

## <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vom AA'XX'- und AA'BB'-Typ – Analyse und Systematik<sup>[\*\*]</sup>

Von Harald Günther<sup>[\*]</sup>

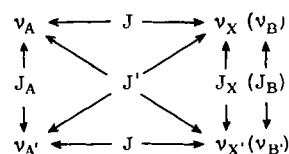
Es wird gezeigt, wie die Säkulardeterminante für den allgemeinen Vierspin-Fall bei NMR-Spektren vom AA'XX'- und AA'BB'-Typ aufgrund der Molekülsymmetrie und mit Hilfe der sogenannten X-Näherung drastisch vereinfacht werden kann. Die Methoden zur direkten Analyse dieser Spektren werden angegeben und die Beziehungen zwischen Spektrentyp und chemischer Struktur an ausgewählten Beispielen ausführlich diskutiert. In einem Anhang werden die Parallelen zwischen dem Formalismus der Hückel-MO-Theorie und der Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen von Kernspin-Systemen aufgezeigt.

### 1. Einleitung

Die Theorie hochaufgelöster NMR-Spektren für Kerne vom Spin 1/2 ist heute im wesentlichen abgeschlossen, und zur Analyse dieser Spektren stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung<sup>[2]</sup>. Für die Praxis sind besonders diejenigen Analysenverfahren von Bedeutung, die es ermöglichen, die gewünschte Information über die Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten eines Spinsystems direkt aus den Observablen – den Linienfrequenzen und -intensitäten – zu erhalten. Die Anwendbarkeit dieser *direkten Methoden* ist allerdings im allgemeinen auf Spinsysteme mit weniger als fünf Kernen beschränkt und setzt darüber hinaus in den meisten Fällen eine gewisse Molekülsymmetrie voraus.

Zu den komplizierteren Spektren, die sich noch direkt analysieren lassen, gehören die von AA'XX'- und AA'BB'-Spinsystemen. Sie werden durch zwei Resonanzfrequenzen  $\nu$  und vier Kopplungskonstanten  $J$  charakterisiert, d.h.

die A- und entsprechend die X(B)-Kerne sind chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent:



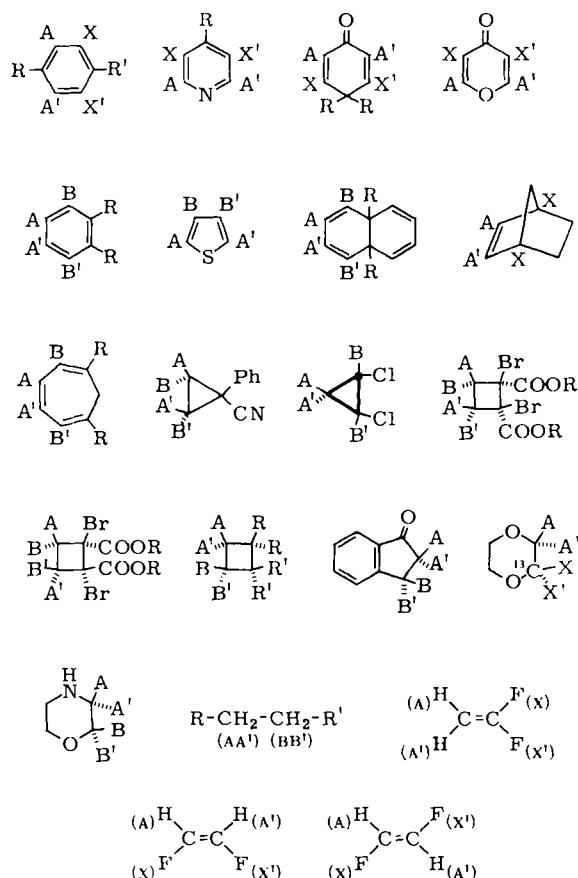
Wie Tabelle 1 demonstriert, ist dieser Spektrentyp bei organischen Molekülen weit verbreitet; seine Analyse ergibt wertvolle Informationen über Struktur, Konfiguration und Konformation der betreffenden Verbindungen.

Der für die *Synthese* eines NMR-Spektrums – d.h. die Berechnung von Linienfrequenzen und -intensitäten aus einem Satz von Resonanzfrequenzen  $\nu_i$  und Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  – benötigte mathematische Formalismus liegt auch dem HMO-Modell<sup>[3]</sup> zugrunde, das gegenwärtig zurecht im Rahmen des Chemiestudiums einen wichtigen Platz einnimmt. Diese Parallele, die einerseits von der Theorie her nahezu trivial ist, die aber andererseits wegen der immer noch geringen Vertrautheit mit quantenmechanischen Prinzipien nur selten erkannt wird, soll in einem Anhang (Abschnitt 4) aufgezeigt werden.

[\*] Prof. Dr. H. Günther  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Diese Übersicht ergänzt den früher in dieser Zeitschrift erschienenen Fortschrittsbericht zur Analyse von NMR-Spektren von Dischler [1].

Tabelle 1. Moleküle mit NMR-Spektren vom AA'XX'- oder AA'BB'-Typ.



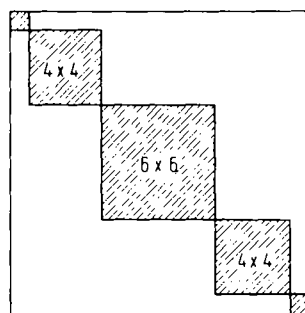
Zum einen wird so die direkte Analyse möglich und zum anderen läßt sich die Vielfalt der experimentellen Spektren – in guter Näherung auch für den AA'BB'-Fall – systematisch diskutieren. Für die Ableitung einer Reihe von Begriffen, die im nächsten Abschnitt benutzt werden, sei auf den einführenden Aufsatz von *Dischler*<sup>[1]</sup> sowie auf den Anhang (Abschnitt 4) verwiesen.

## 2. Direkte Analyse von AA'XX'- und AA'BB'-Systemen

Für den allgemeinen Vierspin-Fall gelten als Basisfunktionen zur Charakterisierung der Spinzustände wie üblich die Produkte  $\varphi_k$  der Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$ , von denen es hier insgesamt 16 gibt:

$m_T = +2$	$m_T = +1$	$m_T = 0$	$m_T = -1$	$m_T = -2$
(1) $\alpha\alpha\alpha\alpha$	(2) $\beta\alpha\alpha\alpha$	(6) $\beta\beta\alpha\alpha$	(12) $\beta\beta\beta\alpha$	(16) $\beta\beta\beta\beta$
	(3) $\alpha\beta\alpha\alpha$	(7) $\beta\alpha\beta\alpha$	(13) $\beta\beta\alpha\beta$	
	(4) $\alpha\alpha\beta\alpha$	(8) $\beta\alpha\alpha\beta$	(14) $\beta\alpha\beta\beta$	
	(5) $\alpha\alpha\alpha\beta$	(9) $\alpha\beta\alpha\beta$	(15) $\alpha\beta\beta\beta$	
		(10) $\alpha\beta\beta\alpha$		
		(11) $\alpha\alpha\beta\beta$		

Die Säkulardeterminante, die man auf der Grundlage der Variations-Rechnung<sup>[3, 52]</sup> nach Gl. (A2) mit Hilfe des Hamilton-Operators (A6) erhält, ist daher von der Ordnung 16. Da nur Basisfunktionen zum gleichen Totalspin  $m_T (= \sum_i m(i))$  miteinander mischen, faktorisiert sie in Unterdeterminanten der Ordnung 1, 4, 6, 4 und 1:



(3)

Hier genügt es, darauf hinzuweisen, daß für die direkte Analyse eines NMR-Spektrums, d. h. die Ermittlung der Parameter  $\nu_i$  und  $J_{ij}$  aus den beobachteten Linienfrequenzen, die bloße Umkehrung des erwähnten mathematischen Formalismus, die zunächst nahegelegt wird, nur beim Zweispin-Fall möglich ist. Denn nur dort stoßen wir beim Auflösen der sogenannten Säkular-determinante<sup>[4]</sup> auf quadratische Gleichungen, die sich explizit lösen lassen. Dies führt zu den bekannten Beziehungen für das AB-System<sup>[11]</sup>:

$$\delta\nu = \nu_A - \nu_B = \sqrt{(f_4 - f_1)(f_3 - f_2)} \quad (1)$$

$$|J| = f_4 - f_3 = f_2 - f_1 \quad (2)$$

Alle Spinsysteme mit mehr als zwei Kernen besitzen hingegen Säkular-determinanten höherer Ordnung, die eine Ableitung ähnlicher Gleichungen im allgemeinen nicht mehr erlauben. Ein wesentliches Ziel der direkten Spek-trenanalyse ist es daher, die Säkular-determinante derart zu vereinfachen, daß sie in Unterdeterminanten der Ordnung 2 faktorisiert<sup>[5]</sup> werden kann. Dies läßt sich in günstigen Fällen aufgrund der Symmetrie des Spin-systems oder mit Hilfe der „X-Näherung“<sup>[6]</sup> erreichen.

