

Die einzelnen Beiträge dieser vier Effekte zur Gesamtbreite der Linien können hier nicht angegeben werden. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß noch andere Einflüsse auf die Linienbreite auftreten, da wir Magnetfeldinhomogenitäten und Mikrowellensättigung bei unseren Messungen weitgehend ausgeschlossen haben.

4. Schluß

Es wurden einige freie Radikale untersucht, die bei der radikalischen Polymerisation von Monomeren auftreten. Ihre ESR-Spektren werden dargestellt und vollständig interpretiert. Bei der Diskussion von Aufspaltungsparametern und Linienbreiten werden neuartige einfache Regeln und Modelle entwickelt, durch die das gesamte experimentelle Mate-

rial erfaßt werden kann. Der dabei angegebene semiempirische Ansatz zur Berechnung von Spindichten in Alkylradikalen kann unmittelbar auch auf andere, hier nicht untersuchte Radikale angewandt werden. Seine quantentheoretische Begründung steht zwar noch aus, trotzdem liefert er in vielen Fällen Werte, deren Genauigkeit die einer quantentheoretischen Berechnung nach den üblichen Näherungsverfahren übertrifft.

Ich danke Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE für sein anspornendes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. U. JOHNSEN für viele Diskussionen und Frl. von ALTEN für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen. Herrn Dr. R. W. FESSENDEN und Herrn Dr. R. H. SCHULER, Mellon-Institute, Pittsburgh, USA, bin ich für die freundliche Übersendung eines Vorabdrucks ihrer umfangreichen Arbeit⁶ ebenfalls zu Dank verpflichtet. — Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung unterstützt.

Über die C¹³-H- und H-C-C-H-Spinkopplung und ihre Abhängigkeit von den Valenzwinkeln in einigen ungesättigten carbocyclischen und heterocyclischen Molekülen

Von B. DISCHLER

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br. *

(Z. Naturforschg. **19 a**, 887—895 [1964]; eingegangen am 8. Februar 1964)

Unter Zugrundelegung des am Methan bestimmten Proportionalitätsfaktors zwischen C¹³-H-Kopplungsparameter und s-Anteil des hybridisierten C-Orbitals der C-H-Bindung werden die s-Anteile und Valenzwinkel der ebenen carbocyclischen Fünf-, Sechs- und Siebenringe bestimmt. Die aus diesen Daten sich ergebende lineare Beziehung zwischen Valenz- und Strukturwinkel wird auf einige heterocyclische Fünf- und Sechsringe angewandt und führt zur Bestimmung charakteristischer Parameter des „Heteroeffekts“, die in den hier vorliegenden Näherungen additives Verhalten zeigen. Entsprechende Betrachtungen können auch für den Parameter der Protonen-ortho-Kopplung durchgeführt werden. In beiden Fällen wird der Einfluß der Elektronegativität der Substituenten diskutiert.

Mit dem VARIAN-Kernresonanzspektrometer V 4302 wurden die Protonenresonanzspektren von Thiophen, Furan und Pyrrol einschließlich der C¹³-Satelliten untersucht. Ein Teil der Ergebnisse ist bereits veröffentlicht worden^{1, 2}. Die Analyse der Spektren lieferte u. a. die Kopplungsparameter $J(\text{C}^{13}\text{H})$ ³ und $J(\text{HH})_{\text{ortho}}$ (H—C—C—H-Kopplung der orthoständigen Protonen) der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung. Aus Untersuchungen an ähnlichen Ring-

systemen ist bekannt, daß diese Parameter in einem systematischen Zusammenhang mit der Ringgröße, bzw. mit den Valenzwinkeln stehen. So fand LAUTERBUR⁴ folgende Abnahme des C¹³-H-Kopplungsparameters in der Reihe der ebenen carbocyclischen Ringe: ca. 175 Hz bei Fünfringen, 159 Hz bei Benzol und ca. 154 Hz bei Siebenringen. Bei der H—H-ortho-Kopplung wurde hingegen ein Anwachsen in derselben Reihenfolge beobachtet⁵: 1 bis 4 Hz bei

* Eckerstr. 4.

¹ B. DISCHLER u. W. MAIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 318 [1961].

² B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforschg. **16 a**, 1180 [1961].

³ B. DISCHLER, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1962.

⁴ P. C. LAUTERBUR, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1838 [1961].

⁵ J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill, New York 1959.



Fünfringen, 5 bis 9 Hz bei Sechsringen und 10 bis 13 Hz bei Siebenringen. Diese Zusammenhänge sind mehrfach erörtert worden^{6, 7}. Nachdem durch Untersuchungen in jüngerer Zeit^{2, 3, 8-10} weitere Daten hinzugekommen sind, erscheint es wünschenswert, das nun vorliegende Material erneut zu diskutieren.

Ausgehend von dem Konzept der gebogenen Bindungen (*bent bonds*) wird unterschieden zwischen Valenzwinkel (= Winkel zwischen den hybridisierten atomaren ψ -Funktionen, *inter orbit angle*) und Strukturwinkel (= Schnittwinkel der Kernverbindungslinien)^{4, 11-13}. Letztere sind in den hier interessierenden Fällen bekannt (z. B. aus Mikrowellenspektren). Die Valenzwinkel lassen sich unter gewissen Voraussetzungen aus der C^{13} -H-Spinkopplung ermitteln, die zunächst behandelt werden soll.

1. Die C^{13} -H-Spinkopplung

Die C^{13} -H-Kopplung sollte nach theoretischen Überlegungen¹⁴⁻¹⁶ in erster Näherung proportional zum s-Anteil in dem hybridisierten C-orbital der C-H-Bindung sein. Diese Vorstellung konnte an offenkettigen Verbindungen experimentell gut bestätigt werden¹⁴. Aus dem C^{13} -H-Kopplungsparameter des Methans (125 ± 1 Hz) erhält man den Proportionalitätsfaktor zu (500 ± 4 Hz) und damit folgende halbempirische Beziehung¹⁴:

$$J(C^{13}H) = 500 q_{CH}. \quad (1)$$

Der s-Anteil q ist allgemein durch den Hybridisierungsparameter λ des normierten hybridisierten C-orbitals bestimmt:

$$q = 1/(1 + \lambda^2), \quad (2a)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (\psi_s + \lambda \psi_p), \quad (2b)$$

$$\psi = \sqrt{q} \psi_s + \sqrt{1 - q} \psi_p \quad (2c)$$

(ψ_p steht als Abkürzung für diejenige Linearkombination der p_x , p_y - und p_z -Funktionen, die genau in Richtung der betreffenden Valenz weist).

