

Spiro-Verbindungen, VI<sup>1)</sup>

## Stereoisomere Acorenone. PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und massenspektroskopische Untersuchungen

Reinhard Kutschan, Hans-Martin Schiebel, Norbert Schröder und Herbert Wolf\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig, und

Institut der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 22. Juli 1976

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der vier stereoisomeren Acorenone 1–4 (1-Isopropyl-4,8-dimethylspiro[4.5]dec-8-en-7-one) erlauben eine Zuordnung dieser Spirane zur 1,4-*trans* (1/2) bzw. 1,4-*cis*-Reihe (3/4) und bei den *cis*-Isomeren 3 und 4 auch die relative Konfigurationsbestimmung am Spirochiralitätszentrum C-5. – Die Massenspektren von 1–4 ermöglichen an der unterschiedlichen Intensität entsprechender Ionenpaare die eindeutige Differenzierung aller vier Stereoisomeren.

Spiro Compounds, VI<sup>1)</sup>

Stereoisomeric Acorenone. PFT <sup>13</sup>C NMR Spectra and Mass Spectroscopic Investigations

The <sup>13</sup>C NMR spectra of the four stereoisomeric acorenone 1–4 (1-isopropyl-4,8-dimethylspiro[4.5]dec-8-en-7-ones) allow the assignment of these spiranes to the 1,4-*trans* (1/2) or 1,4-*cis* (3/4) series, respectively; in case of the *cis*-isomers 3 and 4 the relative configuration at the spirochirality center C-5 can be determined. – Comparison of different intensities of corresponding ion pairs in the mass spectra of 1–4 allows the unequivocal discrimination of the four stereoisomers.

In früheren Mitteilungen<sup>1–4)</sup> haben wir die Totalsynthesen der *racem.* spirocyclischen Sesquiterpen-Ketone 1–4 beschrieben, von denen die beiden 1,4-*cis*-Stereoisomeren, Acorenon (4) und Acorenon-B (3), als Naturstoffe bekannt sind. Die Struktur des Syntheseprodukts 3 wurde u. a. durch die Identität des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit dem des optisch aktiven Naturstoffs bewiesen<sup>2,3)</sup>. Die Bestimmung der relativen Konfiguration der drei anderen Stereoisomeren erfolgte durch paarweise Konfigurationskorrelation und durch chemische Abbaureaktionen. So ist 3 konformativ mit 2 verknüpft, da beide Spirane bei der Synthese als C-1-Epimere gebildet werden<sup>3)</sup>. Des weiteren wurden die

<sup>1)</sup> Bisheriger Serientitel: Synthese von Spiro-Verbindungen; V. Mittel.: H. Wolf und W. Rascher, Tetrahedron 33, 575 (1977).

<sup>2)</sup> H. Wolf und M. Kolleck, Tetrahedron Lett. 1975, 451.

<sup>3)</sup> H. Wolf, M. Kolleck und W. Rascher, Chem. Ber. 109, 2805 (1976).

<sup>4)</sup> H. Wolf, M. Kolleck, K. Claussen und W. Rascher, Chem. Ber. 109, 41 (1976).

beiden 1,4-*cis*- (3/4)<sup>1)</sup> und 1,4-*trans*-Spiroketone (1/2)<sup>3)</sup> jeweils durch Konfigurationsinversion am Spirochiralitätszentrum C-5 (Wharton-Reaktion ihrer Epoxide) miteinander korreliert. Außerdem konnte die 1,4-*cis*- bzw. 1,4-*trans*-Konfiguration durch oxidativen Abbau zur *cis*-<sup>1,3)</sup> bzw. *trans*-2-Isopropyl-5-methyl-1,1-cyclopentandiessigsäure<sup>3,4)</sup> bewiesen werden.

Überraschenderweise war es aber nicht möglich, allein aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der stereoisomeren Sesquiterpen-Ketone 1–4 schlüssige Argumente hinsichtlich ihrer relativen Konfiguration abzuleiten. Es sollte daher untersucht werden, ob eine stereochemische Differenzierung und gegebenenfalls relative Konfigurationsbestimmung aufgrund der <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren möglich ist.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Durch Protonen-Breitbandentkopplung<sup>5,6)</sup> erhielt man für jedes nichtäquivalente C-Atom ein Signal, da die durch Spin-Spin-Kopplung bedingte Signalaufspaltung entfällt. Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung der <sup>1</sup>H-rauschentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Spiroketone 1–4. Das Signalmuster ist für alle vier Stereoisomeren verschieden und beweist zunächst nur deren Nichtidentität.