Die Bedeutung dieser Prinzipien soll im folgenden für AA'XX'- und AA'BB'-Systeme erläutert werden. Ihre Anwendung ermöglicht es, das kompliziertere AA'XX'-Vierspinsystem als Überlagerung von  $a_2$ - und  $ab$ -Teilspek-tren – also einfachen Zweispinsystemen – aufzufassen.

Für das AA'XX'-System führen die zusätzliche Berücksichtigung der Symmetrie und die Anwendung der „X-Näherung“ zu weit größeren Vereinfachungen.

Zunächst kann man statt der üblichen Produktfunktionen als Basis die Produkte der Symmetriefunktionen  $s_{+1}$ ,  $s_0$ ,  $s_{-1}$  und  $a_0$ , wie sie für das  $A_2$ -System bekannt sind<sup>[2]</sup> (vgl. Anhang), und die hier jeweils für die AA'- sowie XX'-Kerne gelten, benutzen. Ordnet man ferner die so erhaltenen Basisfunktionen nach dem jeweiligen Totalspin  $m_T(X)$  der XX'-Gruppe, so ergibt sich Schema 1. Ein analoges Resultat erhält man, wenn statt nach  $m_T(X)$  nach  $m_T(A)$  geordnet wird.

Das Ergebnis dieser Betrachtung ist:

1. Die Trennung der Basisfunktionen in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil, zwischen denen

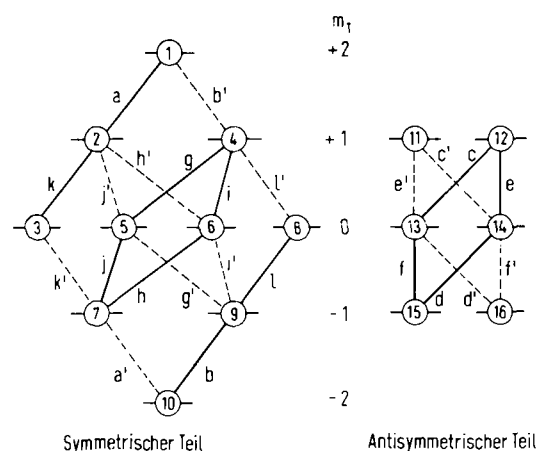
# Symmetrische Produktfunktionen

$m_T$				
+2	(1) $s_{+1}(A) s_{+1}(X)$			
+1	(2) $s_0(A) s_{+1}(X)$	(4) $s_{+1}(A) s_0(X)$		
0	(3) $s_{-1}(A) s_{+1}(X)$	(5) $s_0(A) s_0(X)$	(6) $a_0(A) a_0(X)$	(8) $s_{+1}(A) s_{-1}(X)$
-1		(7) $s_{-1}(A) s_0(X)$		(9) $s_0(A) s_{-1}(X)$
-2				(10) $s_{-1}(A) s_{-1}(X)$
$m_T(X)$	+1	0	-1	

# Antisymmetrische Produktfunktionen

$m_T$			
+1	(11) $a_0(A) s_{+1}(X)$	(12) $s_{+1}(A) a_0(X)$	
0		(13) $a_0(A) s_0(X)$	(14) $s_0(A) a_0(X)$
-1		(15) $s_{-1}(A) a_0(X)$	(16) $a_0(A) s_{-1}(X)$
$m_T(X)$	+1	0	-1

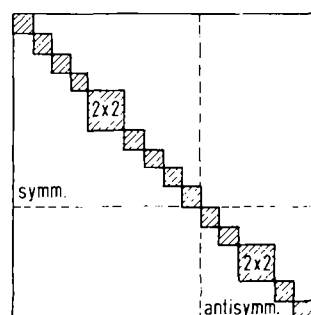
Schema 1. Produkte der Symmetriefunktionen  $s_{+1}, s_0, a_0$  und  $s_{-1}$  des  $A_2$ -Systems (vgl. Abschnitt 4). Für die Symmetrie der Produkte gilt die allgemeine Regel, daß Produkte von Funktionen gleicher Symmetrie symmetrisch, solche von Funktionen ungleicher Symmetrie dagegen antisymmetrisch sind.



Schema 2. Energieniveau-Schema des AA'XX'- und AA'BB'-Systems.

aufgrund des Symmetrieverbots<sup>[2, 54]</sup> keine Übergänge möglich sind.

2. Die weitgehende Faktorisierung der Säkulardeterminante auf der Grundlage der „X-Näherung“, derzufolge Zustände zu verschiedenen  $m_T(X)$ - (oder  $m_T(A)$ -) Werten nicht mischen<sup>[2, 61]</sup>. Die betreffenden Nichtdiagonalelemente sind daher Null. Die Säkulardeterminante (3) vereinfacht sich so zu (4) und enthält jetzt neben zwölf Unterdeterminanten der Ordnung 1, deren Elemente  $H_{kk}$  bereits korrekte Eigenwerte des AA'XX'-Systems sind, nur zwei Unterdeterminanten der Ordnung 2:



(4)

Die durch solche Behandlung erreichte Vereinfachung wird besonders deutlich, wenn man die Funktionen von Schema 1 oder die nach (4) zu berechnenden Eigenfunktionen in einem Energieniveau-Schema anordnet. Betrachtet man die aufgrund der Auswahlregeln<sup>[1, 2]</sup> möglichen Übergänge, so erkennt man sofort die Struktur einfacher Spinsysteme vom  $A_2$ - und AB-Typ (Schema 2). Das AA'XX'-System ist dadurch im AA'- und XX'-Teil auf je zwei  $a_2$ - und ab-Teilsysteme reduziert, die direkt analysiert werden können. In Abbildung 1 sind sie an einem konkreten Beispiel durch die Linienpaare a, k und b, l bzw. die Quartette c, d, e, f und g, h, i, j dargestellt.

Die quantitative Behandlung<sup>[61]</sup>, auf die wir hier verzichten, liefert den Beweis dafür, daß es sich bei den erwähnten Teilsystemen tatsächlich um Spektren vom  $A_2$ - und AB-Typ handelt. Darüber hinaus stellt sie die Beziehung zwischen den effektiven spektralen Parametern der Teilsysteme, den Verschiebungsdifferenzen N und L sowie den Kopplungskonstanten K und M, wie sie in Abbildung 1 definiert sind, und den Daten des AA'XX'-Systems her:

$$N = J + J'; \quad L = J - J'; \quad K = J_A + J_X; \quad M = J_A - J_X \quad (5)$$

Unter Hinzunahme der Ausdrücke (1) und (2) erhält man daraus für die direkte Analyse des AA'XX'-Systems die Gleichungen

$$N = a - b \quad (6)$$

$$L = \sqrt{(c - f)(d - e)} = \sqrt{(g - j)(h - i)} \quad (7)$$

$$K = g - h = i - j \quad (8)$$

$$M = c - d = e - f \quad (9)$$

Erwartungsgemäß tritt in diesen Beziehungen zufolge der „X-Näherung“ der Parameter  $\delta v(AX)$  nicht auf: Das AA'XX'-System ist von der relativen chemischen Ver-

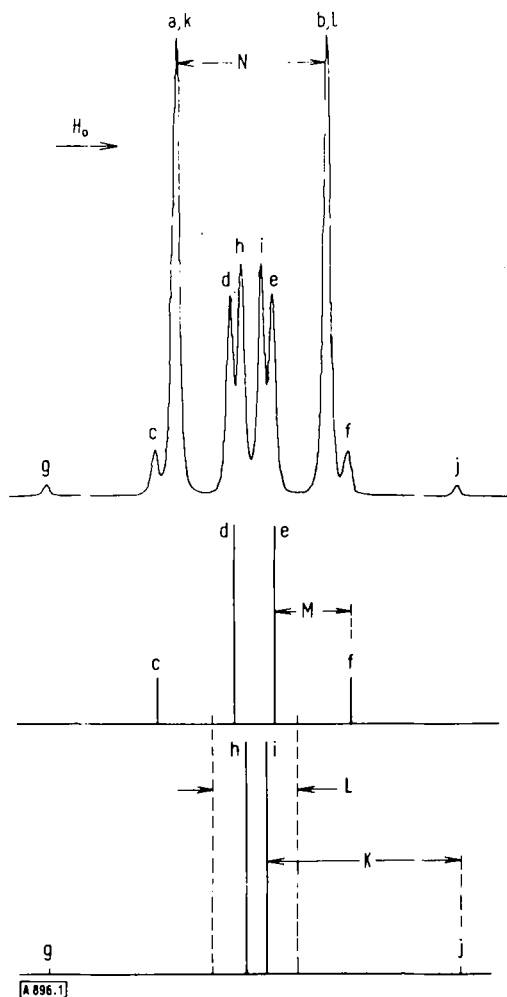


Abb. 1. Halbspektrum eines AA'XX'-Systems ( $J=8.0$ ,  $J'=2.0$ ,  $J_A=9.0$  und  $J_X=4.0$  Hz) mit antisymmetrischem (c, d, e, f) und symmetrischem (g, h, i, j) ab-Teilspektrum. Linienbezeichnung nach [9].