LIPPERT und PRIGGE¹² haben gezeigt, daß man auch bei cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen die beobachteten $J(C^{13}\text{-H})$ -Werte mittels Gl. (1) aus dem s-Anteil erklären kann. Hier werden nun Ringsysteme mit sp^2 -Hybridisierung betrachtet. Um auch die bei Heterocyclen vorliegenden Verhältnisse zu erfassen, wird zunächst mit drei verschiedenen, in der Ringebene liegenden C-orbitals ψ_i , ψ_j und ψ_k gerechnet. Für ihre s-Anteile gilt:

$$q_i + q_j + q_k = 1. \quad (3)$$

Die Valenzwinkel η_{ij} , η_{jk} und η_{ki} sind durch die s-Anteile festgelegt. Aus der Orthogonalitätsbedingung folgt nämlich¹³:

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = \sqrt{q_i q_j} + \cos \eta_{ij} \sqrt{1 - q_i} \sqrt{1 - q_j} = 0 \quad (4)$$

und entsprechende Gleichungen für η_{ij} und η_{ki} .

In den Fällen, wo durch die C^{13} -H-Bindung eine Symmetrieachse des Moleküls geht, lassen sich die s-Anteile der an den beiden C-C-Bindungen beteiligten C-orbitals ψ_i und ψ_j einander gleichsetzen: $q_i = q_j$. Damit erhält man durch Kombination von (3) und (4) die Gleichung

$$\cos \eta_{ij} = - \frac{q_i}{1 - q_i} = - \frac{1 - q_k}{1 + q_k}. \quad (5)$$

q_k ist der in Gl. (1) vorkommende s-Anteil des C-orbitals der C^{13} -H-Bindung, und man gewinnt damit für symmetrische C- C^{13} -H-C-Fragmente die Beziehung:

$$\cos \eta_{ij} = - \frac{500 - J(C^{13}H)}{500 + J(C^{13}H)}. \quad (6)$$

Gl. (6), als Diagramm aufgetragen, ergibt die in Abb. 1 eingezeichnete Kurve, wonach beispielsweise für einen C- C^{13} -C-Valenzwinkel von 125° eine C^{13} -H-Kopplung von 136 Hz, für 115° eine solche von 203 Hz zu erwarten ist. Einem Valenzwinkel von 120° (drei völlig gleichwertige sp^2 -Hybridorbitals) sollte eine Kopplungskonstante von $J(C^{13}H) = 167$ Hz entsprechen. Für Benzol wird experimentell jedoch der Wert $J(C^{13}H) = 159 \pm 1$ Hz gefunden^{4, 14}. Man kann das Auftreten dieser Differenz von 8 Hz als

⁶ R. J. ABRAHAM u. H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **39**, 905 [1961].

⁷ H. S. GUTOWSKY u. A. L. PORTE, *J. Chem. Phys.* **35**, 839 [1961].

⁸ S. GRONOWITZ, A. B. HÖRNFELDT, B. GESTBLOM u. R. A. HOFFMANN, *Arkiv Kemi* **18**, 133 [1961].

⁹ G. R. REDDY u. J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 583 [1962].

¹⁰ a) S. GRONOWITZ u. R. A. HOFFMANN, *Arkiv Kemi* **16**, 459 [1960]; b) G. S. REDDY, R. T. HOGBOOD JR. u. J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 336 [1962].

¹¹ N. MÜLLER u. D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 [1959].

¹² E. LIPPERT u. H. PRIGGE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 415 [1963].

¹³ C. A. COULSON, *Valence*, Oxford University Press, London 1961, insbesondere S. 203 ff.

¹⁴ N. MÜLLER u. D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.* **31**, 768 [1959].

¹⁵ H. DREESKAMP u. E. SACKMANN, *Z. Phys. Chem.* **34**, 273 [1962].

¹⁶ C. JUAN u. H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.* **37**, 2198 [1962].

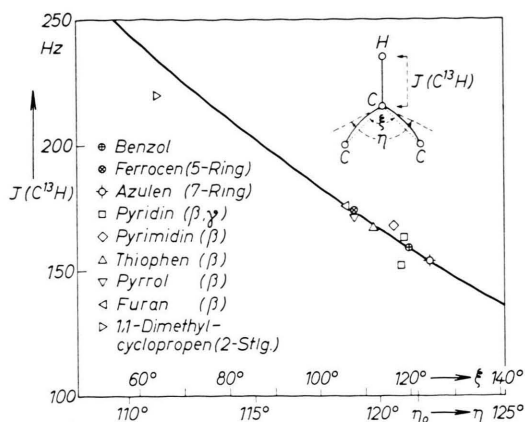


Abb. 1. Experimentelle Spinkopplungsparameter $J(\text{C}^{13}\text{H})$ aus Tab. 2, aufgetragen über dem C-C¹³-C-Strukturwinkel ξ bzw. dem nach Gl. (8) berechneten Valenzwinkel η . Die Kurve gibt die Abhängigkeit nach Gl. (6) für sp²-hybridisierten Kohlenstoff wieder. Auf ihr liegen die Punkte für Benzol, Ferrocen und Azulen, deren Valenzwinkel nach Gl. (6) berechnet sind (Tab. 1).

Hinweis auf einen Unterschied zwischen den Hybridisierungsparametern λ_{CH} und λ_{CC} , bzw. auf einen von 120° abweichenden Valenzwinkel interpretieren. Analoge Betrachtungen lassen sich auch beim Fünfring des Ferrocens und beim Siebenring des Azulens durchführen. Tab. 1 bringt die nach den Gln. (1), (2 a), (3) und (6) berechneten Werte.

Wie man sieht, ist nach diesen Vorstellungen beim Fünfring und beim Sechsring der C-C-C-Valenzwinkel η größer als der Strukturwinkel ξ („nach außen gebogene“ Bindungen), beim Siebenring dagegen kleiner. Diese Verhältnisse legen es nahe, erstens einen C-C-C-Strukturwinkel ξ_0 anzugeben, für welchen der Valenzwinkel exakt gleich dem Strukturwinkel wäre ($\eta_0 = \xi_0$) und zweitens für kleine Abweichungen $\eta - \eta_0$ den einfachen Proportionalitätsansatz zu versuchen:

$$\eta - \eta_0 = c_1 (\xi - \xi_0). \quad (7)$$

Nach Bestimmung von ξ_0 und c_1 aus den Daten von Benzol und Ferrocen in Tab. 1 (bei Azulen sind sowohl Winkel als auch Kopplungsparameter zu unsicher) erhält man folgende Beziehung:

$$\eta - 121,5^\circ = 0,18 (\xi - 121,5^\circ). \quad (8)$$

Die Genauigkeit von Gl. (8) hängt von den Fehlern der benutzten Eichwerte und der Gültigkeit des Ansatzes (7) ab; für $100^\circ < \xi < 130^\circ$ dürfte η höchstens 1 bis 2° Fehler haben.

