

## PROTONENRESONANZ-SPEKTROSKOPIE UNGESÄTTIGTER RINGSYSTEME—XV\*

### H,H-KOPPLUNGSKONSTANTEN UND $\pi$ -ELEKTRONENSTRUKTUR IN UNGESÄTTIGTEN SECHSRINGEN

J. B. PAWLICZEK und H. GÜNTHER

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 20 October 1969; Received in the UK 7 November 1969)

**Abstract**—The  $^1\text{H-NMR}$ -spectra of 1,2,3,4-tetradeutero-naphthaline, 1,4-dideutero-naphthaline, 1,2,3,4-tetrachloro-naphthaline, 1,4-dibromonaphthaline, 9,10-dideutero-anthracene and 5,6-dimethyl-cyclohexa-1,3-diene have been analyzed in terms of coupling constants and chemical shifts. Together with data from the literature for other aromatic and cyclic olefinic  $\pi$ -systems containing 6-membered rings the results for the vicinal coupling constants are discussed in relation to (a) the C-C-bond distance and (b) the MO- $\pi$ -bond order. A linear relation between the long range coupling constants  $^4J$  and  $^5J$  is found and the dependence of  $^5J$  on the bond order is tested.

**Zusammenfassung**—Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1,2,3,4-Tetradeutero-naphthalin, 1,4-Dideutero-naphthalin, 1,2,3,4-Tetrachlor-naphthalin, 1,4-Dibrom-naphthalin, 9,10-Dideutero-anthracen und 5,6-Dimethyl-cyclohexadien-1,3 wurden in Bezug auf Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen analysiert. Zusammen mit Literaturdaten für andere aromatische und cyclische, olefinische  $\pi$ -Systeme, die sechsgliedrige Ringe enthalten, werden die Ergebnisse für die vicinalen Kopplungskonstanten im Zusammenhang mit (a) der C-C-Bindungslänge und (b) der MO- $\pi$ -Bindungsordnung diskutiert. Zwischen den Fernkopplungen  $^4J$  und  $^5J$  wird eine lineare Beziehung gefunden. Die Abhängigkeit der  $^5J$ -Werte von der Bindungsordnung wird geprüft.

#### EINLEITUNG

IN FRÜHEREN Arbeiten<sup>1-5</sup> haben wir über die Abhängigkeit der H,H-Kopplungskonstanten von der Konformation und der  $\pi$ -Elektronenstruktur cyclischer Olefine und aromatischer Systeme berichtet. Insbesondere ist gezeigt worden, dass zwischen der vicinalen Kopplungskonstanten  $^3J_{\mu,\nu}$  und der HMO- $\pi$ -Bindungsordnung  $P_{\mu,\nu}$  eine lineare Beziehung besteht.<sup>3</sup> Erstmals wurde eine solche Relation von Jonathan *et al.*<sup>6</sup> für die  $^3J$ -Werte in benzoiden Aromaten aufgestellt [Gleichung (1)] und später durch Smith<sup>7</sup> und uns<sup>3</sup> auf olefinische Systeme ausgedehnt [Gleichung (2) bzw. (3)]:

$$^3J = 12.7 P_{\mu,\nu} - 1.1 \quad (1)$$

$$^3J = 8.65 P_{\mu,\nu} + 1.66 \quad (2)$$

$$^3J = 7.70 P_{\mu,\nu} + 2.53 \quad (3)$$

Daneben hatten Eaton *et al.*<sup>8</sup> gefunden, dass die für aromatische Moleküle nach dem Modell des freien Elektrons berechneten Bindungsdichten<sup>9</sup> bzw. die daraus abgeleiteten Bindungslängen  $R_{\mu,\nu}$  mit den vicinalen Kopplungskonstanten ebenfalls in

\* Teil XIV, W. Bremser und H. Günther, *Org. Magnetic Res.*, im Druck.

einem linearen Zusammenhang stehen. Für die Kopplung  ${}^3J_{trans}$  in offenkettigen Polyenen ist schliesslich von Scheibe *et al.*<sup>10</sup> die Gleichung

$${}^3J = -81.85 R_{\mu,\nu} + 127.86 \quad (4)$$

angegeben worden.

Alle diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen der VB-<sup>11</sup> und MO-Theorie<sup>12</sup> überein, die eine Abhängigkeit der  ${}^3J$ -Werte von der C-C-Bindungslänge voraussagen, denn die in der MO-Theorie definierten Bindungsordnungen<sup>13</sup>—wie übrigens auch die Bindungsdichten der Theorie des freien Elektrons<sup>9</sup>—sind mit dem experimentell bestimmten C-C-Abstand in ungesättigten Molekülen linear verknüpft.<sup>14</sup> Die Gleichungen (1)–(4) gelten deshalb, wenn andere wesentliche Faktoren, die den Betrag der vicinalen Kopplung beeinflussen können—wie der Diederwinkel  $\phi$  (a), die Elektronegativität etwaiger Substituenten und die Valenzwinkel  $\theta$  und  $\theta'$  (b)<sup>11</sup>—als konstant angesehen werden können. Beschränkt man sich auf ebene, ungesättigte Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Geometrie—in unserem Fall Kohlenstoff-Sechsringe—so ist diese Voraussetzung in guter Näherung erfüllt. Zwar können geringe Unterschiede in den Elektronegativitäts-Verhältnissen und den Valenzwinkeln  $\theta$ ,  $\theta'$  auch hier nicht ausgeschlossen werden, doch sollten diese Effekte im allgemeinen innerhalb der durch die experimentellen Fehler bedingten Grenzen ( $\pm 0.1$  Hz) liegen.



Die unterschiedlichen Konstanten der Gleichung (1), die an benzoiden Aromaten gewonnen wurde, und der Beziehungen (2) und (3), die auch olefinische Systeme einschliessen, veranlassten uns, das Problem der  ${}^3J/P_{\mu,\nu}$ -Korrelation erneut zu untersuchen. Die Abweichungen konnten einmal durch verschiedene Mechanismen der Spin-Spin-Kopplung in olefinischen und aromatischen Systemen bedingt sein, oder—and das schien uns wahrscheinlicher—eine Folge ungenauer Messdaten bzw. einer unkritischen Auswahl der studierten Verbindungen darstellen.

So waren einerseits die Analysen der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Aromaten mit Fehlern behaftet, da wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses und der Vernachlässigung von Kopplungen zwischen Protonen verschiedener Ringe eine Auflösung aller theoretischen Linien nicht erreicht wurde. Andererseits enthielt die Korrelation von Smith *et al.*<sup>7</sup> und auch unsere Beziehung<sup>3</sup> Systeme, bei denen zusätzliche Einflüsse wie von Null verschiedene Diederwinkel oder Substituenten-Effekte den Betrag der vicinalen Kopplung wesentlich verändern können.