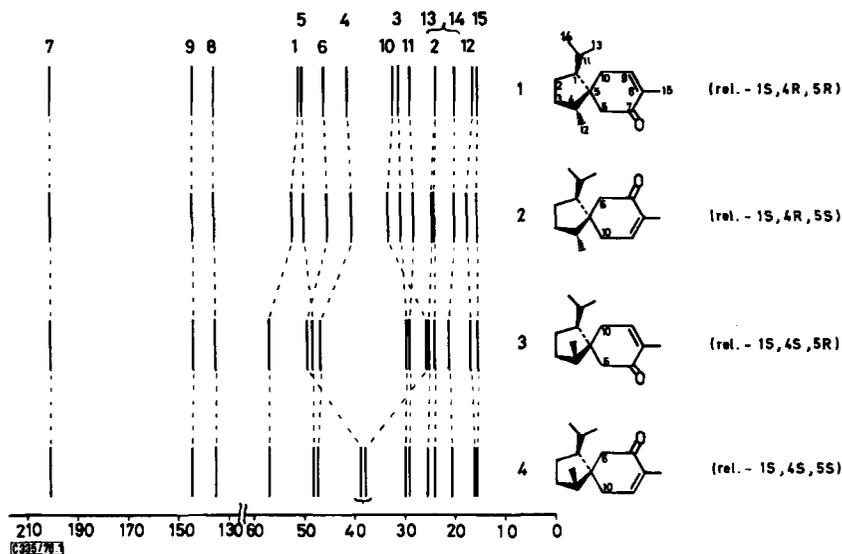


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Strichspektren ( $\delta_{\text{TMS}}$  [ppm]) der Stereoisomeren 1–4

Das Problem der Signalzuordnung wurde mit Hilfe der „off-resonance“-Technik<sup>7,8)</sup> und durch regioselektive Deuterierungen<sup>9)</sup> gelöst. In den off-resonance-Spektren zeigte jedes der vier

<sup>5)</sup> R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **45**, 3845 (1966).

<sup>6)</sup> J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.

<sup>7)</sup> E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran und D. Doddrell, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6879 (1969).

<sup>8)</sup> H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7445 (1969); W. Bremser, *Chem.-Ztg.* **97**, 248 und 259 (1973); W. v. Philippsborn, *Angew. Chem.* **83**, 470 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 472 (1971).

Stereoisomeren erwartungsgemäß drei Singulets, vier Dubletts, vier Triplets und vier Quadrupletts. Die drei Singulets für C-5, C-7, C-8 und das Dublett des Methin-C-Atoms 9 konnten aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen zugeordnet werden. C-7, C-8 und C-9 haben erwartungsgemäß für alle vier Stereoisomeren jeweils annähernd gleiche  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte (Tab. 1). Zuordnungskriterien für die übrigen Signale lieferten die Spektren der gesättigten 1,4-*trans*-Spiroketone 5–7<sup>9)</sup>.



5

6: 4 - CD<sub>3</sub> statt 4 - CH<sub>3</sub>7: 1 - CH(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub> statt 1 - CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen ( $\delta_{\text{TMS}}$  [ppm]) der Stereoisomeren 1–4

	1	2	3	4	1	2	3	4	
C-1	51.1	52.5	57.1	57.2	C-9	144.5	144.7	144.4	144.9
C-2	23.9	24.8	25.4	25.7	C-10	32.4	33.5	26.0	38.0
C-3	31.3	31.0	29.9	30.1	C-11	29.2	28.5	29.3	29.3
C-4	41.5	40.8	46.2	47.5	C-12	16.6	17.8	17.1	16.4
C-5	50.5	50.2	48.5	48.3	C-13	} 23.9	} 24.3	} 24.2	} 24.2
C-6	46.1	45.6	49.6	39.0	C-14				
C-7	200.9	200.9	200.8	201.0	C-15	15.6	15.7	15.6	15.8
C-8	136.0	136.0	135.6	135.2					