schiebung zwischen A- und X-Kernen unabhängig. Das Spektrum ist symmetrisch zu  $(\nu_A + \nu_X)/2$ , und jedes Halbspektrum ist symmetrisch zu  $\nu_A$  bzw.  $\nu_X$ . Die Analyse erlaubt keine Zuordnung der Resonanzfrequenzen, die man als Zentrum des AA'- bzw. XX'-Teils direkt bestimmt, oder der Kopplungskonstanten  $J$  und  $J'$  bzw.  $J_A$  und  $J_X$ , denn das Spektrum ist gegenüber einer Vertauschung der Kerne einer Gruppe oder der A- und X-Kerne gegeneinander, d.h. gegenüber den relativen Vorzeichen der Parameter  $N$  und  $L$  sowie  $K$  und  $M$ , unempfindlich. Man muß daher auf die empirischen Beziehungen zwischen Kopplungskonstanten und chemischer Struktur zurückgreifen, die praktisch in allen Fällen eine eindeutige Aussage zulassen. Für die Resonanzfrequenzen ergibt eine durch Fernkopplung bedingte Unsymmetrie des Spektrums oft den nötigen Anhaltspunkt. Da  $N$  von  $L$  unterschieden werden kann, erhält man jedoch die relativen Vorzeichen von  $J$  und  $J'$ . Für  $|N| > |L|$  sind sie gleich, für  $|L| > |N|$  ungleich. Für die Linienzuordnung zum symmetrischen sowie antisymmetrischen Quartett ist Gl. (7) maßgebend, doch kann die Herkunft der ab-Teilspektren im experimentellen Spektrum nicht erkannt werden. Man kann daher ohne zusätzliche Experimente (vgl. Abschnitt 3.7) zwischen  $K$  und  $M$  nicht differenzieren und die relativen Vorzeichen von  $J_A$  und  $J_X$  bleiben unbestimmt.

Gehen wir zum AA'BB'-System über, so kompliziert sich die direkte Analyse, denn das Spektrum ist nunmehr auch vom Parameter  $\delta\nu(AB)$  abhängig. Die „X-Näherung“ kann nicht mehr angewandt werden, und die Klassifizierung der Basisfunktionen nach  $m_T(B)$  entfällt. Die Säkulardeterminante hat folgende Form:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & 2 \times 2 & & \\ \hline & & 4 \times 4 & \\ \hline & & & 2 \times 2 \\ \hline \text{symm.} & & & \\ \hline & & & 2 \times 2 \\ \hline & & & & 2 \times 2 \\ \hline & & & & & 2 \times 2 \\ \hline & & & & & & \text{antisymm.} \\ \hline \end{array}$$

(10)

Im symmetrischen Teil des Spektrums steht danach die Unterdeterminante der Ordnung 4 einer einfachen Lösung im Wege. Benutzt man jedoch den Satz, daß die Spur der Säkulardeterminante Null ist, d.h.

$$H_{44} + H_{55} + H_{66} + H_{77} = E_4 + E_5 + E_6 + E_7$$

gilt, so lassen sich auch für den AA'BB'-Fall Gleichungen zur direkten Analyse angeben<sup>[7-9]</sup>. Sie sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Weitere Bestimmungsgleichungen für spezielle Fälle, in denen nicht alle Übergänge beobachtet werden, sowie Intensitätsrelationen<sup>[9, 10]</sup> sind bekannt.

Tabelle 2. Bestimmungsgleichungen für die direkte Analyse von AA'BB'-Systemen (nach [9]). Die Linienfrequenzen müssen hier auf das Zentrum des Spektrums bei  $(\nu_A + \nu_B)/2$  bezogen werden.

$$\begin{aligned} \delta\nu &= +\sqrt{4ab} \\ &= +\sqrt{2(ce+df)} \\ N &= a-b \\ K &= g+i+k-2a-l \\ &= 2b+k-h-j-l \\ &= b+g+k-a-h-l \\ &= b+i+k-a-j-l \\ M &= (ce-df)/\delta\nu \\ L &= +\sqrt{(c-e)^2 - M^2} \\ &= +\sqrt{(d-f)^2 - M^2} \end{aligned}$$

Als wesentliche Änderung gegenüber dem AA'XX'-System ist beim AA'BB'-System festzuhalten, daß die Liniengruppen a, k und b, l sowie c, d, e, f und g, h, i, j hier nicht mehr als  $a_2$ - bzw. ab-Teilsysteme betrachtet werden können. Die Entartung der Linienpaare a, k und b, l wird aufgehoben, und das Halbspektrum besteht aus zwölf Übergängen. Diese sind nicht mehr symmetrisch zu  $\nu_A$  oder  $\nu_B$  angeordnet, allerdings bleibt das Gesamtspektrum weiterhin symmetrisch zum Zentrum  $(\nu_A + \nu_B)/2$  (vgl. z. B. Abb. 3). Bei sehr kleinem  $\delta\nu(AB)$  können sich die Halbspektren teilweise überlagern, wodurch die Linienzuordnung erschwert wird. Für die Liniengruppen des symmetrischen und antisymmetrischen Quartetts gelten weiterhin die Abstandsrelationen

$$c-d = e-f \quad \text{bzw.} \quad g-h = i-j$$

Ferner ist

$$g - a = b - j \quad \text{und} \quad a - i = h - b$$

Die direkte Analyse ergibt hier eindeutige Beträge für die Parameter  $\delta\nu$ , N, L, K und M sowie die relativen Vorzeichen von K und N. Die relativen Vorzeichen aller Kopplungskonstanten sind daher zugänglich. Weiterhin unbestimmt bleibt die Zuordnung der Resonanzfrequenzen und der Kopplungskonstanten J und J' sowie  $J_A$  und  $J_B$ . Die Vielfalt der möglichen Spektrentypen und ihre Beziehungen zur chemischen Struktur behandelt der folgende Abschnitt.

### 3. Systematik der Spektren vom AA'XX'- und AA'BB'-Typ

Das zentrale Problem der direkten AA'BB'-Analyse ist es, die korrekte Linienzuordnung zu finden. Dazu können Computer<sup>[11, 12]</sup> oder experimentelle Hilfsmittel (vgl. Abschnitt 3.7) herangezogen werden. Es ist jedoch wichtig, von vornherein die Beziehungen zwischen den zu erwartenden Kopplungsparametern – d.h. letztlich der chemischen Struktur – und dem Spektrentyp im Auge zu behalten. Die Reduktion des AA'XX'-Vierspinsystems auf  $a_2$ - und  $ab$ -Teilspektren ermöglicht es, diese Beziehungen systematisch zu diskutieren. Zur Protonenresonanz ist allerdings anzumerken, daß der AA'XX'-Typ hier nur näherungsweise verwirklicht ist, da die Verschiebungsdifferenzen streng genommen für die Gültigkeit der „X-Näherung“ noch zu klein sind. Erst bei heteronuclearen Spinsystemen, wie  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ - oder  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ -Kombinationen, ist diese voll zulässig. Dessen ungeachtet ist die AA'XX'-Näherung hier für eine qualitative Diskussion hinreichend, wenn man beachtet, daß bei homonuclearen Spinsystemen für die exakte Analyse stets die AA'BB'-Behandlung zugrundegelegt werden muß. Man wird ferner immer versuchen, die getroffene Linienzuordnung durch die Berechnung eines Probespektrums mit Hilfe eines der einschlägigen Programme<sup>[1]</sup> zu überprüfen, um auf diese Weise durch genauen Frequenz- und Intensitätsvergleich mit dem Experiment mögliche Fehlzuordnungen zu vermeiden. Darüber hinaus kann in den meisten Fällen durch die zusätzliche Anwendung iterativer Anpassungsverfahren<sup>[1]</sup> eine Verbesserung der Parameter erreicht werden, da hier die gesamte experimentelle Information gleichermaßen berücksichtigt wird. Wie Tabelle 2 zeigt, stützt sich die direkte Analyse dagegen im wesentlichen auf die Linien a–f.

#### 3.1. para-Disubstituierte Benzole vom Typ $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$

Der für diese Substanzgruppe<sup>[13]</sup> und eine Reihe anderer Verbindungen wie 4-Pyron<sup>[14, 15]</sup>, 2,5-Cyclohexadienone<sup>[16]</sup> oder 4-substituierte Pyridine<sup>[17]</sup> typische Habitus des Spektrums wird in Abbildung 2 am Beispiel des *p*-Bromanisols (1)<sup>[13]</sup> vorgestellt. Er läßt sich leicht deuten, wenn die für das Molekül zu erwartenden Kopplungskonstanten, die alle positives Vorzeichen besitzen, betrachtet werden: Hier gilt  $J \gg J'$ ,  $J_A$  und  $J_B$ .