Da sowohl vom Benzol<sup>15</sup> als auch vom Phenanthren<sup>16</sup> kürzlich genaue Analysen durchgeführt wurden, versprochen wir uns weitere Aufschlüsse von einer präzisen Analyse der NMR-Spektren des Naphthalins und des Anthracens. Dabei war zu erwarten, dass sich auch für die weitreichenden Kopplungen  ${}^4J$  und  ${}^5J$  systematische Trends ergeben würden. Ausserdem haben wir die für die spätere Diskussion wichtige Kopplung zwischen den olefinischen Protonen im Cyclohexen erneut vermessen und die NMR-Parameter der olefinischen Protonen im *cis*-5,6-Dimethyl-cyclohexadien-(1,3) bestimmt. Ein Teil der Resultate ist bereits kurz mitgeteilt worden.<sup>17</sup>

## ERGEBNISSE

(a) *Naphthalin*. Bei den bisher publizierten Analysen des Naphthalin-Spektrums<sup>6, 18</sup> wurden die acht Protonen des Moleküls aufgrund der vorhandenen Symmetrie vereinfacht als Vierspin-System behandelt. Die Kopplungen zwischen den Protonen verschiedener Ringe, die nach Messungen an substituierten Naphthalinen bis zu 0.8 Hz betragen können,<sup>19</sup> wurden dabei vernachlässigt. Dies musste zwangsläufig zu grossen Unsicherheiten in der Frequenzmessung der einzelnen Übergänge führen, denn es werden im Spektrum, wie Abbildung 1a demonstriert, wesentlich mehr als die theoretisch möglichen 24 Linien des AA'BB'-Systems<sup>20</sup> beobachtet. Wir haben deshalb 1,2,3,4-Tetradeutero-naphthalin (I) synthetisiert und konnten mit Hilfe heteronuklearer Doppelresonanz-Experimente alle Linien des ungestörten AA'BB'-Systems der vier Protonen von I registrieren (Abbildung 1b). Dessen Analyse nach dem direkten Verfahren<sup>20</sup> lieferte nach der Verbesserung der Parameter durch iterative Anpassung mittels des Programms LAOCOON II<sup>21</sup> die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

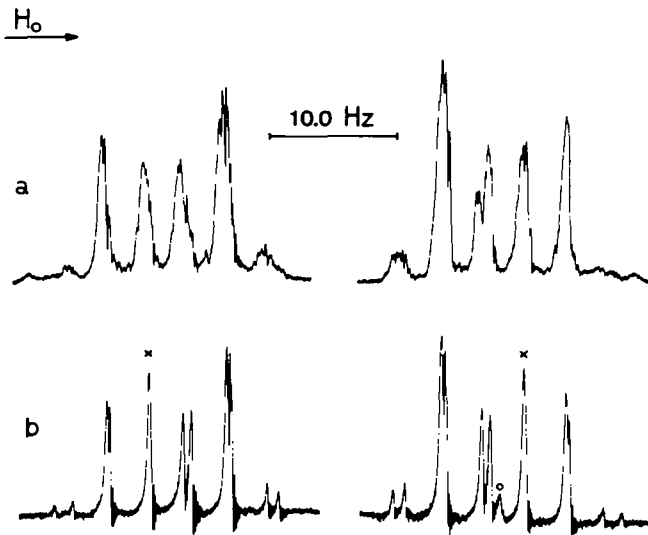
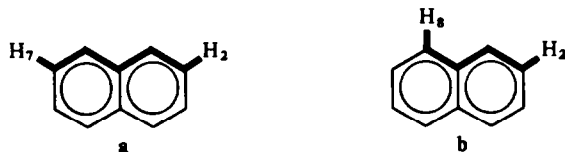


ABB. 1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Naphthalin (a) und 1,2,3,4-Tetradeutero-naphthalin (b, unter H-{D}-Entkopplung) bei 100 MHz Messfrequenz; das mit (o) gekennzeichnete Signal stammt von gleichzeitig anwesendem (10%) 1,2,4-Trideutero-naphthalin. Die mit (x) markierten Linien konnten in einem gesonderte Experiment bei sehr langsamem Durchgang in Dubletts aufgelöst werden.

Im Rahmen der Bemühungen, vom Naphthalin ein ungestörtes Vierspin-System zu erhalten, untersuchten wir auch das 1,4-Dideutero-naphthalin (II) und das 1,2,3,4-Tetrachlor-naphthalin (III). Die Analyse von II ergab unter H-{D}-Entkopplung Parameter, die mit denen von I gut übereinstimmen. Allerdings zeigt hier das Spektrum auch unter Entkopplungsbedingungen eine Unsymmetrie derart, dass alle Linien des BB'-Teils bei höherem Feld eine grössere Linienbreite besitzen als diejenigen des AA'-Teils. Infolgedessen konnten nicht alle Übergänge aufgelöst werden. Ein ähnlicher Effekt wurde von uns auch beim 1,4-Dibrom-naphthalin (IV) beobachtet. Wir deuten

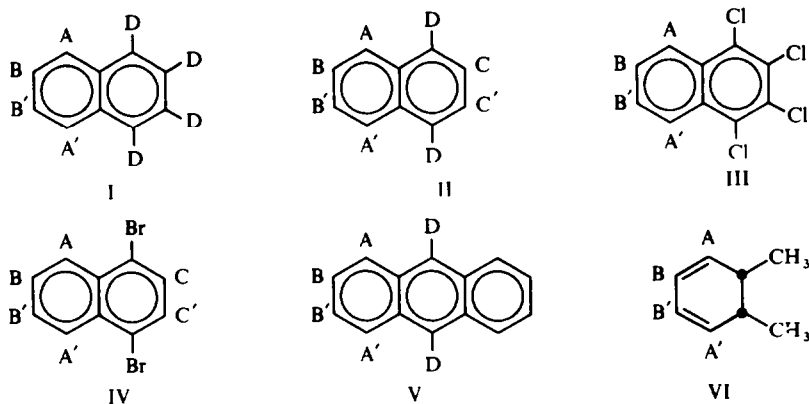
diesen Befund als Folge einer weitreichenden Kopplung  ${}^6J$  zwischen den Protonen  $H_2$  und  $H_7$  (bzw.  $H_3$  und  $H_6$ ). Diese ist wegen der günstigen ebenen "zick-zack"-Anordnung<sup>22</sup> der  $\sigma$ -Bindungen (a) grösser als die ebenfalls zu diskutierende Wechselwirkung  $J_{28}$  ( $J_{35}$ ) über fünf Bindungen (b). Aus der Linienbreite lässt sich abschätzen,



dass  $J_{27}$  einen Betrag von ca. 0.2–0.3 Hz besitzt. Die Ergebnisse der Analysen von III und IV sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Das Spektrum von III ist erwartungsgemäss symmetrisch. Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung erhielt man ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, doch konnten genügend Übergänge—insbesondere die intensitätsschwachen äusseren Linien des symmetrischen und antisymmetrischen Quartetts—gemessen werden, um die Analyse zu ermöglichen.

(b) *Anthracen*. Von dieser Verbindung wurden bisher keine weitreichenden Kopplungen publiziert.<sup>6</sup> Wir benutzten für die Analyse das 9,10-Dideutero-anthracen (V), das für die äusseren Ringprotonen unter H-{D}-Entkopplung ein AA'BB'-System liefert. Da alle 24 theoretischen Linien registriert werden konnten, ist die Vernachlässigung der sehr geringen Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Protonen  $H_1$ – $H_4$  einerseits und  $H_5$ – $H_6$  andererseits gerechtfertigt. Die Analyse lieferte nach dem direkten Verfahren<sup>20</sup> und anschliessender Anpassung<sup>21</sup> die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

(c) *cis-5,6-Dimethyl-cyclohexadien-(1,3)* (VI). Das AA'BB'-System der olefinischen Protonen von VI ist durch starke Spin-Spin-Wechselwirkung mit den tertiären Protonen gestört. Durch Anwendung von Doppelresonanz-Experimenten gelang es, diese Störung soweit zu eliminieren, dass im AA'-Teil ( $H_2, H_3$ ) zehn der zwölf theoretischen Linien gemessen werden konnten (a–k, ausser c und g in der Nomenklatur Dischler's<sup>20</sup>). Im BB'-Teil konnten nur acht Linien aufgelöst werden. Dies genügte jedoch, um nach dem direkten Verfahren<sup>20</sup> die Parameter N, K, L, M und  $\nu_0\delta$  zu bestimmen und die so erhaltenen Daten iterativ<sup>21</sup> zu verbessern. Die Fehler im Ergebnis (Tabelle 1) sind hier mit ca. 0.1 Hz anzunehmen.