In Tab. 2 sind zu 13 bekannten Strukturwinkeln ξ die zugehörigen Valenzwinkel nach Gl. (8) ausgerechnet. Die zu Gl. (5) gemachte Voraussetzung $q_i = q_j$ ist zwar nur in drei Fällen streng gültig (Pyridin- γ , Pyrimidin- α' und $-\beta$), dürfte aber bei den β -Protonen des Pyridins und der drei Fünfringe noch genügend gut erfüllt sein. Für die α -Stellung ist dagegen eine gesonderte Behandlung notwendig (siehe Abschnitt 2 u. 3). Der für Cyclopropan berechnete Valenzwinkel kann nur noch als eine grobe Näherung angesehen werden; denn vermutlich gilt dort der lineare Ansatz (7) nicht mehr und außerdem ist $q_i \neq q_j$.

In Abb. 1 sind nun in Abhängigkeit des Valenzwinkels η experimentelle C¹³-H-Kopplungsparameter aufgetragen, die recht gut der nach Gl. (6) eingezeichneten Kurve folgen. Ausgenommen sind die C¹³-H-Kopplungen in unmittelbarer Nachbarschaft der Heteroatome; mit ihnen befaßt sich der nächste Abschnitt.

2. Einfluß der Heteroatome auf die C¹³-H-Spinkopplung

Wird ein Ringkohlenstoff durch ein Heteroatom X ersetzt, so sind Änderungen der C¹³-H-Kopplungen zu erwarten, die im folgenden als „Heteroeffekte“ bezeichnet werden (zum Unterschied gegenüber den

Molekül	$J(\text{C}^{13}\text{H})$ (exp.) Hz	q_{CH} [nach Gl. (1)]	λ_{CH}	q_{CC} [nach Gl. (3)]	λ_{CC}	C-C ¹³ -C- Valenz- winkel η^a	C-C ¹³ -C- Struktur- winkel ξ^b
Ferrocen (5-Ring)	174 ^c	0,348	1,37	0,326	1,44	119,0°	108,0°
Benzol	159 ^c	0,318	1,46	0,341	1,39	121,2°	120,0°
Azulen (7-Ring)	154 ^c	0,308	1,51	0,346	1,37	122,0°	128,6°

^a berechnet nach Gl. (6); ^b für regelmäßiges Vieleck; ^c nach Ref. 4.

Tab. 1. Aufstellung der aus dem C¹³-H-Spinkopplungsparameter bestimmten Hybridisierungsparameter und Valenzwinkel und Vergleich mit dem Strukturwinkel für drei ebene Kohlenwasserstoffringe.

Molekül	Position	betr. Winkel	Strukturwinkel ξ	Valenzwinkel η^a	$J(C^{13}H)$ (exp.)	Abweichung ΔJ von der Kurve in Abb. 1
			Grad	Grad	Hz	Hz
	α	N—C—C	123,9 ^b	121,9	179 ^h	+ 25
	β	C—C—C	118,5 ^b	121,0	163 ^h	+ 3
	γ	C—C—C	118,3 ^b	120,9	152 ^h	— 8
	α'	N—C—N	120 ^c	121,2	206 ⁱ	+ 47
	α	N—C—C	119,6 ^c	121,1	181,8 ⁱ	+ 23
	β	C—C—C	116,8 ^c	120,6	168 ⁱ	+ 6
	α	S—C—C	111,5 ^d	119,7	187 ^j	+ 18
	β	C—C—C	112,4 ^d	119,8	167 ^j	— 1
	α	N—C—C	108,4 ^e	119,2	184 ^k	+ 11
	β	C—C—C	107,6 ^e	119,0	171 ^k	— 3
	α	O—C—C	110,7 ^f	119,5	202 ^l	+ 32
	β	C—C—C	106,0 ^f	118,7	176 ^l	0
	2; 3	C—C—C	64,6 ^g	(111,2)	220 ^m	+ 15 ⁿ

^a berechnet nach Gl. (8) mit den ξ -Werten von Spalte 4. In α -Stellung sind dies nicht die wahren Valenzwinkel, sondern Werte, die nur zur Berechnung des Hetero-Effektes dienen (siehe Abschnitt 2).

^b nach Ref. ¹⁷.

^c nach Ref. ¹⁸.

^d nach Ref. ¹⁹.

^e nach Ref. ²⁰, Modell VI.

^f nach Ref. ²¹.

^g übernommen von Cyclopropan nach Ref. ²².

^h nach Ref. ²³.

ⁱ nach Ref. ^{10b}.

^j eigene Werte ³; in Ref. ²⁴ ist angegeben 187,0 Hz (α) und 180,0 Hz (β).

^k eigene Werte ³.

^l eigene Werte ³; in Ref. ⁹ ist angegeben 201,4 Hz (α) und 175,3 Hz (β).

^m für die olefinischen Protonen nach Ref. ²⁵.

ⁿ diese Abweichung ist vermutlich durch den unsicheren Wert für η verursacht (vgl. Text).

Tab. 2. Strukturwinkel, Valenzwinkel und C^{13} -H-Spinnkopplungsparameter für einige Ringverbindungen mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff.

Heteroatom X	$E(X)^a$	$r(C-X)$ Å	$E \cdot r$	$\Delta J(C^{13}H)$ bei sp^2 -Hybridisierung (Heterocyclen) nach Tab. 2, letzte Spalte	$\Delta J(C^{13}H)$ bei sp^3 -Hybridisierung	
					Heterocyclen ^g	Methanderivate ^h
C(Benzol)	2,6	1,397 ^b	3,7	0	0	0
N(NH)	3,05	1,391 ^c	4,2	11	5—11	
N	3,05	1,34 ^d	4,1			2—10
N(NO ₂)	3,45	1,34 ^d	4,6	25		
S	2,6	1,714 ^e	4,4	18	9—14	9—11
O	3,5	1,362 ^f	4,8	32	13—17	12—18

^a Elektronegativität nach HUGGINS ²⁶; zum Wert 3,45 siehe Text.

^b für Benzol ²⁷.

^c für Pyrrol (Modell VI) ²⁰.

^d für Pyridin ¹⁷ und Pyrimidin ¹⁸.

^e für Thiophen ¹⁹.