Deuterierung der 4-Methylgruppe bzw. der 1-Isopropylgruppe führte bei den Ketonen 6 bzw. 7 zu geringen Hochfeldverschiebungen der jeweils benachbarten C-Atome<sup>10,11)</sup> und zu Linienverbreiterungen infolge von unaufgelösten <sup>13</sup>C/D-Fernkopplungen<sup>11)</sup>. Die Isotopenverschiebung ( $\Delta\sigma$ ) beträgt  $-0.17$  ppm für C-4 und  $-0.47$  ppm für C-11 und nimmt erwartungsgemäß mit der Anzahl der substituierenden Deuterone<sup>10)</sup> zu. Für das Spiroketon 5 wurden auf diese Weise chemische Verschiebungen von 41.22 (C-4), 27.44 (C-11) und, durch Ausschluß, 52.99 ppm (C-1) ermittelt, was eine Zuordnung der drei entsprechenden Methindubletts zunächst bei den Stereoisomeren 1 und 2 erlaubte. Bei den Stereoisomeren 3 und 4 sind, wie bei den 1,4-*cis*-Dimethylspiranen<sup>9)</sup>, die Signale für C-1 und C-4 wegen der hier nicht vorhandenen  $\gamma$ -*gauche*-Effekte um ca. 5 ppm tieffeld-verschoben (siehe spätere Diskussion).

Von den Triplets lassen sich zunächst die für C-2 und C-3 von denen für C-6 und C-10 separieren; letztere erscheinen im off-resonance-Spektrum als scharfes Signalmuster und sind daher den „isolierten Methylen-C-Atomen“<sup>12)</sup> zuzuordnen, während die Methylengruppen C-2 und C-3 durch Kopplung miteinander Linienverbreiterung oder zusätzliche Multiplizitäten zeigen<sup>12)</sup>. Von den Signalen für C-6 und C-10 wird wegen des  $\beta$ -Effekts des Carbonylsauerstoffs der größere  $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert jeweils C-6 zugeordnet<sup>9)</sup>. Von den beiden Triplets des Fünfringes hat C-3 die größere chemische Verschiebung, da der  $\beta$ -Effekt<sup>6)</sup> der Isopropylgruppe auf C-2 durch die  $\gamma$ -Effekte<sup>6,13)</sup>

<sup>9)</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Spektren stereoisomerer Spiro[4.5]decan-Derivate, R. Kutschan, L. Ernst und H. Wolf, Tetrahedron (im Druck); N. Schröder, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1976.

<sup>10)</sup> E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter und L. Pohl, Tetrahedron **29**, 2485 (1973).

<sup>11)</sup> A. P. Tulloch und M. Mazurek, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 692.

<sup>12)</sup> J. B. Grutzner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 64.

<sup>13)</sup> J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970); D. M. Grant und B. V. Cheney, ebenda **89**, 5315 (1967); B. V. Cheney und D. M. Grant, ebenda **89**, 5319 (1967).

der Methylgruppen (C-13 und C-14) nahezu kompensiert wird<sup>9)</sup>. Für die Referenzverbindung **5** wurde die Zuordnung von C-3 (31.90 ppm) auch durch die bei **6** beobachtete Isotopenverschiebung<sup>11)</sup> von  $\Delta\sigma = -0.11$  ppm bewiesen<sup>9)</sup>. – Die Methyl-C-Atome 12, 13, 14 und 15 wurden ebenfalls aufgrund der <sup>13</sup>C-Spektren von **5–7** zugeordnet. Das Quadruplett von C-15 unterschied sich zudem von den anderen drei durch eine abweichende Restkopplung im off-resonance-Spektrum.