(d) *Cyclohexen*. Da die Literaturangaben für die  $^3J$ -Kopplung der olefinischen Protonen dieser Verbindung variieren ( $8.8^{23}$  bzw.  $9.6^{24}$  Hz), haben wir diese Konstante erneut vermessen. Die Beobachtung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des Resonanzsignals der Olefinprotonen unter Entkopplung der allylständigen Methylenprotonen lieferte ein Dublett mit einer Aufspaltung von  $10.0 \pm 0.2$  Hz.

TABELLE 1.  $^1\text{H-NMR}$ -PARAMETER DER AA'BB'-SYSTEME IN DEN VERRINDUNGEN I—VI<sup>a</sup>

	$\tau_{AA'}$	$\tau_{BB'}$	$\nu_0\delta^b$	$J_{BB'}(^3J)$	$J_{AB}(^3J)$	$J_{AB}(^4J)$	$J_{AA'}(^5J)$	$\Delta f^c$	$\Delta J^d$	Solvens, Konz.
I	2.298	2.661	36.33	6.85	8.28	1.24	0.74	0.02	0.05	$\text{CCl}_4$ , 0.7 molar
II	2.279	2.642 2.643 <sup>e</sup>	36.28	6.75	8.32	1.18	0.71	0.09	0.10	$\text{CCl}_4$ , 0.7 molar
III	1.776	2.379	60.27	6.92	8.56	1.17	0.65	0.06	0.10	$\text{CS}_2$ , 0.1 molar
IV	1.824	2.449 2.459 <sup>e</sup>	62.51	6.84	8.56	1.19	0.60	0.06	0.10	$\text{CCl}_4$ , 0.3 molar
V	2.133	2.661	52.80	6.59	8.55	1.20	0.82	0.02	0.05	$\text{CS}_2$ , 0.25 molar
VI	4.388	4.185	20.29	4.95	9.46	1.07	0.82	0.09	0.10	$\text{CCl}_4$ , 20 Vol. %

<sup>a</sup>  $\tau$ -Werte in ppm, Kopplungskonstanten in Hz

<sup>b</sup> in Hz bei 100 MHz Messfrequenz

<sup>c</sup> Standardabweichung zwischen experimentellen und berechneten Linienfrequenzen (in Hz)

<sup>d</sup> Maximaler Absolutfehler in den Kopplungskonstanten (vergl. experimenteller Teil)

<sup>e</sup>  $\tau_{CC'}$

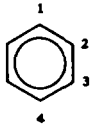
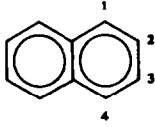
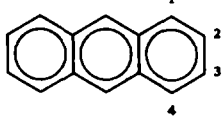
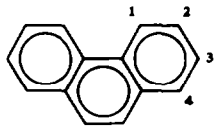
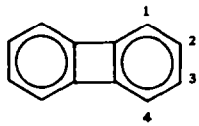
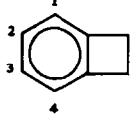

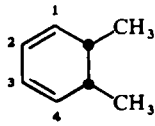
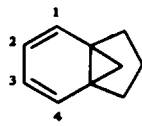
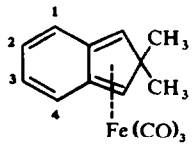
## DISKUSSION

A. *Vicinale Kopplungskonstanten*. In Tabelle 2 sind die vicinalen Kopplungskonstanten von I und V sowie Literaturwerte einer Reihe weiterer ungesättigter Systeme mit Kohlenstoff-Sechsringen zusammengestellt. Daneben sind die berechneten MO- $\pi$ -Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  und die durch Strukturanalysen ermittelten C-C-Abstände  $R_{\mu,\nu}$  der jeweiligen Bindungen angegeben. Bei VI wurde für die HMO-Rechnung eine Torsion um die  $\text{C}_2\text{-C}_3$ -Bindung von  $17^\circ$ , wie sie für Cyclohexadien-(1,3) gefunden wurde,<sup>25, 26</sup> berücksichtigt, indem man das Resonanzintegral  $\beta$  entsprechend veränderte ( $\beta_{2,3} = \beta_0 \cos 17^\circ$ )<sup>27</sup>. Bei der SCF-MO-Rechnung wurde auf diese Korrektur verzichtet. Die Kopplungskonstante  $J_{23}$  in VI wurde für die im folgenden zu diskutierenden Korrelationen nicht herangezogen, da wegen der erwähnten Nichtplanarität des Systems nach der Karplus-Gleichung<sup>11</sup> eine Abnahme von ca. 0.8 Hz zu erwarten ist (vergl. dazu die Ergebnisse für XII). Als Modell für den Eisentricarbonyl-Komplex des 2,2-Dimethyl-isoindens (VIII)<sup>28</sup> diente bei den Rechnungen das o-Chinodimethan. Da Strukturdaten für das Norcaradien-system XII und für Benzcyclobuten (X) bisher nicht bekannt sind, verwendeten wir die Ergebnisse für die verwandten Systeme 7,7-Dicyano-2,5-dimethyl-norcaradien<sup>29</sup> und 7,8-Dichlor-benzcyclobuten.<sup>30</sup>

Zunächst soll ein Vergleich rein experimenteller Grössen durchgeführt werden: In Fig. 1 sind die  $^3J$ -Werte gegen die Bindungslängen  $R_{\mu,\nu}$  aufgetragen. In qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie von Karplus<sup>11</sup> und den Ergebnissen einer MO-Berechnung,<sup>12</sup> die auf dem Pople-Santry-Ansatz<sup>31</sup> basiert, ergibt sich eine lineare Beziehung der Form

$$^3J = -35.10 R_{\mu,\nu} + 56.65 \quad (5)$$

TABELLE 2.

	Bindung	$^3J[\text{Hz}]$	$P_{n,p}(\text{HMO})$	$P_{n,p}(\text{SCF})$	$R_{n,p}[\text{Å}]$	
	VII	1,2	7.54 <sup>a</sup>	0.667	0.667	1.397 <sup>a</sup>
	I	1,2	8.28	0.725	0.748	1.364 <sup>b</sup>
		2,3	6.85	0.603	0.579	1.415 <sup>b</sup>
	V	1,2	8.55	0.737	0.771	1.368 <sup>b</sup>
		2,3	6.59	0.586	0.550	1.419 <sup>b</sup>
	VIII	1,2	8.40 <sup>b</sup>	0.702	0.715	1.383 <sup>f</sup>
		2,3	7.20 <sup>b</sup>	0.623	0.612	1.398 <sup>f</sup>
		3,4	8.11 <sup>b</sup>	0.707	0.719	1.381 <sup>f</sup>
	IX	1,2	6.80 <sup>c</sup>	0.621	0.621	1.423 <sup>j</sup>
		2,3	8.24 <sup>c</sup>	0.691	0.699	1.385 <sup>j</sup>
	X	1,2	7.36 <sup>d</sup>	—	—	1.407 <sup>k</sup>
		2,3	7.78 <sup>d</sup>	—	—	1.395 <sup>k</sup>
	XI	1,2	10.0	1.000	1.000	1.335 <sup>f</sup>
	VI	1,2	9.46	0.902	0.932	1.350 <sup>m</sup>
	XII	1,2	9.25 <sup>e</sup>	0.894	0.932	1.351 <sup>n</sup>
		2,3	5.94 <sup>e</sup>	0.447	0.364	1.452 <sup>n</sup>
	XIII	1,2	8.62 <sup>f</sup>	0.775	0.831	—
		2,3	6.64 <sup>f</sup>	0.534	0.467	—

mit einer Standardabweichung von 0.24 Hz. Gleichung (5) wird von den Daten der aromatischen und von denen der olefinischen Systeme gleich gut erfüllt. Aufgrund der einleitend erwähnten Linearität zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung<sup>14</sup>