^f für Furan ²¹.

^g aus Daten von Ref. ¹² wurde die Differenz gegenüber dem entsprechenden carbocyclischen Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsring bestimmt.

^h nach Ref. ¹⁶; zur Angleichung an die Hetero-Effekte ist hier die Differenz gegenüber Alkylsubstitution angegeben.

Tab. 3. Änderungen der C^{13} -H-Spinnkopplung durch Heteroatome bei sp^2 -Hybridisierung und Vergleich mit entsprechenden Werten bei sp^3 -Hybridisierung.

¹⁷ B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr. **2**, 361 [1958].

¹⁸ R. F. SCHNEIDER, Diss. Abs. **20**, 3536 [1960].

¹⁹ B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr. **7**, 58 [1961].

²⁰ B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **24**, 720 [1956].

²¹ B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON u. L. HANSEN-NYGAARD, Acta Chem. Scand. **16**, 123 [1962].

²² P. H. KASAI, R. J. MYERS, D. F. EGGERS u. K. B. WIBERG, J. Chem. Phys. **30**, 512 [1959].

²³ E. R. MALINOWSKI, L. Z. POLLARA u. J. P. LARMAN, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2649 [1962].

²⁴ J. H. GOLDSTEIN u. G. S. REDDY, J. Chem. Phys. **36**, 2644 [1962].

²⁵ G. L. CLOSS, Proc. Chem. Soc., Lond. **1962**, 152.

²⁶ M. L. HUGGINS, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4123 [1953].

²⁷ K. KIMURA u. M. KUBO, J. Chem. Phys. **32**, 1776 [1960].

bei Substitution eines H durch X auftretenden „Substituenteneffekten“). Die in der letzten Spalte von Tab. 2 bei den α - und α' -Protonen verzeichneten großen positiven Abweichungen von den aus (6) und (8) resultierenden Werten dürften als solche Heteroeffekte zu interpretieren sein. Für den Substituenteneffekt bei Methanderivaten hat sich experimentell und theoretisch¹⁵ ergeben, daß der Effekt näherungsweise eine lineare Funktion des Produkts aus der Elektronegativität E des Substituenten und seinem Abstand r vom C¹³-Atom ist. Um zu prüfen, ob ein ähnlicher Zusammenhang auch für den Heteroeffekt gilt, wurde das Produkt $E \cdot r$ für die fünf Heterocyclen ausgerechnet (Tab. 3). Eine angenähert lineare Beziehung ergibt sich — wie man sieht — nur dann, wenn man für die Elektronegativität des N in Pyridin und Pyrimidin den Wert 3,45 verwendet, für die NH-Gruppe in Pyrrol aber den Wert 3,05. (Ersteren Wert findet man z. B. auch bei der NO₂-Gruppe²⁸.) Tatsächlich unterscheiden sich ja auch die Bindungszustände des Stickstoffatoms in diesen beiden Verbindungstypen (vgl. Dipolmomente, Rolle des einsamen Elektronenpaars). — Nach einer von MALINOWSKI²⁹ empirisch aufgestellten Regel zeigen die Substituenteneffekte bei Methanderivaten additives Verhalten, wovon allerdings Ausnahmen möglich sind³⁰. Auch für die sp²-hybridisierten C-Atome in Pyridin und Pyrimidin wurde von MALINOWSKI et al.²³ eine Additivität des Stickstoff-Heteroeffektes beobachtet, und zwar mit Beiträgen von +25,5 Hz für α - und +7,0 Hz für β -Stellung.

Bei der zusätzlichen Berücksichtigung der Strukturwinkel (vgl. Tab. 2) ergeben sich nur wenig verschiedene Werte, die auch bei den entsprechend kleineren Einflüssen auf die weiter entfernten β - und γ -Protonen additives Verhalten zeigen (vgl. Tab. 4). Als mittlere Einzelbeiträge in α -, β - und γ -Stellung erhält man +25 Hz, +2,5 Hz und -4 Hz. Wie üblich ist für jede der beiden C-C-Bindungen nur der Heteroeffekt des nächstgelegenen Stickstoffatoms berücksichtigt.

Es wird nun noch auf den vermutlichen Zusammenhang der α -Hetero-Effekte mit den Aussagen von Abschnitt 1 eingegangen. Die Vergrößerung der C¹³-H-Kopplung ist nach Gl. (1) auf entsprechende Erhöhung des s-Anteils q_{CH} zurückzuführen. Versuchsweise wird folgendes Schema angenommen: Der

Substanz	Protonenstellung	$J(C^{13}H)$ berechnet nach den Gln. (6), (8) und mit $\Delta J(\alpha) = 25,0$; $\Delta J(\beta) = 2,5$ und $\Delta J(\gamma) = -4$ Hz	$J(C^{13}H)$ gemessen (s. Tab. 1 u. 2)
	α	$154 + 25 = 179$	179
	β	$160,5 + 2,5 = 163$	163
	γ	$161 - 4 - 4 = 153$	152
	α'	$159 + 25 + 25 = 209$	206
	α	$160 + 25 - 4 = 181$	181,8
	β	$163 + 2,5 + 2,5 = 168$	168
Benzol	—	159	159

Tab. 4. Vergleich von gemessenen und berechneten C¹³-H-Spinkopplungen in Pyridin und Pyrimidin.

s-Anteil q_{CX} des zum Heteroatom X gerichteten sp²-orbitals wird um einen bestimmten Betrag erniedrigt, der dann etwa hälftig den beiden anderen s-Anteilen q_{CH} und q_{CC} zugeschlagen wird. Ähnliche Vorstellungen haben sich bei der Interpretation von additiven Substituenteneffekten^{11, 16} und von C¹³-C¹³-Spinkopplungen^{31, 32} bewährt.