Die für die Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Spiroketone **1–4** signifikanten Unterschiede in den <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen treten bei den C-Atomen 6 und 10 sowie 1 und 4 auf (Abb. 1). In den 1,4-*trans*-Isomeren **1** und **2** unterliegen C-6 und C-10 dem  $\gamma$ -*gauche*-Effekt<sup>13)</sup> jeweils eines Alkylsubstituenten des Fünfrings. Erwartungsgemäß sind daher die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte entsprechender C-Atome bei **1** und **2** ähnlich, so daß eine Konfigurationszuordnung bei den 1,4-*trans*-Spiranen allein aufgrund dieser <sup>13</sup>C-Spektren nicht möglich erscheint. Anders liegen die Verhältnisse bei den 1,4-*cis*-Isomeren **3** und **4**. Bei **3** wird im Vergleich zu **1** das Resonanzsignal von C-6 wegen Fortfall des  $\gamma$ -*gauche*-Effekts der 4-Methylgruppe tieffeld-verschoben, während das Signal von C-10 wegen der hier wirksamen  $\gamma$ -*gauche*-Effekte beider 1,4-*cis*-Alkylsubstituenten eine Hochfeldverschiebung erfährt (**3–1**:  $\Delta\delta = 3.5$  ppm für C-6 und  $-6.4$  ppm für C-10). Entsprechendes gilt für das Isomerenpaar **2/4**. Bei **4** unterliegt aber C-6 dem zweifachen  $\gamma$ -*gauche*-Effekt der Alkylgruppen und sein Resonanzsignal wird daher hochfeld-verschoben, während das von C-10 bei tieferem Feld erscheint (**4–2**:  $\Delta\delta = -6.6$  ppm für C-6 und 4.5 ppm für C-10)<sup>14)</sup>.

Bei den 1,4-*trans*-Spiranen **1** und **2** sind die Resonanzsignale für C-1 und C-4 hochfeld-verschoben im Vergleich zu den 1,4-*cis*-Isomeren **3** und **4**. Wegen der repulsiven Wechselwirkungen der Alkylsubstituenten mit den Methylengruppen C-6 und/oder C-10 sollte das Spirozentrum C-5 Spitze der „envelope“-Konformation<sup>15)</sup> des Cyclopentanrings sein. Dies hat zur Folge, daß bei den 1,4-*trans*-Spiranen Methyl- und Isopropylgruppe axiale bzw. äquatoriale Position am Fünfring einnehmen können und sich damit alternierend in 1,3-*syn*-diaxialer Anordnung zu 1-H bzw. 4-H befinden. Die dadurch verstärkten Ladungspolarisierungen der C–H-Bindungen entsprechen  $\gamma$ -*gauche*-Effekten und führen zu Hochfeldverschiebungen, die bei den 1,4-*cis*-Spiranen nicht vorliegen können. Die Verschiebungsinkremente betragen beim Übergang von **1** nach **3**:  $\Delta\delta = 6.0$  ppm (C-1) und 4.7 ppm (C-4) und von **2** nach **4**:  $\Delta\delta = 4.7$  ppm (C-1) und 6.7 ppm (C-4) und erlauben damit ebenfalls die Zuordnung zur 1,4-*cis*- bzw. 1,4-*trans*-Konfiguration.

### Massenspektroskopische Untersuchungen

Die unter Standardbedingungen gemessenen Elektronenstoßspektren (Abb. 2) der vier stereoisomeren Acorenone zeigen Intensitätsmuster, die sich paarweise (**1** und **3** bzw. **2** und **4**) weitgehend entsprechen. Während in den Spektren der 1,7-*cis*-Isomeren **2** und **4** (*cis*-Anordnung von Carbonyl- und Isopropyl-Gruppe) ein Fragment der Masse 82 dominiert, sind es in den Spektren der 1,7-*trans*-Isomeren **1** und **3** eine Reihe von Fragmenten im mittleren und oberen Massenbereich.

<sup>14)</sup> Inverse Zuordnung der Resonanzsignale C-6 und C-10 beim Stereoisomeren **4** ändert die Verschiebungsinkremente geringfügig, ist aber ohne Bedeutung für die Konfigurationszuordnung.

<sup>15)</sup> M. Hanack, Conformation Theory, Academic Press, New York 1965.