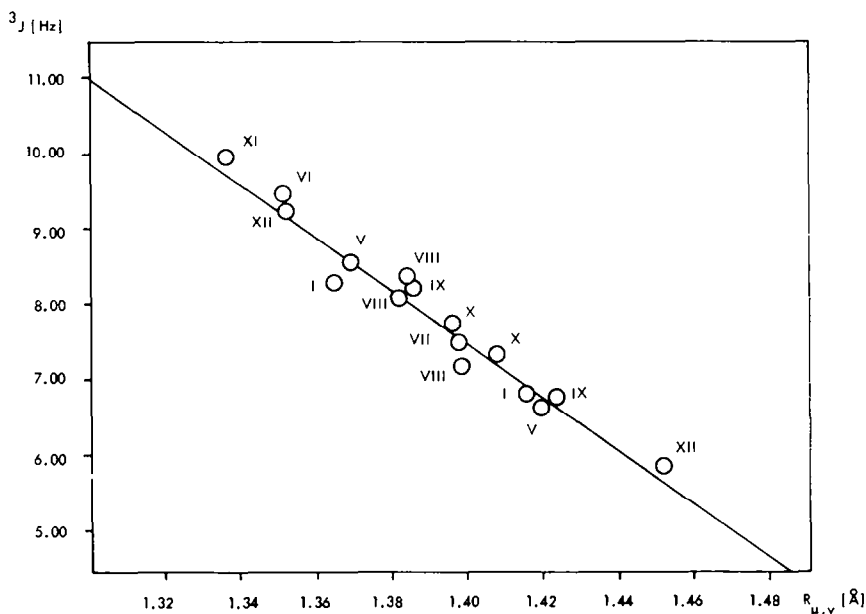


FIG. 1  ${}^3J/R_{\mu,\nu}$ -Korrelation nach Daten der Tabelle 2.

muss man danach fordern, dass auch die  ${}^3J/P_{\mu,\nu}$ -Korrelation für beide Substanzklassen einheitlich und linear ist. Beschränken wir uns zunächst auf HMO-Rechnungen zur Bestimmung von  $P_{\mu,\nu}$ , so ergibt sich das in Fig. 2 gezeigte Diagramm. Aus den Messpunkten für die Systeme I, V und VII erhält man

$${}^3J = 12.47 P_{\mu,\nu} - 0.71 \quad (6)$$

mit einer Standardabweichung von nur 0.06 Hz, die in der Größenordnung des Messfehlers liegt. Gleichung (6) ist von der eingangs erwähnten Gleichung (1) nicht

<sup>a</sup> Ref. 15.

<sup>b</sup> Ref. 16.

<sup>c</sup> G. Fraenkel, Y. Asahi, M. J. Mitchell und M. P. Cava, *Tetrahedron* **20**, 1179 (1964).

<sup>d</sup> R. Wenzl und H. Günther, unveröffentlicht.

<sup>e</sup> Ref. 1.

<sup>f</sup> Ref. 28.

<sup>g</sup> B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.* **32**, 339 (1954).

<sup>h</sup> D. W. J. Cruickshanks und R. A. Sparks, *Proc. Roy. Soc. A* **258**, 270 (1960).

<sup>i</sup> J. Trotter, *Acta Cryst.* **16**, 605 (1963).

<sup>j</sup> J. K. Fawcett und J. Trotter, *Ibid.* **20**, 87 (1966).

<sup>k</sup> Ref. 30.

<sup>l</sup> J. F. Chiang und S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1898 (1969).

<sup>m</sup> Ref. 26.

<sup>n</sup> Ref. 29.

signifikant verschieden. Sie gilt mit Ausnahmen, auf die wir später eingehen, auch für die Daten anderer aromatischer Systeme wie Phenanthren (VIII), Biphenylen (IX) und 3,4-Benzpyren,<sup>32</sup> \* jedoch nicht für diejenigen der olefinischen Verbindungen VI und XI–XIII.

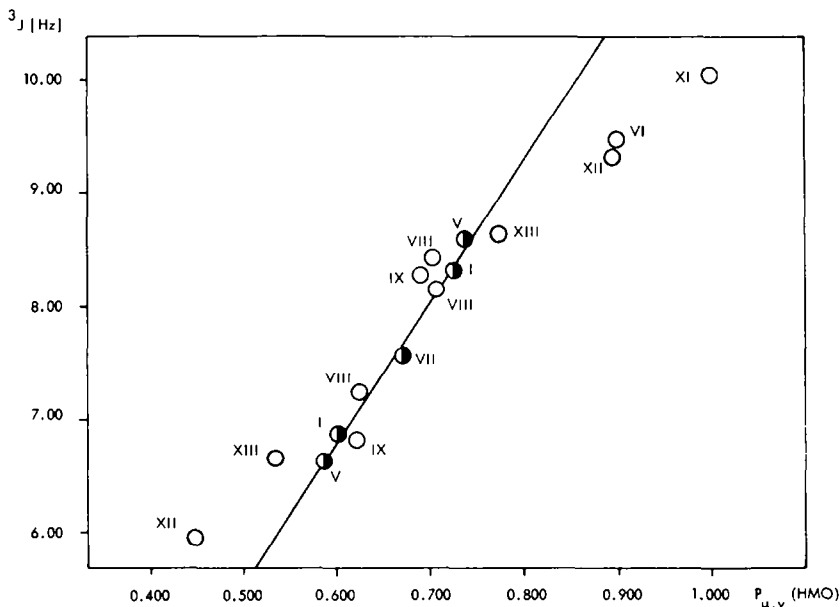


Fig. 2  $^3J/P_{\mu, \nu}$ -Korrelation nach Daten der Tabelle 2 (HMO-Rechnungen).

Wie ist dieser Befund zu erklären? Messfehler in den NMR-Parametern können dafür nicht verantwortlich sein, da nur sehr genaue Analysendaten verwendet wurden. Die Berücksichtigung verschiedener  $\beta$ -Werte für die Resonanzintegrale im Butadien-(1,3)-Fragment<sup>33</sup> der olefinischen Systeme würde andererseits die Abweichungen dieser Punkte von der Geraden noch vergrößern. Trotzdem lässt sich zeigen, dass die Diskrepanz zwischen den Daten beider Verbindungsklassen ein Artefakt der HMO-Theorie ist. Trägt man nämlich die C-C-Abstände der betrachteten Systeme gegen die HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen auf (Fig. 3), so ergibt sich ein völlig analoges Bild: Auch hier definieren die Punkte für VI, XI und XII eine Gerade mit unterschiedlicher Steigung. Die Abweichungen zwischen den Messpunkten olefinischer und aromatischer Systeme in Figur 2 sind somit eine Folge der Näherungen, die dem HMO-Modell zugrundeliegen.

Wie im Falle der  $R_{\mu, \nu}/P_{\mu, \nu}$ -Korrelation<sup>14</sup> lässt sich auch für die  $^3J/P_{\mu, \nu}$ -Korrelation eine, allerdings geringe Verbesserung erreichen, wenn SCF-Rechnungen verwendet werden. Die Regression mit allen Daten der Tabelle 2 ergibt Standardabweichungen von 0.29 und 0.27 Hz für die HMO- bzw. SCF-Werte. Klammert man die Ergebnisse für IX und  $J_{1,2}$  in VIII aus, so erhält man 0.23 bzw. 0.20 Hz. Erst eine wesentlich umfassendere theoretische Methode dürfte somit für beide Substanzklassen ein

\* In Ref. 32 wurde zur Berechnung der  $^3J$ -Werte Gleichung (1) verwendet. Praktisch das gleiche Ergebnis liefert Gleichung (6).



einheitliches Bild liefern, das dem experimentellen Befund, wie er sich in Fig. 1 und Gleichung (5) präsentiert, gerecht wird. Beschränkt man sich auf HMO-Daten, so muss für Aromaten Gleichung (6), für olefinische Systeme dagegen Gleichung (7)

$${}^3J = 7.42 P_{\mu,v} + 2.69 \quad (7)$$

verwendet werden, um gute Voraussagen zu erzielen. Gleichung (7) ergibt sich aus den Daten der Systeme VI, XI, XII und XIII (Tabelle 2 und Fig. 2) mit einer Standardabweichung von 0.12 Hz.