Interessant ist nun ein Vergleich mit den Heteroeffekten bei gesättigten Heterocyclen, bzw. den Substituenteneffekten bei Methanderivaten. Erstere haben wir den Daten von LIPPERT und PRIGGE¹², letztere der Tab. IV von JUAN und GUTOWSY¹⁶ entnommen und beide in Tab. 3 eingetragen. Für einander entsprechende Werte bei sp² und sp³-Hybridisierung wurde nach einer einfachen Modellvorstellung das Verhältnis 4 : 3 gefordert¹⁶. Tab. 3 zeigt, daß die Werte bei sp² tatsächlich größer sind; das Verhältnis liegt aber bei etwa 2 : 1. Dieses Ergebnis könnte man folgendermaßen erklären: Der Substituenteneffekt ist näherungsweise proportional zum ursprünglichen s-Anteil des C-(X)-orbitals (vor der Substitution), dividiert durch die Anzahl der restlichen C-Hybridorbitals. Bei sp²-hybridisiertem Kohlenstoff ergibt das $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{6}$, bei sp³-Hybridisierung aber $\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{12}$, also gerade das Verhältnis 2 : 1. Nach dieser Vorstellung ergeben sich außerdem für große Substituenteneffekte Abweichungen von der Additivitätsregel und für Heterocyclen eine Abnahme des Substituenteneffektes bei kleinen Ringen (wegen des geringeren s-Anteils in den C-C-Bindungen); beides steht in Einklang mit den Beobachtungen³⁰ bzw. ¹². Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Substituenteneffekte bei Formaldehyd²³, die ca. viermal so groß wie bei Methanderivaten sind. Auch

²⁸ J. K. WILMHURST, J. Chem. Phys. **27**, 1129 [1957].

²⁹ E. R. MALINOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4479 [1961].

³⁰ E. SACKMANN, Z. Phys. Chem., N.F. **34**, 283 [1962].

³¹ R. M. LYNDEN-BELL u. N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **269**, 385 [1962].

³² K. FREI u. H. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **38**, 1216 [1963].

diese Beobachtung läßt sich möglicherweise durch eine geeignete Modifikation der obigen Vorstellung erklären.

3. Bestimmung der H-C-C-Valenzwinkel

Für die Behandlung der ortho-Spinkopplung in Abschnitt 4 benötigen wir u. a. die s-Anteile q_{CC} der Hybridorbitale im Ring. Die hier zu ihrer Bestimmung benutzten Näherungsmethoden fußen auf den Ergebnissen der Abschnitte 1 und 2.

Es wird wieder unterschieden zwischen dem H-C-C-Strukturwinkel χ und dem H-C-C-Valenzwinkel ϑ . Für die drei Bindungswinkel um ein C-Atom gilt offenbar

$$(\vartheta_1 - \chi_1) + (\vartheta_2 - \chi_2) + (\eta - \xi) = 0. \quad (9)$$

Für die β - und γ -Stellung der Heterocyclen, wo $\chi_1 \approx \chi_2$ ist (vgl. Abb. 2), dürfte folgende Näherung erlaubt sein:

$$(\vartheta_1 - \chi_1) = (\vartheta_2 - \chi_2) = -\frac{1}{2}(\eta - \xi). \quad (10)$$

Mit ξ und η aus Tab. 2 lassen sich so zu den H-C-C-Strukturwinkeln χ die H-C-C-Valenzwinkel ϑ ausrechnen.

Bei den C-Atomen in α -Stellung sind die Verhältnisse komplizierter. Unter Benutzung der in Ab-

schnitt 2 dargelegten Anschauung vom Hetero-Effekt ist es jedoch möglich, aus dem C-C-X-Strukturwinkel, der C^{13} -H-Kopplung und der Größe des Hetero-Effektes alle drei s-Anteile und daraus nach Gl. (4) die Valenzwinkel zu bestimmen. Dies wird anschließend am Beispiel des Pyridins gezeigt.

In einem reinen Kohlenwasserstoffring hätte man bei einem C-C-C-Strukturwinkel von $123,9^\circ$ (vgl. Tab. 2) den Gln. (8) und (5) zufolge die s-Anteile $q'_{CH} = 0,308$ und $q'_{CC} = 0,346$. Der α -Hetero-effekt von $+25$ Hz entspricht nach Gl. (1) einem Δq_{CH} von $+0,05$ und man erhält damit die Werte $q_{CH} = 0,308 + \Delta q_{CH} = 0,358$, $q_{CC} = 0,346 + \Delta q_{CH} = 0,396$ und $q_{CN} = 0,346 - 2\Delta q_{CH} = 0,246$. Die Orthogonalitätsbedingung (4) liefert dann die in Abb. 2 eingetragenen Valenzwinkel. Bei den anderen Heterocyclen wird ganz analog verfahren.

Den Bestimmungsmethoden entsprechend sind die in Abb. 2 verzeichneten Valenzwinkel nur Näherungswerte. Ihre Genauigkeit dürfte aber für die anschließende Behandlung der ortho-Spinkopplung ausreichen.

4. Die Protonen-ortho-Spinkopplung

Nach der Behandlung der C^{13} -H-Spinkopplung sollen nun entsprechende Betrachtungen für die H-H-ortho-Spinkopplung angestellt werden. Wie eingangs erwähnt, war hier ein empirischer Zusammenhang zwischen ortho-Kopplung und Ringgröße festgestellt worden^{5, 6}.

Da die ortho-Kopplung über drei Bindungen hinweg erfolgt, erwartet man eine kompliziertere Abhängigkeit von den s-Anteilen als bei der C^{13} -H-Kopplung. Im H(1)-C(1)-C(2)-H(2)-Fragment werden die s-Anteile $q_{CH}(1,1)$, $q_{CC}(1,2)$, $q_{CC}(2,1)$ und $q_{CH}(2,2)$ eine Rolle spielen. Dabei wird folgende Vereinfachung eingeführt:

$$\bar{q}_{CH} = 0,5[q_{CH}(1,1) + q_{CH}(2,2)], \quad (11 a)$$

$$\bar{q}_{CC} = 0,5[q_{CC}(1,2) + q_{CC}(2,1)]. \quad (11 b)$$

Am Anfang stehen wieder die carbocyclischen Fünf-, Sechs- und Siebenringe (siehe Tab. 5). Der Fünfring von Azulen ist neu aufgeführt, weil die ortho-Kopplung des Ferrocens nicht bekannt ist. Die gemittelten s-Anteile \bar{q}_{CH} sind nach Gl. (1) aus der C^{13} -H-Kopplung berechnet (vgl. Tab. 1). Für vollsymmetrische Ringe folgt aus Gl. (3):

$$q_{CC} = 0,5(1 - q_{CH}). \quad (12)$$

Näherungsweise gilt dies wohl auch für Azulen.