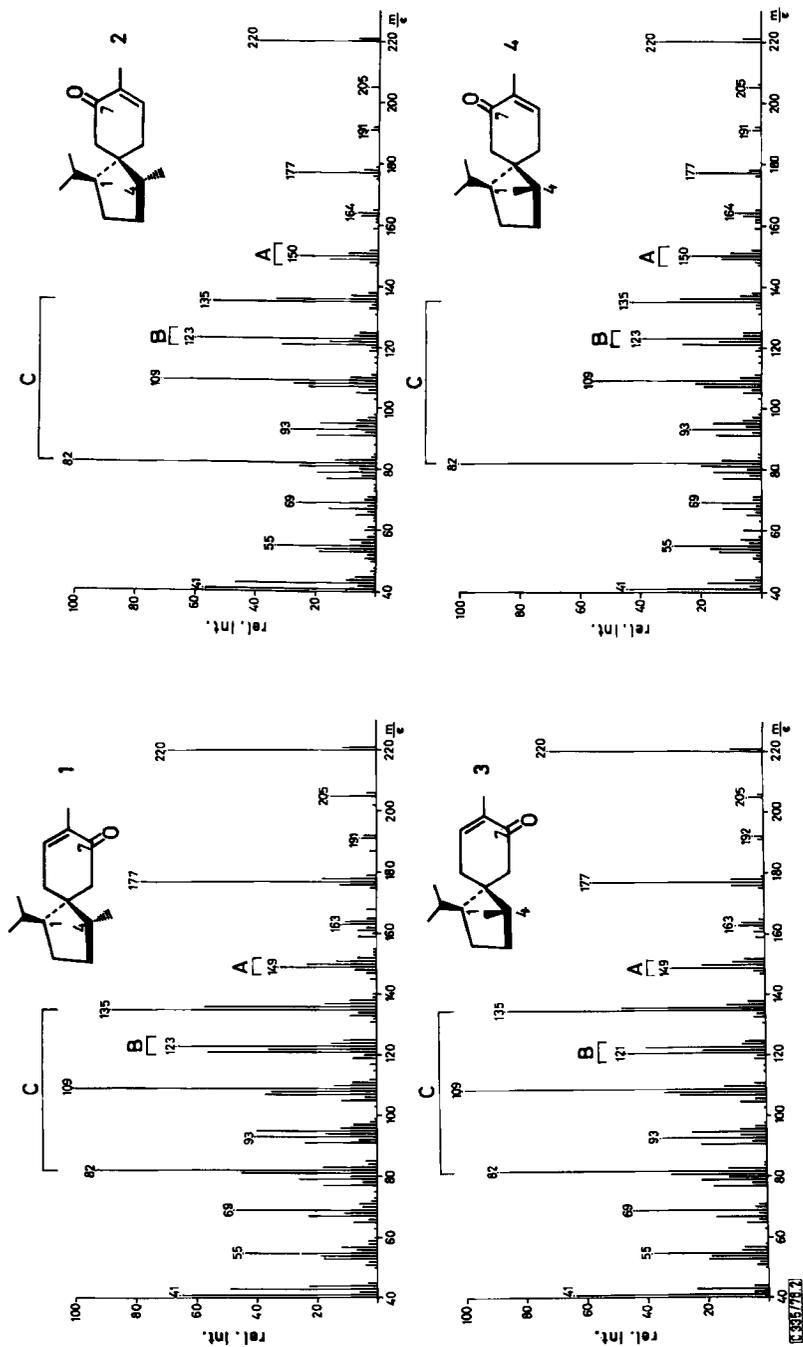


Abb. 2. Elektronenstoßspektren der Stereoisomeren 1–4. Aufnahmebedingungen: Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 150°C, Temperatur des Einlaßsystems 110°C

Für das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten stereoisomerer Verbindungen sind im allgemeinen nur schwach ausgeprägte Unterschiede zu erwarten, die empfindlich von Änderungen der Aufnahmebedingungen abhängen<sup>16)</sup>. Erwartungsgemäß führt daher bei der Messung der stereoisomeren Spirane 1–4 eine Erhöhung der Quelltemperatur auf 250°C zu einer weitgehenden Egalisierung der Spektren. Ausgenommen hiervon sind jedoch eine Reihe von Ionen mittlerer Intensität. Die unterschiedlich starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen der Ketogruppe und dem Isopropyl- bzw. Methyl-Substituenten ergeben hier Intensitätsunterschiede, die weitgehend unabhängig von den apparativen Bedingungen beobachtet werden können (Abb. 2, Spektrenbereiche A, B, C).