Der Parameter N setzt sich dann aus der relativ großen *ortho*-Kopplung (J) und der kleineren *para*-Kopplung

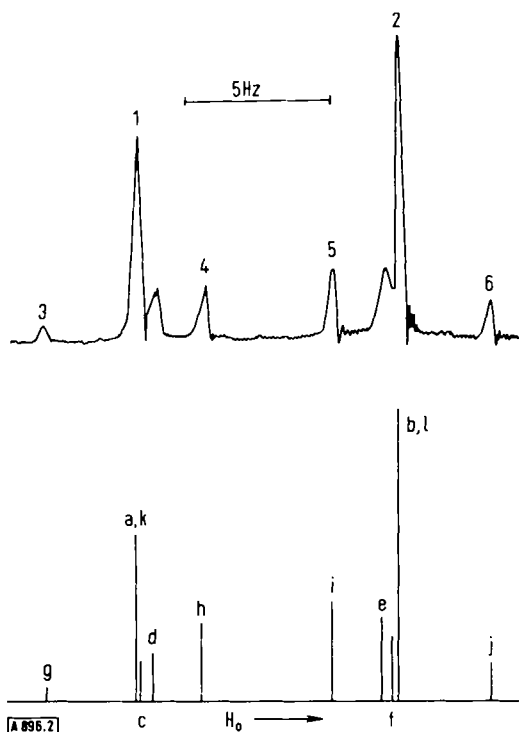
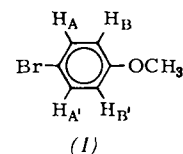


Abb. 2. Halbspektrum (AA'-Teil) des AA'BB'-Systems der aromatischen Protonen in *p*-Bromanisol (1); Meßfrequenz 60 MHz. Die Analyse ergab:  $\delta\nu = 37.8$ ,  $K = 5.6$ ,  $L = 8.4$ ,  $M = 0.5$  und  $N = 9.0$  Hz (nach [13]).

(J') zusammen. Die beiden  $a_2$ -Teilspektren sind somit um ca. 7–9 Hz getrennt und können sofort den intensitätsstarken Linien 1 und 2 zugeordnet werden. Für den Parameter L folgt dann ein Betrag von ca. 5–7 Hz. Andererseits unterscheiden sich die effektiven Kopplungsparameter K und M der  $ab$ -Teilsysteme im vorliegenden Falle stark, da die verbleibenden beiden *meta*-Kopplungen ( $J_A$  und  $J_B$ ) dem Betrage nach ähnlich sind. M ist daher im allgemeinen kleiner als 1 Hz, während für K ein Betrag von ca. 4–6 Hz zu erwarten ist. Das symmetrische  $ab$ -Quartett (g, h, i, j) tritt deutlich hervor, während vom antisymmetrischen Quartett nur die inneren Linien (d, e) registriert werden können. Die äußeren Übergänge (c, f) fallen mit den  $a_2$ -Teilsystemen zusammen, und der Parameter M läßt sich daher nur ungenau bestimmen. Im Gegensatz dazu können bei den 2,5-Cyclohexadienonen die Linien c und f einwandfrei gemessen werden<sup>[16]</sup>.

#### 3.2. ortho-Disubstituierte Benzole vom Typ $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$

Hier begegnet man Spektren, die in der Mehrheit der Fälle beträchtlich vom AA'XX'-Grenzfall abweichen, da die relative chemische Verschiebung in der Regel klein ist. Für die Kopplungsparameter gilt J,  $J_A \gg J'$ ,  $J_B$ , d. h.  $N \approx L$  und  $K \approx M$ . Dies bewirkt, daß die Linien a, k und b, l nicht mehr entartet sind und die A-Linien f und j in einigen Fällen

über das Zentrum hinaus, d. h. in den B-Teil, verschoben werden. Ferner wird die Intensität der Linien c und g stark reduziert. Abbildung 3 zeigt dazu das Spektrum der Sechsringsprotonen im Benzocyclobutadien-tricarbonyl-eisen (2)<sup>[18]</sup>, wie es unter Entkopplung der beiden Vierringprotonen erhalten wird.

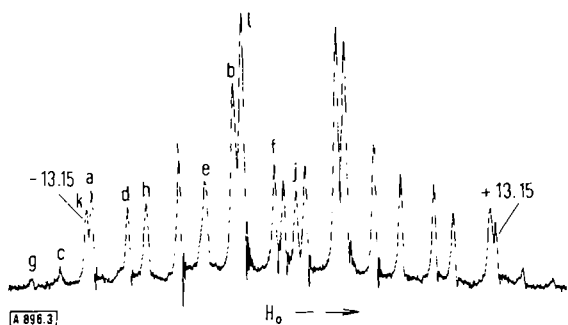
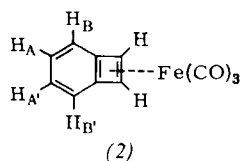
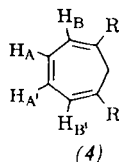
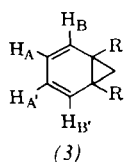


Abb. 3. AA'BB'-System der Sechsrings-Protonen im Benzocyclobutadien-tricarbonyl-eisen (2) unter Entkopplung der Vierring-Protonen; Meßfrequenz 100 MHz. Die Analyse des Spektrums ergab:  $\delta\nu = 13.50$ ,  $J = 8.61$ ,  $J' = 0.69$ ,  $J_A = 6.78$  und  $J_B = 1.57$  Hz (nach [18]).

Ähnliche Systeme findet man beim Thiophen<sup>[15,19]</sup> und bei substituierten Cyclohexadienen<sup>[20]</sup>. Relativ einfach ist hierbei der Parameter N zu bestimmen, da sich die intensitätsstarken Linien a und b leicht lokalisieren lassen. Diese Information erweist sich bei der Strukturzuordnung von Norcaradien-Cycloheptatrien-Isomeren als wichtiges Hilfsmittel, da an Systemen vom Typ (3) oder (4) wegen der unterschiedlichen Lage der Doppelbindungen N-Werte von 9–11 bzw. 5–6 Hz gefunden werden.



Bei stark gekoppelten Spinsystemen, d. h. solchen mit kleinem  $\delta\nu$ , wird die Zuordnung nach Dischler<sup>[9]</sup> oft dadurch ermöglicht, daß man mit geschätzten Parametern den  $A_4$ - und den AA'XX'-Grenzfall berechnet und die Frequenzänderung der einzelnen Linien verfolgt. Der Vergleich dieser Interpolation zwischen  $A_4$ - und AA'XX'-System mit dem experimentellen Spektrum läßt dann erkennen, inwieweit Linienüberlagerungen auftreten oder in welchem Bereich Linien geringer Intensität vermutet werden können. Eine Anwendung erfuhr diese Methode, wie Abbildung 4 zeigt, bei der Analyse des Vierspinsystems der olefinischen Protonen in Cycloheptatrien-1,6-dialdehyd (5)<sup>[21]</sup>, bei dem wegen der großen vicinalen Kopplung  $J_{3,4}$  die Parameter K und M (12.27 bzw. 10.93 Hz) wesentlich größer sind als der Parameter L (5.31 Hz). Man

erhielt so  $\delta\nu = 11.83$ ,  $J_A = 11.60$ ,  $J_B = 0.67$ ,  $J = 6.03$  und  $J' = 0.72$  Hz.

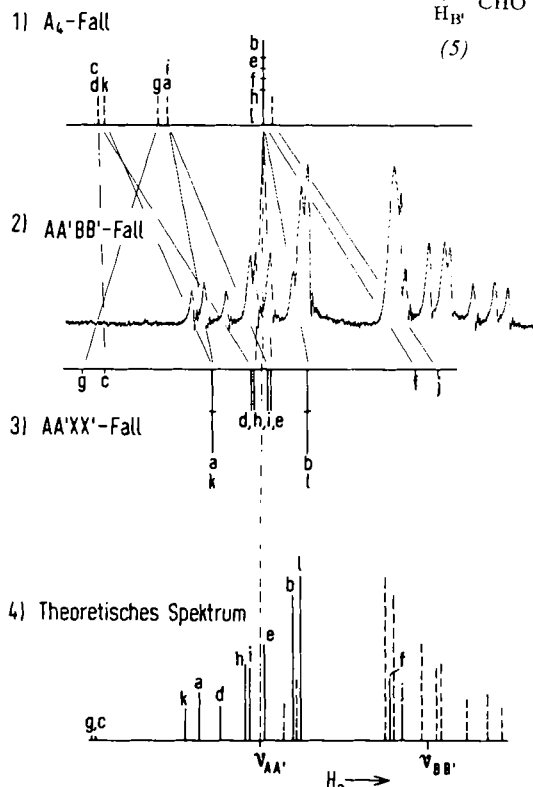
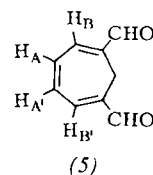
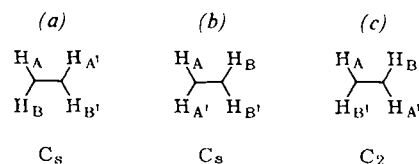


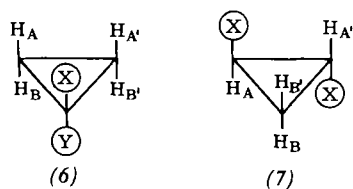
Abb. 4. AA'BB'-System der olefinischen Protonen in Cycloheptatrien-1,6-dialdehyd (5) mit  $A_4$ - und AA'XX'-Grenzfall; Meßfrequenz 100 MHz (nach [21]). Die Zuordnung  $h > i$  erfolgt hier eindeutig erst aufgrund der iterativen Computer-Analyse.