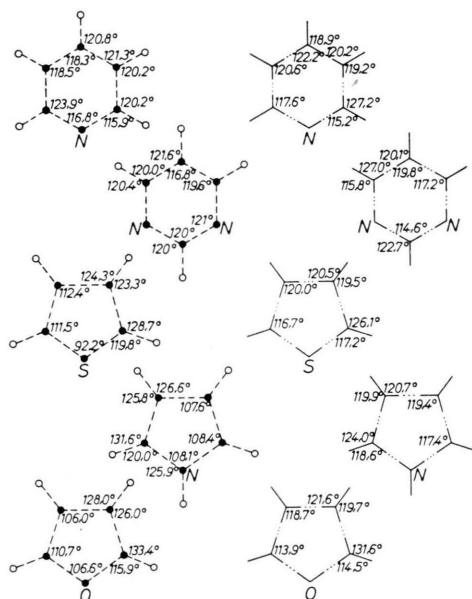


Abb. 2. Die Strukturwinkel (links; aus Mikrowellenspektren, siehe Tab. 2) und vermutliche Valenzwinkel (rechts, unter Benutzung von C^{13} -H-Kopplungsparametern, vgl. Text), schematisch dargestellt für die Heterocyclen Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, Pyrrol und Furan.

Molekül	Nr. in Abb. 3 und 4	$J(\text{HH})_{\text{ortho}}$ Hz	s-Anteile		H—C—C— Valenz- winkel ϑ^c Grad
			\bar{q}_{CH}^a	\bar{q}_{CC}^b	
Azulen (5-Ring)	1	$3,5 \pm 0,5^d$	0,343 ^f	0,328	120,4
Benzol	6	$8,0 \pm 0,5^e$	0,318	0,341	119,4
Azulen (7-Ring)	9	$10 \pm 0,5^d$	0,308 ^g	0,346	118,9

^a berechnet aus $J(\text{C}^{13}\text{H})$ nach Gl. (1); (vgl. Tab. 1).

^b berechnet nach Gl. (12).

^c berechnet aus dem C-C-C-Valenzwinkel [vgl. Tab. 1 bzw. Gl. (5)].

^d nach ².

^e Mittelwert aus fünf ortho-Kopplungen in Br- und Cl-substituierten Benzolen ².

^f Mittelwert für die beiden ungleichen C-H-Bindungen des Fünfringes, berechnet aus $J(\text{C}^{13}\text{H}) = 164$ bzw. 179 Hz ⁴.

^g Die C¹³-H-Kopplung im Siebenring beträgt einheitlich 154 Hz ⁴.

Tab. 5. Ortho-Spinkopplung, s-Anteile \bar{q}_{CH} und \bar{q}_{CC} und H-C-C-Winkel ϑ für drei ebene Kohlenwasserstoffringe.

Es wird nun gleich zu den Heterocyclen übergegangen, wo es durch Wegfall der Verknüpfung (12) möglich ist, die Einflüsse von \bar{q}_{CH} und \bar{q}_{CC} empirisch gegeneinander abzugrenzen.

In Abschnitt 3 wurden die H-C-C-Valenzwinkel für die Heterocyclen bestimmt. Dadurch sind mittels Gl. (4) alle s-Anteile \bar{q}_{CC} festgelegt, weil \bar{q}_{CH} aus der C¹³-H-Kopplung bekannt ist (siehe Tab. 6).

In Abb. 3 sind nun die 12 ortho-Spinkopplungsparameter aus Tab. 5 und 6 gegen den s-Anteil \bar{q}_{CH} aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß mit wachsendem s-Anteil \bar{q}_{CH} die Spinkopplung abnimmt. Es wurde eine Gerade eingezeichnet mit der Gleichung $g(\bar{q}_{\text{CH}}) = -125(\bar{q}_{\text{CH}} - 0,38)$. Sie hat die besondere Eigenschaft, daß über ihr nur Punkte mit $\bar{q}_{\text{CC}} > 0,34$ und unter ihr nur solche mit $\bar{q}_{\text{CC}} \leq 0,34$ liegen (mit einer Ausnahme: Nr. 7). Man erkennt dies sofort an den Nummern der Punkte, die nach steigenden Wer-

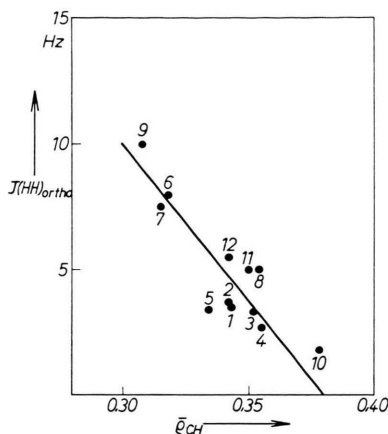


Abb. 3. Ortho-Spinkopplungen von Carbocyclen und Heterocyclen, aufgetragen über dem s-Anteil \bar{q}_{CH} und numeriert nach steigendem \bar{q}_{CC} (vgl. Tab. 5 u. 6). Die eingezeichnete Gerade ist empirisch (vgl. Text).

Molekül	Protonen- stellung	Nr. in Abb. 3 u. 4	$J(\text{HH})_{\text{ortho}}$ Hz	s-Anteile		H—C—C- Valenzwinkel ϑ^c Grad	H—C—C- Struktur- winkel χ^c Grad	C—C- Abstand $r(\text{C—C})$ Å
				\bar{q}_{CH}^a	\bar{q}_{CC}^b			
	$\alpha\beta$	12	5,5 ^d	0,342	0,363	123,2	120,2	1,394 ⁱ
	$\beta\gamma$	7	7,5 ^d	0,315	0,346	119,6	121,0	1,394 ⁱ
	$\alpha\beta$	11	5,0 ^e	0,350	0,360	123,6	120,8	1,39 ^j
	$\alpha\beta$	8	5,0 ^f	0,354	0,346	122,8	126,0	1,369 ^k
	$\beta\beta$	5	3,4 ^f	0,334	0,340	120,5	124,3	1,423 ^k
	$\alpha\beta$	4	2,7 ^g	0,355	0,336	122,0	128,7	1,364 ^l
	$\beta\beta$	2	3,7 ^g	0,342	0,335	120,7	126,6	1,428 ^l
	$\alpha\beta$	10	1,8 ^h	0,378	0,354	125,6	129,7	1,361 ^m
	$\beta\beta$	3	3,3 ^h	0,352	0,335	121,6	128,0	1,431 ^m

^a Mittelwert der beiden beteiligten C-H-Bindungen, berechnet nach Gl. (1) aus den C¹³-H-Kopplungen (siehe Tab. 2).

^b berechnet aus \bar{q}_{CH} und ϑ (Abb. 2) mittels der Gln. (1), (4) und (11b).

^c Mittelwert der beiden beteiligten Winkel, berechnet aus den Daten von Abb. 2.

^d nach Ref. ⁵.

^e nach Ref. ^{10b}.