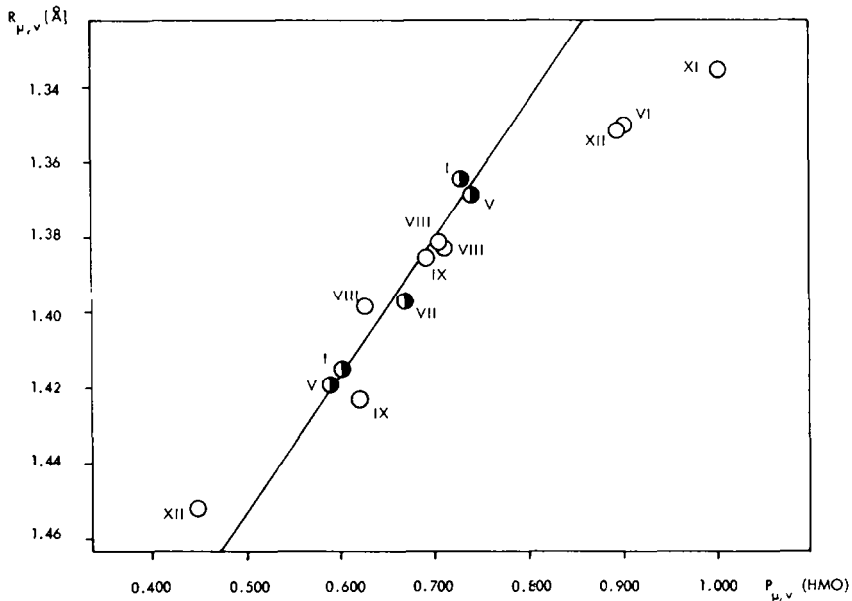


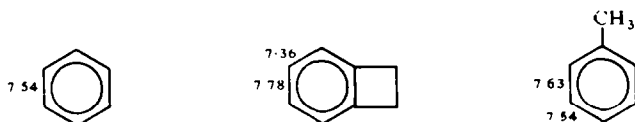
FIG. 3  $R_{\mu,v}/P_{\mu,v}$ -Korrelation nach Daten der Tabelle 2 (HMO-Rechnungen).

Wenden wir uns nun den Abweichungen von Gleichung (6), soweit sie aromatische Verbindungen betreffen, zu. Beim Biphenylen (IX) kann dafür ein durch den Vierring bedingter Spannungseffekt verantwortlich sein. Durch thermochemische Messungen wurde für IX eine beträchtliche Spannungsenergie (ca. 60 kcal/Mol) ermittelt.<sup>34</sup> Die Konsequenzen dieses Effektes für die NMR-Parameter lassen sich durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten im Benzol, im Benzo-cyclobuten<sup>35</sup> und im Toluol<sup>36</sup> empirisch abschätzen (Tabelle 3). So nimmt im Benzo-cyclobuten die Konstante  $J_{12}$  gegenüber dem Wert der ortho-Kopplung im Benzol ab, während für  $J_{23}$  eine Zunahme gefunden wird. Wie die Daten für Toluol nahelegen, sollte ein elektronischer Substituenten-Einfluss der Methylgruppen dagegen den umgekehrten Effekt haben. Im Biphenylen ist deshalb  $J_{12}$  kleiner und  $J_{23}$  grösser als der nach Gleichung (7) zu erwartende Wert. Ähnliche Trends wurden an o-disubstituierten Benzolen von Castellano<sup>37</sup> beobachtet.

Die grössere Kopplung  $J_{12}$  im Phenanthren dürfte ebenfalls durch sterische Faktoren bedingt sein. Bereits früher ist für die Entschirmung der Protonen  $H_1$  und  $H_8$  ein van-der-Waals-Effekt verantwortlich gemacht worden.<sup>38</sup> Eine Änderung der

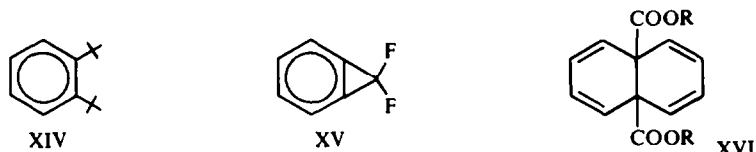
HCC-Valenzwinkel  $\theta$  kann damit verbunden sein. Einen ähnlichen Anstieg von ca. 0.3 Hz beobachten wir auch für  $J_{AB}$  in den substituierten Naphthalinen III und IV (Tabelle 1). Hier kann die peri-Wechselwirkung mit den Halogenatomen ebenfalls zu einer Verkleinerung von  $\theta$  führen. Ein Elektronegativitäts-Einfluss durch Substitution kann wegen der Alternation des Effektes<sup>39</sup> für die beobachtete Änderung der Kopplung nicht verantwortlich sein. Schliesslich zeigt die Analyse des o-Di-t-butyl-benzols<sup>37</sup> für  ${}^3J$  eine Änderung in der gleichen Richtung ( $J_{AB} = 8.11$  Hz). Bemerkenswert scheint in diesem Zusammenhang, dass in allen Verbindungen gleichzeitig eine Abnahme der  ${}^5J$ -Kopplung zu verzeichnen ist. Da der Betrag dieser Kopplung von einer kolinearen Anordnung der CH-Bindungen profitiert,<sup>22</sup> wird die obige Deutung durch diese Beobachtung unterstützt. Ein sterischer Effekt, der dem im Phenanthren ähnlich ist, wurde kürzlich auch für zwei vicinale Kopplungen im 3,4-Benzpyren festgestellt.<sup>32</sup>

TABELLE 3. VICINALE H,H-KOPPLUNGSKONSTANTEN IM BENZOL,<sup>15</sup> BENZO-CYCLOBUTEN<sup>15</sup> UND TOLUOL.<sup>36</sup>



Wie bereits Jonathan *et al.*<sup>6</sup> bemerkt haben, dürfen lineare Beziehungen des Typs (6) oder (7) nicht so interpretiert werden, dass die  ${}^3J$ -Kopplung in ungesättigten Systemen im wesentlichen über die  $\pi$ -Elektronen vermittelt wird. Schon McConnell hat gezeigt,<sup>40</sup> dass der  $J(\pi)$ -Beitrag hier weniger als 10% ausmacht. Die  $\pi$ -Elektronentheorie liefert vielmehr in Form der  $\pi$ -Bindungsordnung eine theoretische Grösse, die der in alternierenden Kohlenwasserstoffen auftretenden Bindungsfixierung Ausdruck verleiht und die damit auch Änderungen des  $\sigma$ -Gerüsts beschreiben kann. Darauf hatten wir früher<sup>3</sup> schon hingewiesen. Wie kürzlich für substituierte Benzole gefunden wurde,<sup>41</sup> versagt die  ${}^3J/P_{\mu 0}$ -Korrelation in den Fällen, in denen eine über das  $\sigma$ -Gerüst vermittelte Beeinflussung der H,H-Kopplung dominiert, die durch eine reine  $\pi$ -Elektronentheorie nicht erfasst wird.

