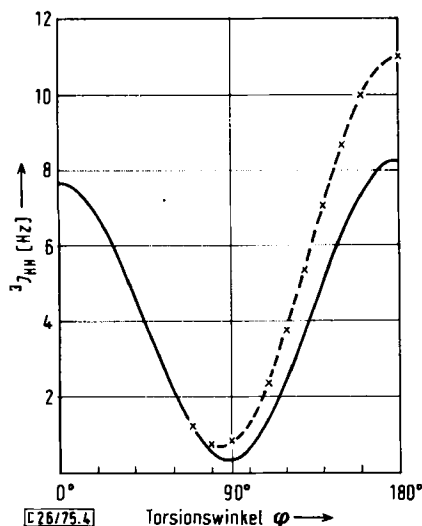


Abb. 4. Experimentelle Karplus-Kurve  ${}^3J_{\text{HH}} = f(\varphi)$  für die vicinale H-H-Kopplungskonstante über die zentrale C-C-Bindung im Bicyclopropylsystem. Die beiden Grenzkurven im Bereich  $\varphi = 70-180^\circ$  resultieren für  ${}^3J_{\text{HH}}(180^\circ) = 8.3 \text{ Hz}$  — bzw.  ${}^3J_{\text{HH}} = 11.0 \text{ Hz}$  - - -

### Diskussion der Ergebnisse

Die für BCP bei  $32^\circ\text{C}$  beobachtete vicinale Kopplungskonstante von  $4.39 \text{ Hz}^{11)}$  stellt entsprechend (1) einen Mittelwert der gewichteten Beiträge der beiden Rotameren dar:

$$4.39 = x^g J^g + (1 - x^g) J^t \quad (10)$$

Aus dem Enthalpieunterschied der beiden Rotameren<sup>11)</sup>, der aus IR-Intensitätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bekannt ist, ergibt sich der Molenbruch des *gauche*-Konformeren  $x^g$  zu  $0.72^{1,12)}$ . Setzt man ferner für die Kopplungskonstante  $J^t$  des *trans*-Konformeren den im OMBCP gefundenen Wert von  $8.3 \text{ Hz}$  ein, ergibt sich für das *gauche*-Konformere eine Kopplungskonstante  $J^g = 2.97 \text{ Hz}$ . Daraus berechnet man nach (7) bzw. (8) einen Torsionswinkel von  $53.8^\circ$ .

Die Unsicherheit in dem verwendeten Wert für die Kopplungskonstante  ${}^3J_{\text{HH}}(180^\circ)$  des Bicyclopropyl-Systems wirkt sich, wie gezeigt (vgl. Gl. (9) und Abb. 4), auf den Verlauf der Karplus-Kurve im Bereich 0 bis  $90^\circ$  praktisch nicht aus; jedoch wird die Bestimmung von  $J^g$  für das *gauche*-Konformere des BCP nach (10) von  $J^t$  merklich beeinflusst: Wählt man in (10) für  $J^t$  statt des unteren Grenzwertes  $8.3 \text{ Hz}$  (s. o.) einen Wert von  $11.0 \text{ Hz}$ , wie er für *trans*-Butadien<sup>9)</sup> und *s-trans*-Vinylcyclopropan<sup>10)</sup> charakteristisch ist, resultiert  $J^g = 1.85 \text{ Hz}$  und nach (9) ein als extremer oberer Grenzwert zu betrachtender Torsions-

<sup>11)</sup> Vgl. I. c.<sup>1)</sup>, dort Anm. 22).

<sup>12)</sup> H. Braun und W. Lüttke, J. Mol. Struct. 28, 415 (1975).

winkel für *gauche*-BCP von  $62.6^\circ$ . Bei Berücksichtigung aller Fehler, die in die Ermittlung der experimentellen *Karplus*-Gleichung (7) eingehen, ergibt sich ein Fehlerbereich für die Bestimmung eines Torsionswinkels von  $\pm 5^\circ$ . Deshalb kann als realistischer Wert für das *gauche*-BCP  $\varphi = 53 \pm 7^\circ$  angesehen werden.