### 3.3. Substituierte Cyclopropane, Cyclobutane und Fünfringe

Je nach Substitution erwarten wir für ein  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -Fragment drei Typen von AA'BB'-Systemen, die sich aufgrund der unterschiedlichen lokalen Symmetrie ( $C_s$  oder  $C_2$ ) in ihren Kopplungsparametern unterscheiden:



Beim dreigliedrigen Ring findet man normalerweise Spektren vom Typ (a) und zusätzlich solche vom Typ (c'). So sind bei 1,1-disubstituierten Cyclopropanen [(6), Typ (a)]<sup>[22]</sup> die *cis*-Kopplungskonstanten von ähnlichem Betrag, so daß die Parameter K und M im Sinne  $|K| \gg |M|$  stark differieren. Wegen des negativen Vorzeichens der geminalen Spin-Spin-Wechselwirkung gilt ferner  $|N| \ll |L|$ . Wie Abbildung 5 für 1,2-Bis(1-cyanoethyl)cyclopropan demonstriert, sind demzufolge die Linien a und b eng benachbart, ebenso die Linien c und d sowie e und f. Die



metrischen Quartett, wie Abbildung 6 zeigt, nur die Linien h und i gemessen werden.

Ein Spektrentyp, der dem Typ des disubstituierten Cyclopropan (6) nahekommt, wird schließlich beim 2-Methyldioxolan (12)<sup>[28]</sup> und beim Äthylensulfid<sup>[29]</sup> beobachtet.

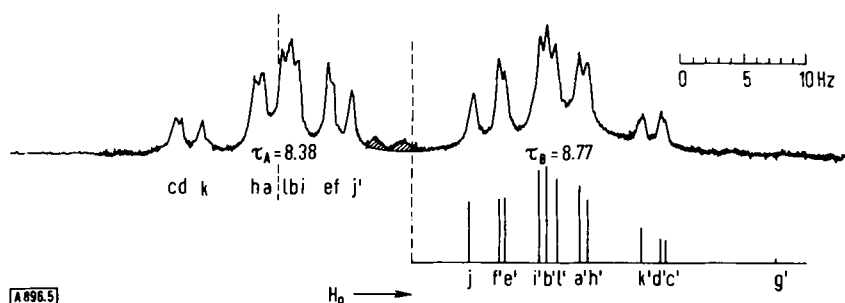
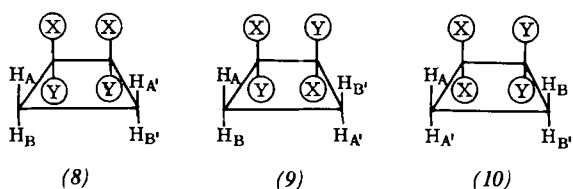


Abb. 5. 60-MHz-AA'BB'-Spektrum der Dreiring-Protonen in 1,2-Bis(1-cyanoethyl)cyclopropan. Die Analyse ergab:  $\delta\nu = 39.1$ ,  $J = -5.0$ ,  $J' = 7.6$ ,  $J_A = 9.6$  und  $J_B = 9.2$  Hz (nach [9]).

äußeren Linien des symmetrischen Quartetts (g,j) lassen sich schwer lokalisieren, da g von geringer Intensität und j über das Zentrum hinaus verschoben ist.

Für den Typ (c') [(7)] gilt im Gegensatz zum eben besprochenen Fall  $|K| \ll |M|$  und  $|N| \gg |L|$ <sup>[23, 24]</sup>, so daß wir einem gänzlich anderen Habitus begegnen. Der Typ (b) schließlich wird für die <sup>13</sup>C-Satelliten-Spektren von 1,1-disubstituierten Cyclopropanen mit X=Y beobachtet. Dort ist  $J_A = J_B$ , d.h.  $M=0$ . Wird zudem K sehr groß, so besteht das Halbspektrum aus fünf Linien im Intensitäts-Verhältnis 2:1:2:1:2, wie es für die <sup>13</sup>C-Satelliten im <sup>19</sup>F-Resonanzspektrum von 1,1-Dichlor-perfluorocyclopropan<sup>[25]</sup> gefunden wird.



Auch beim Vierring bedingt der Substitutionstyp entweder C<sub>s</sub>- oder C<sub>2</sub>-Symmetrie [(8) bzw. (9)]. Die resultierenden Spektrentypen sind jedoch nicht wesentlich verschieden und ähneln dem Spektrum von (6)<sup>[26]</sup>. Für die Parameter N und L erhält man im Fall (8):  $^2J \pm ^3J_{trans}$  und im Fall (9):  $^2J \pm ^3J_{cis}$ , für K und M  $^3J_{cis} \pm ^3J_{cis}$  bzw.  $^3J_{trans} \pm ^3J_{trans}$ . Ein weiterer Substitutionstyp mit C<sub>s</sub>-Symmetrie [(10)] führt zu Spektren, wie sie für das Indanon (11)<sup>[27]</sup> ausführlich diskutiert wurden. Hier gilt  $N = ^3J_{cis} + ^3J_{trans}$ ,  $L = ^3J_{cis} - ^3J_{trans}$ ,  $K = ^2J_A + ^2J_B$  und  $M = ^2J_A - ^2J_B$ . Für (11) fand man  $\delta\nu = 33.04$ ,  $K = -37.13$ ,  $L = 5.12$ ,  $M = 1.79$  und  $N = 12.10$  Hz, so daß vom sym-

Hier ist  $J_A \approx J_B$ , so daß  $M \approx 0$  wird. Das AA'BB'-Halbspektrum besteht in der Regel nur noch aus zehn Linien, denn die Linienpaare c, d und e, f können nur unter optimalen Bedingungen aufgelöst werden<sup>[2c]</sup>.

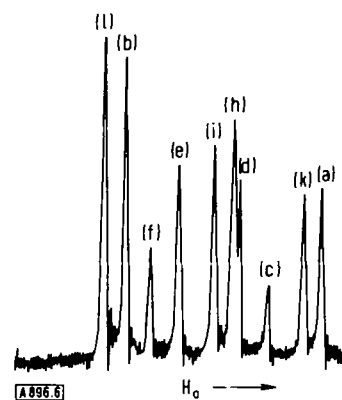
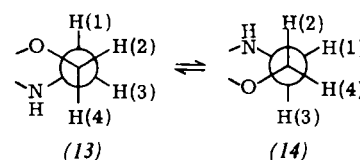
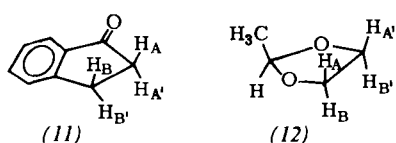


Abb. 6. Halbspektrum (BB'-Teil) der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Gruppierung im Indanon (11); Meßfrequenz 60 MHz (nach [27]).