B. *Fernkopplungen.* In Tabelle 4 sind die Daten aufgeführt, die im folgenden diskutiert werden sollen. Am Beginn steht auch hier ein Vergleich rein experimenteller



Ergebnisse. In Fig. 5 sind die beiden Fernkopplungen  ${}^4J$  und  ${}^5J$  gegeneinander aufgetragen. Man erhält eine lineare Beziehung der Form

$${}^4J = -0.86 {}^5J + 1.83 \quad (8)$$

die von allen Systemen gut erfüllt wird (Standardabweichung 0.11 Hz). Dieses Resultat ist überraschend, da bei den einzelnen Verbindungen unterschiedliche

TABELLE 4

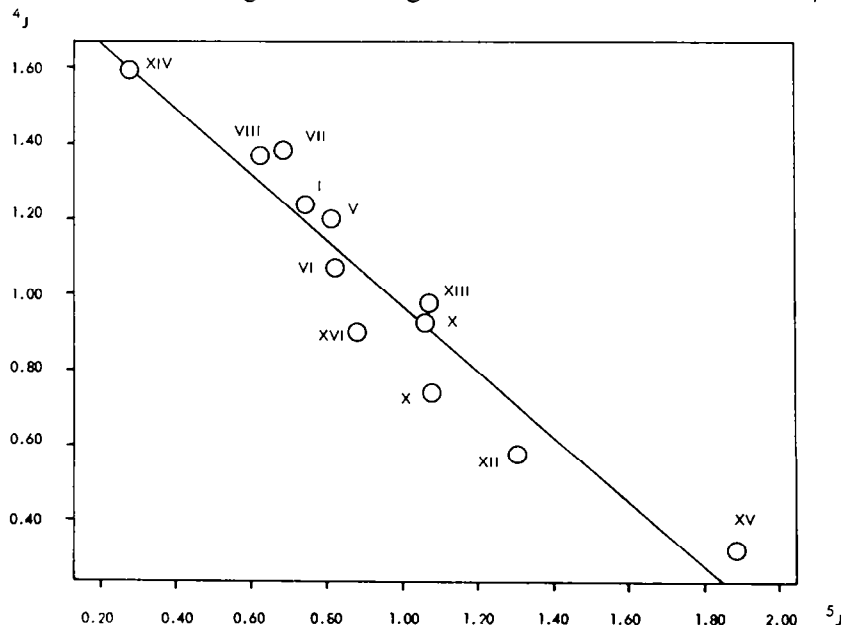
	${}^4J$	${}^5J$	$P_{n,p}(\text{HMO})$	$P_{n,o}^2$	Literatur
VII	1.38	0.68	-0.333	0.111	15
I	1.24	0.74	-0.362	0.131	diese Arb.
V	1.20	0.81	-0.369	0.136	diese Arb.
VIII	1.31 <sup>a</sup>	0.66 <sup>b</sup>	-0.345	0.119	16
IX	0.74	1.08	-0.256	0.065	Tab. 2, c
X	0.92	1.06	—	—	Tab. 2, d
XII	0.58	1.31	-0.447	0.200	1
XIII	0.98	1.07	-0.388	0.150	28
XIV	1.59	0.27	—	—	37
XV	0.32	1.89	—	—	42
VI	1.07	0.82	-0.431	0.186	diese Arb.
XVI	0.90	0.88	—	—	1

<sup>a</sup>  $J_{13}$ <sup>b</sup>  $J_{14}$ 

Faktoren für die Beträge der Kopplungskonstanten massgebend sein sollten. So lassen sich qualitativ drei Gruppen unterscheiden:

- (1) Nichtplanare Systeme (VI, XVI),
- (2) planare Systeme ohne wesentliche Ringspannung (VII, I, V, VIII, XII, XIII) und
- (3) planare oder vermutlich planare Systeme mit Ringspannung (IX, X, XIV, XV).

Damit wird eine einheitliche Deutung der Beziehung (8) schwierig. Einige Gesichtspunkte können jedoch diskutiert werden. So wird für nichtplanare Systeme Gleichung (8) nur innerhalb eines engen Bereiches gelten, für den der Torsionswinkel  $\phi$  für die

FIG. 4  ${}^4J/{}^5J$ -Korrelation nach Daten der Tabelle 4.

Drehung um die zentrale Einfachbindung des Diensystems nicht wesentlich grösser ist als im Cyclohexadien-1,3 ( $17^\circ$ ).<sup>25, 26</sup> Eine weitere Zunahme von  $\phi$  muss zu einer starken Abnahme der Beträge von  ${}^4J$  und  ${}^5J$  und schliesslich zu einem Vorzeichenwechsel von  ${}^4J$  führen.<sup>1, 5</sup> Für die zweite Gruppe wird der beobachtete Zusammenhang zwischen  ${}^4J$  und  ${}^5J$  durch theoretische Ergebnisse von Barfield<sup>43</sup> gestützt. Dieser Autor erhielt für die  $\pi$ -Beiträge zu den Kopplungen  ${}^4J$  und  ${}^5J$  im Butadien-1,3  $-0.89$  bzw.  $+0.95$  Hz,<sup>43</sup> im Benzol dagegen  $-0.61$  bzw.  $+0.65$  Hz.<sup>54</sup> Unter der Voraussetzung konstanter und positiver  $\sigma$ -Anteile an den Kopplungen wird danach beim Übergang vom System XII zum Benzol, d.h. mit steigender Delokalisation im  $\pi$ -system, der Betrag von  ${}^4J$  zu- und jener von  ${}^5J$  abnehmen. Diese Tendenz war

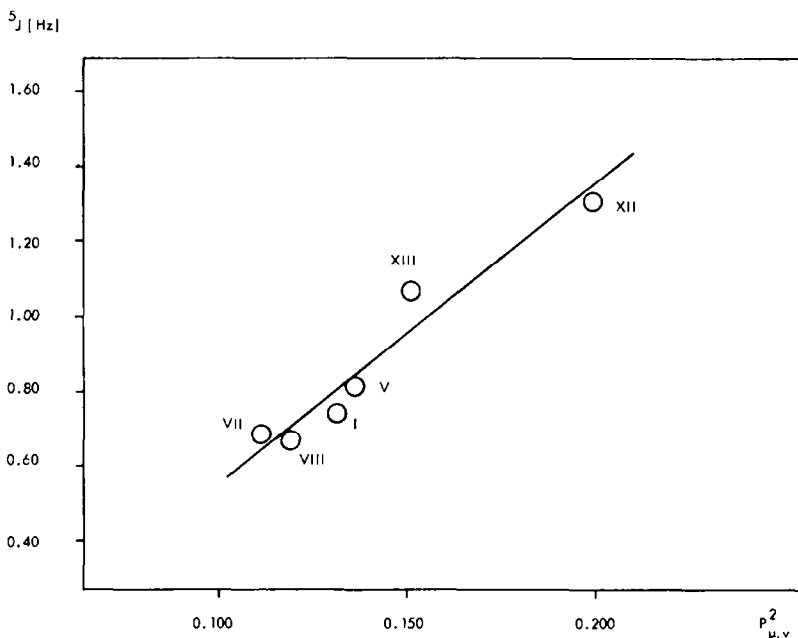


FIG. 5  ${}^5J/p_{\mu, \nu}^2$ -Korrelation nach Daten der Tabelle 4.

bereits früher anhand experimenteller Daten aufgezeigt worden.<sup>3</sup> Für die dritte Gruppe schliesslich, die mit den Verbindungen XIV und XV die äussersten Messpunkte der Geraden (8) liefert, muss der experimentelle Befund zunächst als empirische Tatsache registriert werden. Sicher führen Spannungseffekte zu Änderungen in den Bindungslängen und -winkeln, die jedoch nur durch genaue Strukturanalysen ermittelt werden können. Die weitreichenden Kopplungen scheinen auf diese Einflüsse empfindlicher zu reagieren als die vicinalen Konstanten, bei denen die prozentualen Änderungen um ca. den Faktor 10 kleiner sind. Ferner kann der Gang in den  ${}^4J$ - und  ${}^5J$ -Werten offenbar als Indiz für die Art der Spannung, die durch 1,2-Substitution am Benzolkern eingeführt wird, dienen. Für X und XV nimmt im Vergleich zum Benzol  ${}^4J$  ab und  ${}^5J$  zu, für XIV wird der umgekehrte Verlauf beobachtet.