^f eigene Werte ¹; in Ref. ³³ ist angegeben 5,15 Hz ($\alpha\beta$) und 3,45 Hz ($\beta\beta$).
^g eigene Werte ³; die Verbesserung von $J(\beta\beta)$ gegenüber Ref. ² erfolgte unter Benutzung der C¹³-Satelliten. In Ref. ⁸ ist für 7 Derivate angegeben 2,4–3,1 Hz ($\alpha\beta$) und 3,4–3,8 Hz ($\beta\beta$).

^h eigene Werte ²; in Ref. ⁹ ist angegeben 1,7–1,8 Hz ($\alpha\beta$) und 3,3 Hz ($\beta\beta$).
ⁱ nach Ref. ¹⁷; ^j nach Ref. ¹⁸; ^k nach Ref. ¹⁹.

^l nach Ref. ²⁰ (Modell VI); ^m nach Ref. ²¹.

Tab. 6. Ortho-Spinkopplungsparameter, s-Anteile \bar{q}_{CH} und \bar{q}_{CC} , sowie H-C-C-Winkel und C-C-Abstände für einige Heterocyclen.

ten von \bar{q}_{CC} geordnet sind. Der zusätzliche Einfluß von \bar{q}_{CC} ergibt sich aus den Abweichungen ΔJ der Meßpunkte von der Geraden ungefähr zu $\Delta g(\bar{q}_{CC}) = 75(\bar{q}_{CC} - 0,34)$. Als Summe von g und Δg erhält man nun eine Funktion $f(q)$, welche empirisch die ortho-Spinkopplung als Funktion der s-Anteile beschreibt.

$$J(\text{HH})_{\text{ortho}} \approx f(q) = 22 - 125 \bar{q}_{CH} + 75 \bar{q}_{CC}. \quad (13)$$

In Abb. 4 sind nun die 12 Meßpunkte gegen die zugehörigen $f(q)$ -Werte aufgetragen. Bei fast allen Punkten gibt $f(q)$ die Spinkopplung auf mindestens 1 Hz genau wieder; nur die beiden Punkte für Thio-phen (Nr. 5 u. 8) haben größere Abweichungen. Die Ursache hierfür ist ungeklärt, denn die C-C-Abstände und H-C-C-Valenzwinkel sind durchaus normal (vgl. Tab. 6).

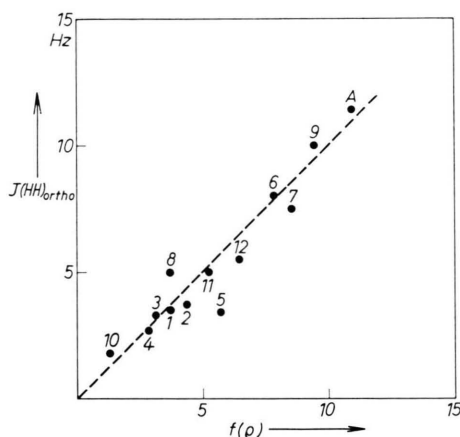


Abb. 4. Vergleich der ortho-Spinkopplungen aus Abb. 3 mit der empirischen Funktion $f(q) = 22 - 125 \bar{q}_{CH} + 75 \bar{q}_{CC}$. Punkt A ist für die Äthylen-cis-Kopplung (vgl. Tab. 7).

An der Funktion $f(q)$ läßt sich noch folgendes ablesen: Da die s-Anteile \bar{q}_{CH} und \bar{q}_{CC} in Gl. (13) mit entgegengesetztem Vorzeichen, in Gl. (4) jedoch gleichberechtigt eingehen, ist keine allgemeingültige Abhängigkeit der ortho-Spinkopplung vom H-C-C-Valenzwinkel zu erwarten⁶. Eine stetige Abnahme von $f(q)$ mit wachsendem H-C-C-Valenzwinkel ergibt sich nur dann, wenn für die Moleküle Gl. (12) erfüllt ist (z. B. bei Carbocyclen). Man sieht weiterhin, daß $f(q)$ auch negative Werte annehmen kann, nämlich für großes \bar{q}_{CH} wie es z. B. bei kleinen Ringen vorkommt. Schließlich ist auch zu erkennen, in

welcher Weise die Heteroatome die ortho-Kopplung beeinflussen. Durch das größere Gewicht von \bar{q}_{CH} erwarten wir kleine Kopplungen bei stark elektro-negativen Nachbaratomen. Tatsächlich hat Furan eine besonders kleine H α -H β -Kopplung (1,8 Hz).

Wie es scheint, ist die ortho-Kopplung außerdem vergleichbar mit der Äthylen-cis-Kopplung (Punkt A in Abb. 4). Bei Vinylverbindungen^{34a} hat man gefunden^{34b}

$$J(\text{HH})_{\text{cis}} \approx 21 - 4,2 E(X).$$

Eine solche Beziehung erwartet man auch nach Gl. (13), wenn man der Erhöhung der s-Anteile \bar{q}_{CH} und \bar{q}_{CC} Rechnung trägt, die sich bei Einführung eines elektronegativeren Substituenten ergibt^{32, 35}.

Der Beitrag der π -Elektronen zur ortho-Spinkopplung kann hier unberücksichtigt bleiben, und zwar aus folgenden Gründen. Durch Abschätzung der π - σ -Wechselwirkung aus Meßwerten der Elektronenspin-Resonanz berechnete McCONNELL³⁶ einen π - σ -Beitrag von nur +0,5 Hz für Benzol. Auch aus allen bisher beobachteten ortho-Kopplungen ergeben sich keine Anhaltspunkte für einen merklichen π - σ -Beitrag⁵. Die oben festgestellte Übereinstimmung zwischen Äthylen-cis- und zugehöriger ortho-Kopplung spricht ebenfalls gegen einen solchen Beitrag. Eine von JONATHAN et al.³⁷ beobachtete Korrelation zwischen C-C-Abstand und ortho-Kopplung bei kondensierten Benzolen dürfte eher durch eine der oben behandelten Abhängigkeiten zu erklären sein (siehe auch Tab. 6, letzte Spalte).

5. Erweiterte Anwendung auf Äthylen und Cyclooctatetraen

Die bisher für Ringverbindungen mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff durchgeführten Überlegungen kann man versuchsweise auf Äthylen und Polyene ausdehnen. Als Beispiele dienen hier Äthylen und Cyclooctatetraen, für welche sowohl die Spinkopplungsparameter als auch die Strukturdaten vorliegen (siehe Tab. 7).

Für Äthylen erhält man aus der C^{13}H -Kopplung mit den Gln. (1), (3) und (4) den s-Anteil q_{CH} und alle Valenzwinkel. Bei Cyclooctatetraen wird zusätzlich die H-C=C-H-Kopplung in Gl. (13) eingesetzt, um alle drei s-Anteile zu erhalten (die C-orbitals sollen jeweils in einer Ebene liegen).