### 3.4. Größere Ringsysteme

Bei Ringsystemen mit mehr als fünf Gliedern bewirkt die konformative Beweglichkeit, daß die gemessenen Kopplungsparameter zum Teil zeitliche Mittelwerte sind. Betrachten wir dazu das Äthan-Fragment im Morpholin in einer Newman-Projektion, so wird deutlich, daß die schnelle, reversible Ringinversion den Übergang vom ABCD- zum AA'XX'-Spektrentyp zur Folge hat:



Die Protonen H(1) und H(3) bzw. H(2) und H(4) wechseln ihre Positionen, so daß effektiv  $v_1 = v_3 = v_A$  bzw.  $v_2 = v_4 = v_X$  gilt. Für die Kopplungskonstanten erhält man neben den beiden geminalen Wechselwirkungen  $J_{1,3} = J_A$  und  $J_{2,4} = J_X$  im Zeitmittel nur zwei weitere Konstanten, nämlich

$$J = 1/2 [J_{1,4}(13) + J_{1,4}(14)] = 1/2 (J_{trans} + J_{gauche}) \quad (11)$$

$$= 1/2 [J_{2,3}(13) + J_{2,3}(14)] = 1/2 (J_{gauche} + J_{trans})$$

$$J' = 1/2 [J_{1,2}(13) + J_{1,2}(14)] = 1/2 (J'_{gauche} + J''_{gauche}) \quad (12)$$

$$= 1/2 [J_{3,4}(13) + J_{3,4}(14)] = 1/2 (J''_{gauche} + J'_{gauche})$$

Somit sind die Kriterien für ein AA'XX'-System erfüllt. Der Habitus des Spektrums wird hier ebenfalls durch die großen geminalen Kopplungskonstanten bestimmt, die ca. -10 bis -12 Hz betragen. Wie bei (11) ist der Parameter K also sehr groß und der Parameter M als Differenz zweier großer Werte relativ klein. Da  $J > J'$  ist, gilt ferner  $N > L$ . Von den ab-Teilspektren sind daher im Falle des symmetrischen Quartetts lediglich die inneren Linien h und i ohne Schwierigkeiten – eventuell zu einem Singulett entartet – feststellbar, während das antisymmetrische Quartett einem AX-System nahekommen sollte<sup>[30]</sup>; im Falle  $M \approx 0$  entartet es zu einem Dublett. Der Parameter K kann oft nicht bestimmt werden, so daß von den Kopplungskonstanten  $J_A$  und  $J_X$  nur die Differenz (M) zugänglich ist (Abb. 7). Obwohl die gemessenen Kopplungskonstanten J und J' in derartigen Systemen keine direkte Bestimmung der für die Konformation charakteristischen Parameter  $J_{trans}$ ,  $J_{gauche}$ ,  $J'_{gauche}$  und  $J''_{gauche}$  zulassen, erweist sich ihr Verhältnis, der sogenannte R-Wert ( $= J/J'$ ) diesbezüglich als wichtige Informationsquelle<sup>[58]</sup>.

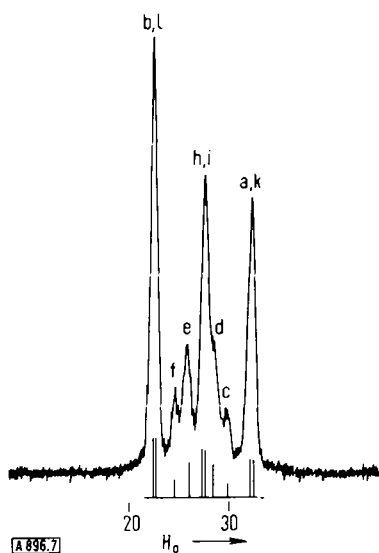
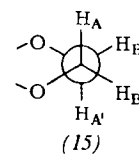


Abb. 7. Halbspektrum (BB'-Teil) der Protonen im Morpholin, Lösung in Benzol, bei 60 MHz. Die Analyse ergab:  $\delta\nu = 54.3$ ,  $N = 9.7$ ,  $L = 3.6$  und  $|M| = 1.5$  Hz (nach [30]). Für die reine Substanz fand man:  $\delta\nu = 81.0$ ,  $J = 6.7$ ,  $J' = 2.8$ ,  $J_A = -12.2$  und  $J_B = -11.1$  Hz [9]. Bei erhöhter Empfindlichkeit läßt sich die Linie j messen [2b].

Bei symmetrischen Systemen, z. B. 1,4-Dioxan, entartet das Spektrum bei schneller Ringinversion zum  $A_4$ -Fall und man muß die Kopplungsparameter anhand der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten, die das gewünschte AA'XX'-System liefern,

ermitteln<sup>[31, 54]</sup>. Der Spektrentyp gleicht demjenigen des Morpholins, lediglich gilt wegen der Symmetrie des Systems ( $C_2$ , Typ (b) der in Abschnitt 3.3 genannten Möglichkeiten)  $M = 0$  und  $J'_{gauche} = J''_{gauche}$ .



Für ein in der Sesselform fixiertes 1,4-Dioxan (15) wäre hingegen ein gänzlich anderer Habitus zu erwarten, denn hier besitzt das  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -Fragment  $C_2$ -Symmetrie (Typ (c)) und es gilt  $J = {}^2J$ ,  $J' = {}^3J''_{gauche}$  ( $J_{ae}$ ),  $J_A = {}^3J_{trans}$  ( $J_{aa}$ ) und  $J_B = {}^3J_{gauche}$  ( $J_{ee}$ ). Ein solches Spektrum wurde bei -103°C für das Äthan-Fragment im  $[D_8]$ -Cyclohexan beobachtet<sup>[32]</sup> (Abb. 8). Bemerkenswert ist dabei, daß wegen des negativen N-Wertes die Übergänge a und k näher am Zentrum liegen als b und l.

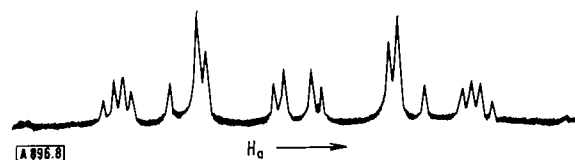
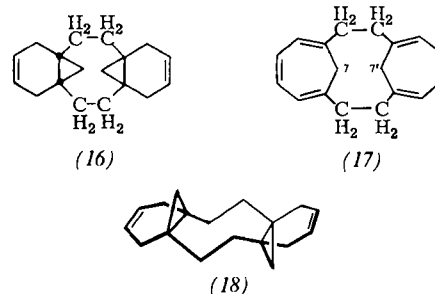


Abb. 8. AA'BB'-System des Äthan-Fragments im  $[D_8]$ -Cyclohexan bei -103°C unter Entkopplung der Deuteronen. Die Analyse ergab:  $\delta\nu = 28.76$ ,  $J = -13.05$ ,  $J' = 3.65$ ,  $J_A = 13.12$  und  $J_B = 2.96$  Hz (nach [32]).

Die Verknüpfung zwischen dem Spektrentyp eines Äthan-Fragmentes und dem dynamischen Verhalten des betreffenden Moleküls wird eindrücklich am Verbindungs-paar (16) und (17) demonstriert<sup>[33]</sup>. Bei (16) beobachtet man ein AA'BB'-System, dessen Analyse folgende Daten liefert:  $J = {}^2J = -14.53$ ,  $J' = {}^3J''_{gauche} = 2.21$ ,  $J_A = {}^3J_{trans} = 10.61$  und  $J_B = {}^3J_{gauche} = 5.58$  Hz.

Der zentrale Achtring liegt danach in einer starren Sesselkonformation (18) vor. (17) zeigt dagegen bei Raumtemperatur für die Äthano-Brücken zwischen den Cycloheptatrien-Fragmenten ein  $A_4$ -System. Für das Molekül muß daher eine schnelle konsekutive Inversion beider Cycloheptatrien-Ringe angenommen werden. Wie aus den Experimenten hervorgeht, ist diese Konformationsumwandlung erst unterhalb -10°C auf der NMR-Zeitskala hinreichend langsam, um die Beobachtung eines AA'BB'-Systems zu ermöglichen<sup>[9]</sup>.



[\*] Dieser dynamische Prozeß ist zusätzlich an den Veränderungen im Spektrum der Methylenprotonen an C(7) und C(7') zu erkennen, das sich vom  $A_2$ - zum AB-Typ ändert.

### 3.5. 1,2-Disubstituierte Äthane

Wie die Newman-Projektionen (19)–(21) zeigen, kommt bei 1,2-disubstituierten Äthanen zu dem bereits beim Morpholin diskutierten Konformations-Gleichgewicht (vgl. (13)⇌(14)) eine dritte Komponente hinzu, nämlich die *trans*-Form (19). Da für diese Konformation wie für das Gleichgewicht (20)⇌(21) auch ein AA'BB'-System zu erwarten ist, bleibt der Spektrentyp erhalten, jedoch lauten die Mittelwerte nunmehr:

$$J = p_t J_{1,4}(19) + (1-p_t)[J_{1,4}(20) + J_{1,4}(21)]/2 \quad (13)$$

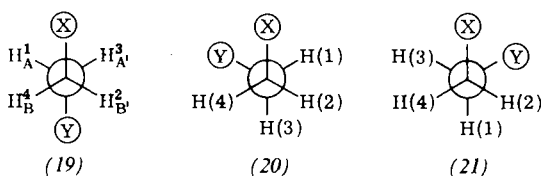
$$J' = p_t J_{1,2}(19) + (1-p_t)[J_{1,2}(20) + J_{1,2}(21)]/2 \quad (14)$$

wobei  $p_t$  der Molenbruch der *trans*-Konformation (19) ist. Weiterhin gilt:

$$J_A = p_t J_{1,3}(19) + (1-p_t)J_{1,3}(20) \quad (15)$$

$$J_B = p_t J_{2,4}(19) + (1-p_t)J_{2,4}(20) \quad (16)$$

Den vier Observablen  $J$ ,  $J'$ ,  $J_A$  und  $J_B$  stehen somit, einschließlich des Molenbruchs  $p_t$ , elf Unbekannte gegenüber, so daß die Analyse des Spektrums keine direkten Aussagen bezüglich der Konformation des betreffenden Äthans zuläßt. Unter der vereinfachenden Annahme, daß für eine bestimmte Verbindung nur zwei verschiedene vicinale Kopplungskonstanten, nämlich  $^3J_{trans}$  und  $^3J_{gauche}$ , existieren, läßt sich aus Gl. (13) und (14) ableiten, daß der Ausdruck  $3/2N + 1/2L$  konstant und vom Konformations-Gleichgewicht unabhängig ist<sup>[34]</sup>. Wegen  $^3J_{trans} > ^3J_{gauche}$  folgt ferner für  $L > 0$   $p_t < 1/3$ . In diesem Fall sind die *gauche*-Konformere (20) und (21) stabiler als das *trans*-Konformere (19).  $L = 0$  und somit ein Spektrum vom  $A_2 B_2$ -Typ (vgl. Abschnitt 3.8) erhält man für  $E_{trans} = E_{gauche}$ , während  $L < 0$   $p_t > 1/3$  und damit  $E_{trans} < E_{gauche}$  bedeutet.



Von den verschiedenen spektralen Parametern kommt bei den 1,2-disubstituierten Äthanen  $K$  als Summe der geminalen Wechselwirkungen der größte Betrag zu. Da  $L$  andererseits klein ist, lassen sich die Linien  $g$  und  $j$  wegen ihrer geringen Intensität nur selten beobachten. Für das antisymmetrische Quartett ( $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ) werden verschiedene Situationen angetroffen. Für  $M \approx 0$  entartet es zu zwei Linien ( $c+d$  und  $e+f$ ), während für  $M \gg L$  nur eine Linie ( $d+e$ ) gefunden wird. Die Linien  $a$ ,  $k$  und  $b$ ,  $l$  sind im allgemeinen gut separiert und intensitätsstark und rahmen wegen  $N \gg L$  die Linien  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  sowie  $h$  und  $i$  ein. Zur Illustration des geschilderten Sachverhalts zeigt Abbildung 9 das Spektrum des 1-Phenyl-2-chloräthans<sup>[35]</sup>. Weitere Beispiele sind ausführlich beschrieben worden.<sup>[35, 36]</sup>

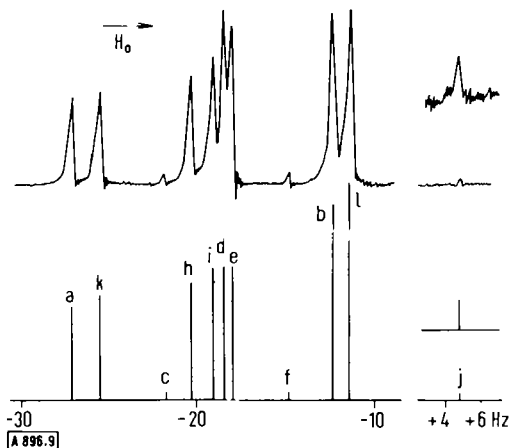


Abb. 9. Halbspektrum (AA'-Teil) der Äthan-Protonen in 1-Phenyl-2-chloräthan; Meßfrequenz 60 MHz. Die Analyse ergab:  $\delta\nu = 36.54$ ,  $J = 8.22$ ,  $J' = 6.45$ ,  $J_A = -10.66$  und  $J_B = -13.84$  Hz (nach [35]).

### 3.6. Scheinbar einfache Spektren

Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmen, ob alle theoretisch zu erwartenden Übergänge eines Spinsystems im Experiment gemessen werden können. Sind intensitätsarme oder eng benachbarte Linien vorhanden, so beobachtet man oft Spektren, deren Habitus aufgrund der scheinbaren Linienarmut einen einfacheren Spektrentyp vortäuscht. Die Analyse solcher „scheinbar einfacher“ Spektren kann dann fehlerhaft werden.

Gut bekannt ist das scheinbar einfache AA'XX'-System der Protonen in Furan<sup>[13]</sup>, dessen Halbspektrum zum Triplet entartet ist. Wegen  $L \ll K$  nähert sich hier das symmetrische ab-Teilspektrum dem  $a_2$ -Typ. Die Linien des antisymmetrischen Quartetts fallen einerseits ( $d$ ,  $e$ ) mit  $h$ ,  $i$ , andererseits ( $c$ ,  $f$ ) mit  $a$ ,  $k$  und  $b$ ,  $l$  zusammen. Ein Triplet beobachtet man auch für die  $^{19}\text{F}$ -Resonanz des *trans*-1,2-Dichlorperfluorocyclopropan<sup>[25]</sup>, wo  $K$  und  $M$  sehr viel größer als  $L$  sind. In beiden Fällen liegt also kein  $A_2 X_2$ -System vor, und die durch den Habitus des Spektrums nahegelegte Folgerung  $J = J'$  ist falsch.

Überträgt man die im AB-Fall für scheinbar einfache Spektren, d. h. hier  $A_2$ -ähnliche Systeme mit  $\delta\nu \ll J$ , abgeleiteten Regeln auf die ab-Teilspektren des AA'XX'-Falles, so gilt für scheinbar einfache AA'XX'-Spektren<sup>[6, 37]</sup>

$$\Delta > L^2/2M \quad \text{bzw.} \quad > L^2/2K$$

$$i > L^2/2M^2 \quad \text{bzw.} \quad > L^2/2K^2$$

wobei  $\Delta$  (die Halbwertsbreite der Einzellinie) das Auflösungsvermögen und  $i$  (die kleinste, noch meßbare Linienintensität) die Empfindlichkeit des Spektrometers charakterisieren. Die experimentellen Hilfsmittel richten sich daher auf eine Verbesserung dieser Geräte-Eigenschaften. Neben den bisher zum Nachweis intensitätsschwacher Linien verwendeten CAT-Speichergeräten steht neuerdings in der Fourier-Transform-Spektroskopie<sup>[38, 39]</sup> eine vielversprechende Methode zu Verfügung, die auch eine Verbesserung der Auflösung ermöglicht<sup>[40]</sup>.

Einem anderen Fall eines scheinbar einfachen Vierspin-Systems begegnen wir beim AA'XX'-Spektrum der olefinischen Protonen des 4,5-Benzotropins (22)<sup>[21]</sup>. Hier ist die Kopplung  $J_A$  sehr klein, so daß innerhalb der Meßgenauigkeit  $K=M$  gilt. Als Folge davon sind die beiden ab-Teilspektren entartet und es werden nur sechs Linien im Halbspektrum beobachtet, das damit dem X-Teil eines ABX-Systems ähnlich wird. Die Analyse ergibt, daß  $|L| > |N|$  ist, so daß für  $J'$  ein negatives Vorzeichen resultiert. Der Grenzwert für  $J_A$  läßt sich aus der Linienbreite der beobachteten Signale abschätzen (Abb. 10). Auch bei einer Reihe von Carbonylmetall-Komplexen mit cyclischen Dien-Liganden wie (23) beobachtet man derartige scheinbar einfache Sechslinien-Halbspektren<sup>[18, 41]</sup>.

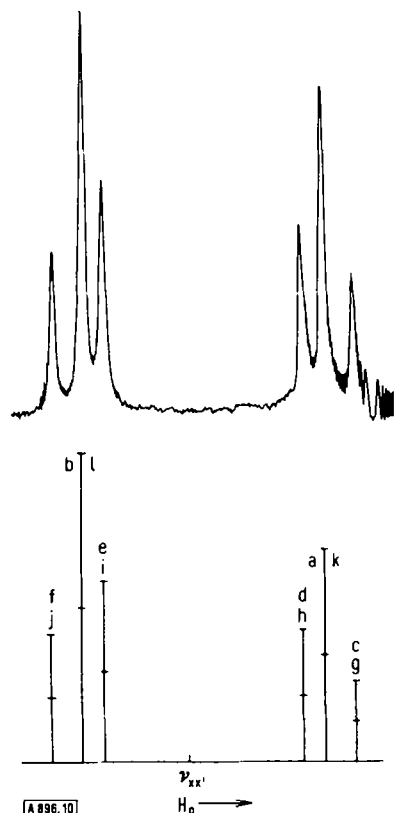
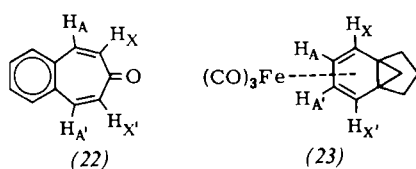


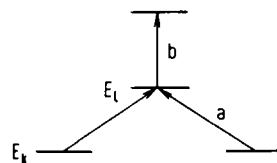
Abb. 10. 100-MHz-Halbspektrum (XX'-Teil) der Siebenring-Protonen in 4,5-Benzotropin (22) unter Entkopplung der aromatischen Protonen. Die Analyse ergab:  $\delta\nu = 66.90$ ,  $J = 12.64$ ,  $J' = -0.11$ ,  $J_A \leq 0.2$  und  $J_X \approx 2.7$  Hz (nach [21]).