Es lag nahe, zu prüfen, ob auch zwischen den Fernkopplungen und der HMO-Bindungsordnung ein Zusammenhang besteht, da Ergebnisse von MO-Rechnungen<sup>40, 44</sup> dies voraussagen. Trägt man die  ${}^5J$ -Werte der zweiten Gruppe von

Verbindungen gegen das Quadrat der Bindungsordnung zwischen den betreffenden  $\pi$ -Zentren auf (Fig. 5), so lässt sich tatsächlich eine lineare Beziehung erkennen. Man erhält

$${}^5J = 7.82 P_{\mu,v}^2 - 0.23 \quad (9)$$

Wie zu erwarten, versagt die Beziehung für Systeme der beiden anderen Gruppen, etwa VI oder IX. Bei VI ist  ${}^5J$  wegen der Nichtplanarität des Diensystems zu klein, bei IX wegen der Ringspannung zu gross, um Gleichung (9) zu genügen.

TABELLE 5. H,H-KOPPLUNGSKONSTANTEN IN DEN SYSTEME II, V, X UND XI NACH COOPER UND MANATT;<sup>45</sup> NUMERIERUNG DER PROTON GEMÄSS TABELLE 2.

	$J_{12}$	$J_{23}$	$J_{13}$	$J_{14}$
II	8.30	6.83	1.20	0.74
V	8.54	6.60	1.14	0.70
X	7.36	7.78	1.00	1.03
XI	10.11	—	—	—

Nach Abschluss unserer experimentellen Arbeiten erhielten wir Kenntnis davon, dass von Cooper und Manatt<sup>45</sup> unabhängig ganz ähnliche Untersuchungen, wie wir dieser Arbeit geschildert haben, durchgeführt wurden. Diese Autoren haben neben einer Reihe anderer Verbindungen auch die Systeme II, V, X und XI analysiert. Die Übereinstimmung der in beiden Laboratorien erhaltenen Ergebnisse ist ausgezeichnet (vergl. Tabelle 5). In der Diskussion ihrer Daten kommen Cooper und Manatt im wesentlichen zu ähnlichen Folgerungen wie wir. Sie lassen jedoch die Frage nach der Ursache der Abweichungen zwischen Messpunkten olefinischer und aromatischer system im  ${}^3J/P_{\mu\nu}$ -Diagramm offen und beschränken sich bei den Fernkopplungen auf die Diskussion gespannter Systeme. Durch Einbeziehung empirischer Strukturparameter konnten sie Gleichung (6) verbessern. Die  ${}^3J/P_{\mu\nu}$ -Korrelation in kondensierten benzoiden Aromaten wird auch von Haigh<sup>46</sup> untersucht.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die verwendeten Substanzproben waren analysen- bzw. gaschromatographisch rein. Die Lösungen (vergl. Tabelle 1) wurden im Messröhrchen entgast und unter Vakuum eingeschmolzen. Spektren wurden mit einem Varian HA-100 Kernresonanz-Spektrometer im Frequenzsweep-Verfahren aufgenommen. Zur H-{D}-Entkopplung diente ein HD S60-D Gerät der Firma NMR-Specialities. Jeweils fünf Spektren wurden in beiden Richtungen des statischen Feldes registriert und die experimentellen Linienfrequenzen arithmetisch gemittelt. Die Messfehler in der relativen Linienlage waren nicht grösser als 0.05 Hz.

Für die HMO-Rechnungen diente das Programm von Heilbronner und Straub<sup>47</sup> in einer für die IBM 360-30-Anlage geeigneten Version von W. Bremser.<sup>48</sup> Die SCF-Rechnungen wurden nach der Pople-Näherung<sup>49</sup> mittels des Programmes QCPE 76 von Janiszewski<sup>50</sup> unter Benutzung der Parameter  $\beta_0 = -1.75$  ev und  $\gamma_{11} = 10.98$  ev<sup>51</sup> durchgeführt.

##### 1,2,3,4-Tetradetero-naphthalin (I)

(a) 1, 2, 3, 4-Tetradetero-tetralin. 1 g Tetralin und 4 g Deuterotrifluoressigsäure (98% D) wurden mit 4 ml Methylenchlorid als Lösungsmittel in eine Glasampulle eingeschmolzen und 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle geöffnet, Trifluoressigsäure mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat ausgewaschen und das Waschwasser mit 2 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach dem NMR-Spektrum waren 50% der aromatischen Protonen des Tetralins gegen Deuterium ausgetauscht. Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen wurden mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und erneut, wie oben beschrieben, mit Deuterotrifluoressigsäure behandelt. Nach drei weiteren Umsetzungen mit frischer

Deuterotrifluoressigsäure wurde das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen und 100 mg 1,2,3,4-Tetradeutero-tetralin überdestilliert.

(b) *Dehydrierung zum Naphthalin*. In 4 ml absolutem Benzol wurden 100 mg 1,2,3,4-Tetradeutero-tetralin und 0.5 g 2,3-Dicyano-5,6-dichlor-benzochinon-(1,4) gelöst. Diese Lösung wurde in eine Glasampulle gebracht, die Ampulle zugeschmolzen und 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Ampulle mit Benzol extrahiert und über eine 18 cm lange Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Auf der Säule blieben unumgesetztes 2,3-Dicyano-5,6-dichlor-benzochinon-(1,4) und das hieraus entstandene Hydrochinon zurück. Nach dem Abdestillieren des Benzols lieferte das Filtrat 80 mg 1,2,3,4-Tetradeutero-naphthalin (83% Ausbeute), das durch Sublimation gereinigt wurde. Gemäss dem Massenspektrum bestand das erhaltene Produkt zu etwa 90% aus Naphthalin-d<sub>4</sub> und 10% Naphthalin-d<sub>3</sub>.

#### 1,4-Dideutero-naphthalin (II)

1,4-Dibrom-naphthalin (1.43 g; 0.005 Mol) wurden mit 1 g Magnesium und 0.5 g Jod in einem Kolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt. Unter Rühren wurde das Magnesium in einer Argonatmosphäre durch Erhitzen des Kolbens auf etwa 100° aktiviert. Zu der heissen Schmelze von Dibrom-naphthalin liess man innerhalb 30 Minuten 5 g Isopropanol (–OD) zutropfen. Eine weitere Stunde erhitzte man noch unter Rückfluss und liess dann erkalten. Der überwiegende Teil des Isopropanols lag jetzt als Magnesiumisopropanolat vor. Der Kolbeninhalt wurde dreimal mit etwa 40 ml Pentan extrahiert, die Pentanfraktionen wurden zusammengegeben und das Pentan abdestilliert, wobei ein gelblicher Rückstand verblieb. Durch zweimaliges Sublimieren bei 50 Torr und 40° erhielt man 150 mg Naphthalin: Fp. 82°; Ausbeute 24%. Nach der massenspektroskopischen Deuteriumbestimmung bestand das erhaltene Produkt zu 60% aus Naphthalin-d<sub>2</sub>, 34% Naphthalin-d<sub>1</sub> und 6% Naphthalin-d<sub>0</sub>.

1,2,3,4-Tetrachlor-naphthalin (III) wurde nach bekannter Vorschrift<sup>52</sup> hergestellt.