So zeigen die Ionen der Nominalmasse 149 und 150 des 1,7-*cis*-Isomerenpaares 2 und 4 eine Umkehr ihrer Intensitäten im Vergleich zu den analogen 1,7-*trans*-Isomeren 1 und 3 (Abb. 2, Spektrenbereich A). Eine Unterscheidung zwischen 1,4-*cis*- und 1,4-*trans*-Konfiguration der Alkylsubstituenten ist im Fall der beiden 1,7-*trans*-Isomeren 1 und 3 durch Intensitätsumkehr der Ionen mit der Masse 121 und 123 gegeben (Abb. 2, Bereich B). In den Spektren der 1,7-*cis*-Spiroketone 2 und 4 sind dagegen die stereochemischen Unterschiede für 1,4-*cis*- und 1,4-*trans*-Konfiguration nur schwach ausgeprägt. Hier weisen die Ionen bei *m/e* 150 und 149 (Abb. 2, Bereich A) und bei *m/e* 123 und 121 (Abb. 2, Bereich B) gleiche Intensitätsverhältnisse auf. Eine Unterscheidung dieses Isomerenpaares ist erst durch Vergleich mehrerer Ionen im unteren und mittleren Massenbereich möglich. Bei einer Quelltemperatur von 150°C werden hier Intensitätsunterschiede für Ionen bei *m/e* 82, 109, 123 und 135 beobachtet (Abb. 2, Bereich C). Erst oberhalb dieser Temperatur erfolgt ein allmählicher Angleich. Im Temperaturbereich von 250°C, bei dem die 1,7-*trans*-Spiroketone 1 und 3 noch charakteristische Unterschiede zeigen, stimmen die Spektren der 1,7-*cis*-Spirane 2 und 4 überein.

Tab. 2. Elementkombination charakteristischer Dubletts der Nominalmassen 82–150 und prozentualer Anteil der Einzelkomponenten

<i>m/e</i>	Elementkomb.		Prozentuale Anteile CHO/CH			
	CHO	CH	1	2	3	4
220	15/24		100/	100/	100/	100/
150	10/14	11/18	90/10	85/15	75/25	90/10
149	10/13	11/17	20/80	30/70	25/75	35/65
135	9/11	10/15	85/15	90/10	90/10	90/10
123	8/11	9/15	25/75	10/90	35/65	20/80
121	9/9	9/13	55/45	65/35	65/35	70/30
109	7/9	8/13	80/20	85/15	80/20	80/20
82	5/6	6/10	95/5	95/5	80/20	80/20

Die Schwierigkeiten, Ionenintensitäten mit den unterschiedlichen Raumstrukturen zu korrelieren, ergeben sich aus den Hochauflösungsdaten und den Spektren der Übergangssignale<sup>17)</sup> der betreffenden Abbaureaktionen. Wie Tab. 2 zeigt, sind die für die

<sup>16)</sup> S. Meyerson und A. W. Weitkamp, *Org. Mass Spectrom.* 1, 659 (1968).

<sup>17)</sup> M. Barber und R. M. Elliott, 12th. Annual Conference on Mass Spectrometry und Allied Topics, Committee E. 14, A. S. T. M., Montreal, June 1964.

Differenzierung geeigneten Fragmente durchweg Dubletts mit verschiedenem Beitrag der Einzelkomponenten. Die große Zahl und unterschiedliche Intensität ihrer Ausgangsionen beweist gleichzeitig, daß der Zerfall zu diesen Ionen über verschiedene Reaktionswege und mit unterschiedlichen Reaktionsraten verläuft (Tab. 3).

Tab. 3. Übergangssignalspektren des 1. feldfreien Bereichs<sup>17)</sup> für acht Zerfallssequenzen des Stereoisomeren 1. Intensität aller Übergangssignale einer Sequenz = 100%

<i>m/e</i>	Ausgangsionen <i>m/e</i> (%)								
150	165 (1)	178 (2)	192 (1)	205 (1)	220 (95)				
149	164 (4)	178 (30)	192 (31)	205 (5)	220 (30)				
135	150 (6)	164 (1)	178 (10)	192 (1)	205 (2)	220 (80)			
123	138 (5)	151 (10)	165 (3)	178 (4)	192 (2)	205 (5)	220 (71)		
121	136 (20)	149 (8)	163 (6)	178 (46)	192 (4)	205 (11)	220 (5)		
109	124 (7)	137 (10)	152 (53)	165 (9)	178 (9)	192 (1)	205 (5)	220 (6)	
82									

Während das Ion bei *m/e* 150 überwiegend direkt und unter bevorzugtem Abbau des Fünfringsystems gebildet wird, hat das Ion bei *m/e* 149 mehrere Vorläufer unterschiedlicher Intensität. Der Zerfall erfolgt hier überwiegend vom Cyclohexenonring aus. Konkurrierende Abbaureaktionen von Fünf- und Sechsring führen auch zu den Ionen der Masse 123 und 121. Die Bildung des Ions der Massenzahl 123 erfolgt zum größeren Anteil durch Fragmentierung des Sechsrings, die des Bruchstückes bei *m/e* 121 dagegen bevorzugt unter Abbau des Fünfringes.