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut überein mit quantenchemischen Berechnungen dieser Größe. So ergab eine INDO-Rechnung  $52^\circ$ <sup>13)</sup>, eine CNDO/2-Rechnung  $52 - 54^\circ$ <sup>14)</sup> und eine „ab initio“-Rechnung  $49^\circ$ <sup>15)</sup>. Eine neuerlich vorgenommene experimentelle Bestimmung dieses Torsionswinkels mit Hilfe der E.B.-Methode führt zu dem Wert  $\varphi = 48.7 \pm 7^\circ$ <sup>16)</sup>. Der Vergleich der beiden experimentellen Ergebnisse zeigt eine befriedigende Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden. Die Tatsache, daß auch alle berechneten Werte in dieses Intervall fallen, spricht für die Signifikanz der experimentellen Größen.

Die in dieser Arbeit mit Hilfe der NMR-Methode erzielte Genauigkeit in der Bestimmung eines Torsionswinkels demonstriert, daß man bei Benutzung einer für ein bestimmtes System spezifisch aufgestellten *Karplus*-Beziehung<sup>17)</sup> aus Messungen der Vicinal-Kopplungskonstanten für unbekannte Konformationen Interplanarwinkel mit mindestens der gleichen Genauigkeit gewinnen kann wie mit der Elektronenbeugungs-Methode.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, sowie der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. Wir danken den Herren Prof. Dr. Günther, Dr. Pawlizek, Köln, und Prof. Dr. Dreeskamp, Dr. Schumann in Stuttgart für die Deuteriumkopplungsexperimente.

## Experimenteller Teil

**<sup>1</sup>H-NMR-Messungen:** Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten HA-100 und DA-60 der Fa. Varian durchgeführt. Zur Deuteriumkopplung verwendete man eine Hochfrequenzdekade der Fa. Schomandl bzw. der Fa. General Radio.

**Gaschromatographie:** Analytische Bestimmungen mit dem „Fraktometer“ F6/4HF der Fa. Perkin-Elmer. PGC-Trennungen mit dem Gaschromatographen APG 402 der Fa. Hupe.

**cis- und trans-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (1 und 2)**<sup>18)</sup>: Nach der Methode von Doering und Roth<sup>19)</sup> wurden analog der beschriebenen Darstellung der entsprechenden isomeren Tricyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>]nonane 4 4.00 g (0.05 mol) 1,3-Cyclohexadien in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid mit gasförmigem Diazomethan aus insgesamt 25 g *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff umgesetzt. Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches wurden vom Katalysator abdestilliert und durch PGC getrennt (Säule:  $200 \times 2$  cm V2A-Stahlsäule, gefüllt mit 20% Trikresylphosphat auf Chromosorb P-AW, 60 bis 80 mesh; Temp.  $110^\circ\text{C}$ ). Nacheinander wurden 1,3-Cyclohexadien (rel. Ausb. 7%), Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (7%), Sdp.  $115^\circ\text{C}$ , *trans*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (2) (54%), Sdp.  $144^\circ\text{C}$ , und *cis*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (1) (32%), Sdp.  $154^\circ\text{C}$ , aufgefangen. Die Zuordnung der Isomeren 1 und 2 erfolgte anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, sie ist zudem durch eine Elektronenbeugungs-Strukturanalyse gesichert<sup>7)</sup>.

<sup>13)</sup> M. Pelissier und J. F. Labarre, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. **69**, 1405 (1972).

<sup>14)</sup> H. Braun, Dissertation, Univ. Göttingen 1974.

<sup>15)</sup> W. J. Hehre, persönliche Mitteil.

<sup>16)</sup> K. Hagen, G. Hagen und M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **26**, 3649 (1972).

<sup>17)</sup> Vgl. Lit. <sup>6)</sup>.