#### 1,4-Dibrom-naphthalin (IV)

Die bekannte Darstellungs-Vorschrift<sup>53</sup> wurde wie folgt verändert: Zu einer Lösung von 12.8 g (0.1 Mol) Naphthalin in 200 ml Chloroform wurden bei etwa 18° innerhalb von 2 Stunden unter Rühren 32 g (0.2 Mol) Brom zugegeben. Die Lösung wurde gerührt, bis sie nur noch schwach gefärbt war. Anschliessend destillierte man das Lösungsmittel ab und löste den verbliebenen Rückstand in wenig siedendem Äthanol. Beim Erkalten kristallisierten 13 g Dibrom-naphthalin aus, welches zum grösseren Teil aus dem 1,4-, zum geringeren Teil aus dem 1,5-Isomeren bestand. Durch mehrfaches fraktioniertes Kristallisieren aus Äthanol wurden 6 g reines 1,4-Dibromnaphthalin erhalten: Fp. 92°; Ausbeute 21%.

#### 9,10-Dideutero-anthracen (V)

Durch Zutropfen von 5.6 g n-Butylbromid zu 1 g Lithium und 50 ml Äther unter Argon wurde eine Lösung von n-Butyllithium hergestellt und unumgesetztes Lithium durch Filtrieren über Glaswolle unter einer Argonatmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit abgetrennt. Diese Lösung von n-Butyllithium wurde zu eisgekühltem 9,10-Dibrom-anthracen (3.4 g; 0.01 Mol) gegeben. 20 Minuten lang rührte man bei 0°, anschliessend gab man 2 g D<sub>2</sub>O zu, wobei Lithiumhydroxyd ausfiel. Die Ätherphase wurde abgetrennt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals umkristallisiert. Man erhielt 300 mg schmelzpunkt-reines 9,10-Dideutero-anthracen: Fp. 216°; Ausbeute 17%. Die massenspektroskopische Deuteriumbestimmung ergab einen Anteil von 97.5% Anthracen-d<sub>2</sub> und 2.5% Anthracen-d<sub>1</sub>.

*Danksagung*—Den Herren Dr. M. A. Cooper und Dr. S. L. Manatt danken wir für wertvolle Diskussionen und die Mitteilung ihrer Ergebnisse vor deren Publikation. Herrn Dr. E. G. Wyes danken wir für die Überlassung einer Probe von VI und Fräulein B. Hellmann für technische Hilfe. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Köln und am Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeiten gedankt.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann.* **706**, 1 (1967).
- <sup>2</sup> H. Günther und R. Wenzl, *Z. Naturforsch.* **22b**, 389 (1967).
- <sup>3</sup> H. Günther, *Tetrahedron Letters* 2967 (1967).
- <sup>4</sup> H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5565 (1968).
- <sup>5</sup> H. Günther, *Z. Naturforsch.* **24b**, 608 (1969).
- <sup>6</sup> N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962).

- <sup>7</sup> W. B. Smith, W. H. Watson und U. S. Chiranjeevi, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1438 (1967).
- <sup>8</sup> D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips und R. E. Benson, *J. Chem. Phys.* **39**, 3513 (1963).
- <sup>9</sup> C. W. Scherr, *Ibid.* **21**, 1582 (1953).
- <sup>10</sup> G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz und H. J. Springer, *Tetrahedron Letters* 5053 (1966).
- <sup>11</sup> M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- <sup>12</sup> J. N. Murrell und V. M. S. Gil, *Theoret. Chim. Acta.* **4**, 114 (1966).
- <sup>13</sup> C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. A* **169**, 413 (1939).
- <sup>14</sup> L. Salem, *Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, S. 134 ff. A. Benjamin, New York (1966).
- <sup>15</sup> J. M. Read, Jr., R. E. Mayo und J. H. Goldstein, *J. molecular Spectr.* **22**, 419 (1967).
- <sup>16</sup> R. C. Fahey und G. C. Graham, *J. Phys. Chem.* **69**, 4417 (1965).
- <sup>17</sup> J. B. Pawliczek und H. Günther, *Z. Naturforschg.* **24b**, 1068 (1969).
- <sup>18</sup> <sup>a</sup> J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.* **35**, 1060, 1060 (1957);  
<sup>b</sup> B. Dischler und G. Englert, *Z. Naturforschg.* **16a**, 1180 (1961);  
<sup>c</sup> Ref. 6; P. R. Wells, *J. Chem. Soc.* 1967 (1963).
- <sup>19</sup> W. Brügel, Privatmitteilung.
- <sup>20</sup> B. Dischler, *Z. Naturforschg.* **20a**, 888 (1965).
- <sup>21</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
- <sup>22</sup> A. A. Bothner-By und R. K. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3451 (1965).
- <sup>23</sup> G. V. Smith und H. Kriloff, *Ibid.* **85**, 2016 (1963).
- <sup>24</sup> P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **85**, 2017 (1963).
- <sup>25</sup> S. S. Butcher, *J. Chem. Phys.* **42**, 1830 (1965).
- <sup>26</sup> H. Oberhammer und S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 10 (1969).
- <sup>27</sup> E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell* S. 135. Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- <sup>28</sup> W. R. Roth und J. D. Meier, *Tetrahedron Letters* 2053 (1967).
- <sup>29</sup> C. J. Fritchie, Jr., *Acta Cryst.* **20**, 27 (1966).
- <sup>30</sup> G. L. Hardgrove, L. K. Templeton und D. H. Templeton, *J. Phys. Chem.* **72**, 668 (1968).
- <sup>31</sup> J. A. Pople und D. P. Santry, *Mol. Phys.* **8**, 1 (1964).
- <sup>32</sup> C. W. Haigh und R. B. Mallion, *J. molecular Spectr.* **29**, 478 (1969).
- <sup>33</sup> A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 106, Wiley, New York (1961).
- <sup>34</sup> R. C. Cass, H. D. Springall und P. G. Quincey, *J. Chem. Soc.* 1188 (1955).
- <sup>35</sup> R. Wenzl und H. Günther, unveröffentlicht.
- <sup>36</sup> M. P. Williamson, R. Kostelnik und S. Castellano, *J. Chem. Phys.* **49**, 2218 (1968).
- <sup>37</sup> S. Castellano und R. Kostelnik, *Tetrahedron Letters* 5211 (1967).
- <sup>38</sup> <sup>a</sup> C. Reid, *J. Molecular Spectr.* **1**, 18 (1957); <sup>b</sup> B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5386 (1968).
- <sup>39</sup> S. Castellano und R. Kostelnik, *Ibid.* **90**, 141 (1968).
- <sup>40</sup> H. M. McConnell, *J. molecular Spectr.* **1**, 11 (1957).
- <sup>41</sup> W. Bremser und H. Günther, *Org. Magnetic Res.* **1**, im Druck.
- <sup>42</sup> J. B. Pawliczek und H. Günther, unveröffentlicht.
- <sup>43</sup> M. Barfield, *J. Chem. Phys.* **48**, 4463 (1968).
- <sup>44</sup> A. V. Cunliffe und R. K. Harris, *Mol. Phys.* **13**, 269 (1967).
- <sup>45</sup> M. A. Cooper und S. L. Manatt, Privatmitteilung, siehe auch *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6325 (1969).
- <sup>46</sup> C. W. Haigh, Privatmitteilung.
- <sup>47</sup> E. Heilbronner und P. A. Straub, *Hückel Molecular Orbitals*. Springer Verlag, Berlin (1966).
- <sup>48</sup> W. Bremser, Dissertation Universität Köln (1968).
- <sup>49</sup> J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- <sup>50</sup> Programmbibliothek des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt.
- <sup>51</sup> A. L. H. Chung und M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* **42**, 756 (1965).
- <sup>52</sup> <sup>a</sup> J. v. Braun, *Chem. Ber.* **56**, 2337 (1923); <sup>b</sup> E. G. Turner und W. P. Wynne, *J. Chem. Soc.* 243 (1941).
- <sup>53</sup> C. Glaser, *Liebigs Ann.* **135**, 42 (1865); I. Guareschi, *Ibid.* **222**, 265 (1883).
- <sup>54</sup> M. Barfield und B. Chakrabarti, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4346 (1969).