Eine ähnlich komplexe Genese wie die Bruchstücke der Masse 123 und 121 haben die Ionen bei 135 und 109, deren Intensitäten zur Differenzierung der beiden 1,7-*cis*-Stereoisomeren 2 und 4 herangezogen wurden. Der Anteil des sauerstoffhaltigen Fragments an der Nominalmasse beträgt in beiden Fällen 80 bzw. 90% und deutet auf die fast ausschließliche Eliminierung des Fünfringes hin.

Das in allen Spektren mit hohen Intensitäten registrierte Ion der Nominalmasse 82 entspricht weitgehend dem sauerstoffhaltigen Fragment des Retro-Diels-Alder-Zerfalls. Vorläufer dieses Ions wurden wegen des schnellen Verlaufs dieser Abbaureaktion nicht registriert. Während die Unterscheidung zwischen 1,4-*cis*- und 1,4-*trans*-Konfiguration bei den 1,7-*cis*-Isomeren 2 und 4 in den Normalspektren nur aufgrund geringer Intensitätsänderungen möglich ist, erlaubt der Vergleich der Signalintensitäten in den Spektren der Übergangssignale<sup>17-19)</sup> eine experimentell sichere Differenzierung dieser Verbindungen. Die Ergebnisse dieser z. Zt. durchgeführten Untersuchungen, die eine Reihe homologer stereoisomerer Modellverbindungen einschließen, werden gesondert behandelt.

Wir danken für Förderung unserer Arbeiten durch den *Fonds der Chemischen Industrie* (<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen) und durch das Technologieprogramm des *Bundesministeriums für Forschung und Technologie* (Massenspektroskopische Untersuchungen). – Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Leihgabe des Bruker-Kernresonanzspektrometers.

<sup>18)</sup> E. Tajima und J. Seibl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 3, 245 (1969).

<sup>19)</sup> R. W. Kiser, R. E. Sullivan und M. S. Lupin, *Anal. Chem.* 41, 1958 (1969).

## Experimenteller Teil

Die Darstellung der spirocyclischen Sesquiterpen-Ketone 1–4 erfolgte nach früher publizierten Vorschriften<sup>1–4)</sup>. Für die Messung der <sup>13</sup>C-NMR- und der Massenspektren wurden gaschromatographisch einheitliche Verbindungen eingesetzt.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:** Die Puls-FT-Messungen erfolgten mit dem Spektrometer HFX 90 der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe (90 MHz für <sup>1</sup>H; 22.6 MHz für <sup>13</sup>C und 84.66 MHz für <sup>19</sup>F). Die Linienpositionen der durch Rausch- und off-resonance-Entkopplung erhaltenen Spektren wurden digital bestimmt. Bedingt durch die Aufnahmetechnik beträgt der Meßfehler  $\pm 0.1$  ppm (5000 Hz Spektrumbreite; 4 K Datenspeicher (Fabritek 1074/PDP-8/L)). Die Messung der Substanzen wurde in 10-mm-Röhrchen (CDCl<sub>3</sub>, 0.2–0.3 molare Konzentrationen) unter Zusatz von TMS (als Referenz) und Hexafluorbenzol (zur Stabilisierung) bei einer Temp. von ca. 28°C vorgenommen.

**Massenspektren:** Die Registrierung der Massenspektren und die Defokussierungsaufnahmen<sup>17)</sup> erfolgten mit dem MS 902 der Firma AEI, Manchester, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Temp. der Ionenquelle 150°C, Temp. des Gaseinlaßsystems 110°C. Die Massenfeinbestimmungen wurden mit dem MS 30/Datensystem DS 50 der gleichen Firma bei einer Auflösung von ca. 10<sup>4</sup> (10% Tal-Definition) durchgeführt.

[335/76]