<sup>18)</sup> Vgl. W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 115 (1963).

<sup>19)</sup> W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron **19**, 715 (1963).



**1,4-Dideuterio-1,3-cyclohexadien:** Nach der Vorschrift von Franzus<sup>20)</sup> erhielt man aus 43.0 g (0.40 mol) 1,4-Cyclohexandion durch Reduktion mit  $\text{LiAlD}_4$  27.1 g (62%, Lit.<sup>20)</sup> 66.5%) 1,4-Dideuterio-1,4-cyclohexandiol. Die Umsetzung von 13.50 g (0.125 mol) dieses Diols mit *p*-Toluolsulfochlorid lieferte 42.7 g (91%, Lit.<sup>20)</sup> 85%) 1,4-Dideuterio-1,4-bis(tosyloxy)cyclohexan. Die Eliminierung zum 1,3-Cyclohexadien wurde mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)<sup>21)</sup> in DMSO durchgeführt. Dazu fügte man zur Lösung von 21.0 g (0.05 mol) des Ditosylats in 40 ml wasserfreiem DMSO 13.3 g (0.10 mol) DBN hinzu und erwärmte das Reaktionsgemisch langsam. Bei 110°C begann das Produktgemisch überzudestillieren, die Badtemp. wurde langsam weiter erhöht, bis bei 160°C nichts mehr überging. Ausb. 3.20 g (80%).

Das Rohprodukt enthielt nach gaschromatographischer Analyse neben Spuren DMSO und Dimethylsulfid rd. 57% 1,4-Dideuterio-1,3-cyclohexadien und 43% 1,4-Dideuterio-1,4-cyclohexadien, es wurde durch PGC (Trikesylphosphat-Säule wie oben, Temp. 60°C) getrennt. 1,4-Dideuterio-1,3-cyclohexadien Ausb. 1.37 g (33%) (Lit.<sup>20)</sup> 25%), Deuterierungsgrad >99% (MS).

**3,3,4,7,8,8-Hexadeuterio-cis- und -trans-tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (5 und 6):** Analog der Darstellung von 1 und 2 wurden 3.60 g (16.7 mmol) 1,4-Dideuterio-1,3-cyclohexadien in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid mit gasförmigem Dideuteriodiazomethan umgesetzt, welches durch portionsweises Eintragen von insgesamt 22.0 g (0.21 mol) Trideuterio-*N*-nitroso-*N*-methylharnstoff (99.5% D<sup>22)</sup>) in 120 ml einer 20proz. Lösung von Natriumdeuteroxid in D<sub>2</sub>O erzeugt wurde. Das Rohprodukt (3.3 g) enthielt nach GC-Analyse 15% Ausgangsmaterial, 35% 3,6,7,7-Tetradeteriobicyclo[4.1.0]hept-2-en, 31% 6 und 19% 5. Die Trennung erfolgte wie oben für 1 und 2 durch PGC, man erhielt so 0.81 g 3,6,7,7-Tetradeteriobicyclo[4.1.0]hept-2-en, Deuterierungsgrad 97.2% (MS), <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): τ = 4.04 (dd, 1H), 8.25 (m, 4H), 8.94 (d, 1H), 0.72 g 6, Deuterierungsgrad 95.7% (MS), <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): τ = 8.41 (s, 4 Methylen-H), 8.98 (s, 2 Methin-H) und 0.44 g 5, Deuterierungsgrad 95.7% (MS), <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): τ = 8.30 (m, 2H), 8.85 (m, 2H), 8.91 (s, 2H).

<sup>20)</sup> B. Franzus, J. Org. Chem. **28**, 2954 (1963).

<sup>21)</sup> H. Oediger, H. J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, Chem. Ber. **99**, 2012 (1966).

<sup>22)</sup> Trideuterionitrosomethylharnstoff wurde uns freundlicherweise von der Fa. E. Merck, Darmstadt, überlassen.