^{34a} W. BRÜGEL, TH. ANKEL u. F. KRÜCKEBERG, Z. Elektrochem. **64**, 1121 [1960], weitere Arbeiten sind in Ref. ^{34b} zitiert.

^b T. SCHAEFER, Canad. J. Chem. **40**, 1 [1962]. Die Gleichung ist Diagramm 1 entnommen.

³⁵ R. M. LYNDEN-BELL, Mol. Phys. **6**, 537 [1963].

³⁶ H. M. McCONNELL, J. Mol. Spectr. **1**, 11 [1957].

³⁷ N. JONATHAN, S. GORDON u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **36**, 2443 [1962].

Molekül	$J(\text{C}^{13}\text{H})$	$J(\text{HH})$	s-Anteile		Berechnete Valenzwinkel		Gemessene Strukturwinkel	
	Hz	Hz			H—C=C ϑ Grad	C—C=C η Grad	H—C=C χ Grad	C—C=C ξ Grad
			ϱ_{CH}	$\varrho_{\text{C=C}}$				
Äthylen	156,4 ^a	11,4 ^a	0,313	0,374	121,4 ± 0,5	—	121,2 ± 0,2 ^d ₅	—
Cycloocta- tetraen	155 ^b	11,8 ^c	0,310	0,377 ^e	121,4	121,6 ^f	118,3 ± 5,9 ^g	126,4 _g ± 0,2 _g

^a nach Ref. ³⁸, ^b nach Ref. ³⁹, ^c nach Ref. ⁴⁰, ^d nach Ref. ⁴¹.

^e berechnet mit Gl. (13) aus $J(\text{HH})$ und ϱ_{CH} ; aus Gl. (1) folgt dann $\varrho_{\text{C-C}} = 0,313$.

^f auch wenn $\varrho_{\text{C-C}}$ nicht genau bekannt ist, gilt wegen $\varrho_{\text{CH}} = 0,310$ auf alle Fälle $\eta \leq 121,8^\circ$ [s. Gl. (4)].

^g nach Ref. ⁴².

Tab. 7. Spinkopplungsparameter $J(\text{C}^{13}\text{H})$ und $J(\text{HH})$ für Äthylen und Cyclooctatetraen, sowie die Valenz- und Strukturwinkel.

Die Ergebnisse sind in Tab. 7 aufgeführt. Bei Äthylen stimmen Struktur- und Valenzwinkel im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (siehe auch Ref. ³¹). Bei Cyclooctatetraen tritt jedoch beim C—C=C-Winkel ein deutlicher Unterschied auf, der auf gebogene C-C-Bindungen schließen läßt. Dieser Befund ist insofern von Interesse, als es sich hierbei um ein nichtebenes Molekül handelt.

In letzter Zeit wurden zahlreiche cis-Kopplungen an cyclischen Olefinen bestimmt, wobei sich ein deutliches Anwachsen bei zunehmender Ringgröße ergab ^{43–45}; gleichzeitig nimmt aber die C¹³H-Kopplung ab ^{25, 45}. Die Verhältnisse scheinen sehr ähnlich wie bei der ortho-Kopplung zu liegen und qualitativ dürfte auch hier eine Abhängigkeit wie in Gl. (13) zutreffen.

Nach Abfassung dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von KARPLUS ⁴⁶, in welcher theoretisch die Einflüsse von Substitution, H-C-C-Valenzwinkel und C-C-Bindungslänge auf die H-C-C-H-Kopplung untersucht werden. Dabei zeigt sich auf rein theoretischem Wege, daß die Hybridisierung der einzelnen C-orbitals eine wesentliche Rolle spielt.

6. Schlußfolgerungen

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann man folgendes feststellen: Bei der C¹³-H-Kopplung scheint sich die früher beobachtete ⁴ Erhöhung bei Ringverkleinerung quantitativ aus der theoretisch berechneten Zunahme des s-Anteils ϱ_{CH} erklären zu lassen,

wenn man gebogene C-C-Bindungen annimmt. Der Unterschied zwischen Struktur- und Valenzwinkel läßt sich mit einer an Carbocyclen abgeleiteten Formel abschätzen und erlaubt, für die β -Stellung der Heterocyclen die C¹³-H-Kopplungsparameter aus den Strukturwinkeln richtig vorauszusagen. In α -Stellung treten unter dem Einfluß der Heteroatome Änderungen in der Kopplung auf, die im Vergleich zu entsprechenden Effekten bei gesättigten Verbindungen etwa doppelt so groß sind.

Die Abnahme der ortho-Spinkopplung bei Verkleinerung des Rings ^{5, 6} wurde unter Benutzung der s-Anteile ϱ_{CH} und ϱ_{CC} neu untersucht. Dabei zeigte sich, daß auch diese Spinkopplung maßgeblich vom s-Anteil ϱ_{CH} bestimmt wird, außerdem aber noch von ϱ_{CC} abhängt. Für die cis-Kopplung zwischen olefinischen Protonen gilt anscheinend die gleiche Gesetzmäßigkeit.

Die Ergebnisse könnten auch in anderem Zusammenhang von Interesse sein, weil sie eine Möglichkeit aufzeigen, die vermutlich zwischen Struktur- und Valenzwinkel vorhandenen Unterschiede zu erfassen.

Ich möchte ganz besonders Herrn Prof. Dr. W. MAIER für viele wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit danken. Die Kernresonanzspektren wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. ENGLERT, dem ich auch für wertvolle Diskussionen zu danken habe, am Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br., aufgenommen. Herrn Prof. Dr. R. MECKE, der das Spektrometer zur Verfügung gestellt hat, und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, das finanzielle Unterstützung gewährte, danke ich ebenfalls.

³⁸ G. S. REDDY u. J. H. GOLDSTEIN, J. Mol. Spectr. **8**, 475 [1962].

³⁹ H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, Tetrahedron Letters **1961**, 468.

⁴⁰ F. A. L. ANET, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 671 [1962].

⁴¹ J. M. DOWLING u. B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **37**, 703 [1959].

⁴² O. BASTIAENSEN, L. HEDBERG u. K. HEDBERG, J. Chem. Phys. **27**, 1311 [1957].

⁴³ O. L. CHAPMAN, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2014 [1963].

⁴⁴ G. V. SMITH u. H. KRILOFF, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2016 [1963].

⁴⁵ P. LASZLO u. P. VON R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2017 [1963].

⁴⁶ M. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2870 [1963]; siehe auch M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **30**, 11 [1959].