Schließlich kann im AA'XX'-System für  $K \approx M$  und  $L < K$ ,  $M$  eine Überlagerung der inneren Quartett-Linien d, h und e, i eintreten. Das experimentelle Halbspektrum besteht dann aus acht Übergängen<sup>[42]</sup>. Die olefinischen Protonen in Norbornen (Tabelle 1) und ähnlichen ungesättigten Bicyclen können zu solchen Spektren Anlaß geben, da hier  $J_X \ll J_A$  gilt.

### 3.7. Experimentelle Hilfsmittel bei der Linienzuordnung

Die Linienzuordnung für die direkte Analyse von AA'XX'- oder AA'BB'-Systemen kann in vielen Fällen durch Spin-Tickling-Versuche<sup>[43, 44]</sup> oder die Beobachtung von Doppelquantenübergängen<sup>[9, 15]</sup> experimentell überprüft werden. Oft macht diese Zusatzinformation eine gesicherte Linienaufteilung erst möglich.

Beim Spin-Tickling-Experiment wird bekanntlich durch selektive Doppelresonanz ein Übergang  $E_k \rightarrow E_l$  mit einem Zweitfeld der Frequenz  $\nu_2$  bestrahlt, wobei es zu einer Aufspaltung aller derjenigen Linien kommt, die mit dem bestrahlten Übergang einen Eigenwert gemeinsam haben. Die Art der Aufspaltung (scharf oder unscharf) erlaubt dar-



über hinaus noch die Aussage, ob die betreffende Linie mit dem gestörten Übergang regressiv (a) oder progressiv (b) verbunden ist.

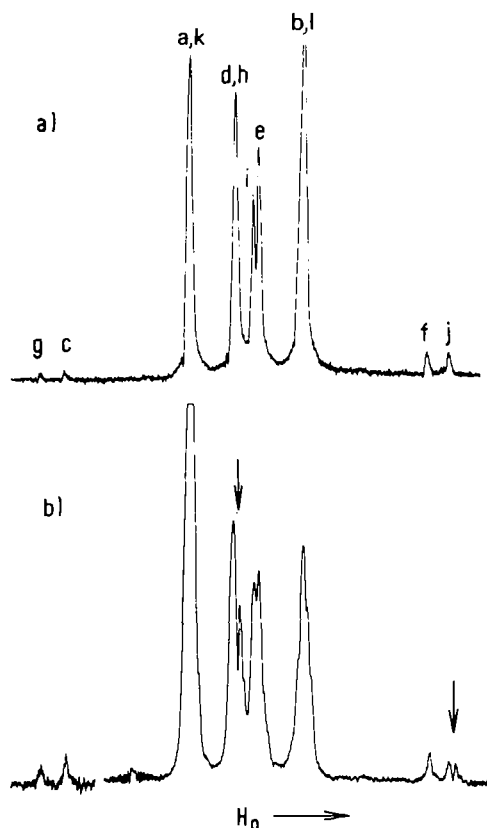
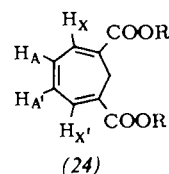


Abb. 11. Spin-Tickling-Experiment im AA'XX'-System der olefinischen Protonen des Cycloheptatrien-1,6-dicarbonsäureesters (24); Meßfrequenz 100 MHz. a) Einfachresonanz-Spektrum (AA'-Teil); b) Doppelresonanz-Spektrum (AA'-Teil) mit  $\nu_2 = a', k'$  (nach [21]). Ergebnis der Analyse:  $J_A = 11.22$ ,  $J_X = 0.82$ ,  $J = 6.08$  und  $J' = 0.67$  Hz.

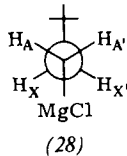
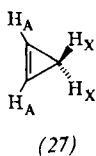
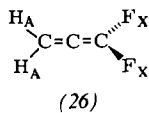
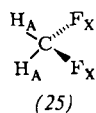
Wie ein Blick auf das Energieniveau-Schema des AA'XX'- bzw. AA'BB'-Systems (Schema 2) zeigt, bieten sich Spin-Tickling-Experimente hier zur Differenzierung zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Übergängen und für die Lokalisierung von Teilspektren an. Auf diese Weise gelingt es auch im AA'XX'-Fall, zwischen den Liniengruppen c, d, e, f und g, h, i, j und damit zwischen den Parametern M und K eindeutig zu unterscheiden. Die relativen Vorzeichen von  $J_A$  und  $J_X$  sind so zugänglich. Abbildung 11 veranschaulicht ein solches Experiment im Fall des Cycloheptatrien-1,6-dicarbonsäureesters (24)<sup>[21]</sup>. Es wurde im XX'-Teil beim Liniengruppe a', k' eingestrahlt. Neben den durch die Änderung der Boltzmann-Verteilung bedingten Kern-Overhauser-Effekten<sup>[44]</sup> für die Liniengruppe a, k und b, l beobachtet man Aufspaltungen einer inneren und einer äußeren Linie der ab-Teilspektren. Die Linien des symmetrischen Quartetts rahmen danach die des antisymmetrischen Quartetts ein. Somit gilt  $K > M$ , d.h.  $J_A$  und  $J_X$  haben gleiches, in diesem Fall positives Vorzeichen.

Oft kann bereits der erwähnte Kern-Overhauser-Effekt mit seinen charakteristischen Intensitäts-Änderungen die Linienzuordnung sichern<sup>[45]</sup>. Doppel- und Mehrquanten-Übergänge können bei sehr hoher Amplitude des Beobachtungsfeldes  $H_1$ , d.h. unter Sättigungsbedingungen für die Einquanten-Übergänge, gefunden werden. Sie erscheinen im Zentrum der ab-Teilspektren und bei  $(\nu_A + \nu_B)/2$ <sup>[9, 15]</sup>. Bei AA'BB'-Spektren, deren Habitus von der Verschiebungsdifferenz  $\delta\nu(AB)$  beeinflusst wird, kann ferner die Aufnahme des Spektrums bei veränderter Feldstärke  $H_0$  wertvoll sein. Mögliche Linienüberlagerungen können dann erkannt werden.

### 3.8. Magnetische Äquivalenz

Die Bedingung für die magnetische Äquivalenz der A- sowie der X- bzw. B-Kerne im AA'XX'- bzw. AA'BB'-System ist  $J = J'$  und damit  $L = 0$ ; man erhält dann  $A_2X_2$ - bzw.  $A_2B_2$ -Spinsysteme.

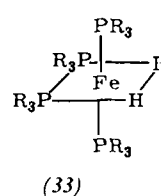
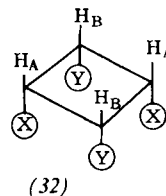
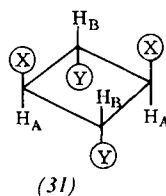
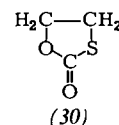
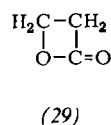
$A_2X_2$ -Systeme, deren Halbspektrum aus einem 1:2:1-Triplett besteht, erwartet man aufgrund der Symmetrie bei Difluormethan (25)<sup>[46]</sup>, 1,1-Difluorallen (26) und Cyclopropen (27)<sup>[47]</sup>. Ein Übergang AA'XX'  $\rightarrow$   $A_2X_2$



wird bei 3,3-Dimethyl-butylmagnesiumchlorid (28) beobachtet<sup>[48]</sup>. Hier führt die schnelle Inversion des Carbanion-Kohlenstoffs bei 32°C zur magnetischen Äquivalenz.

Bei der Berechnung der temperaturabhängigen Linienform erwies sich die Teilspektren-Analyse ebenfalls als wertvoll. Die experimentellen Spektren konnten unter der Voraussetzung, daß der Parameter N konstant und somit die Liniengruppe a, k und b, l vom dynamischen Prozeß unberührt bleiben, dadurch simuliert werden, daß man für das symmetrische und antisymmetrische Quartett den einfacheren Prozeß  $ab \rightarrow a_2$  zugrundelegte.

Das theoretische  $A_2B_2$ -System besteht im Halbspektrum aus sieben Linien und ist bezüglich Linienfrequenzen und -intensitäten nur vom Verhältnis  $J/\delta\nu$  abhängig<sup>[2]</sup>. Interessanterweise scheint bisher kein Molekül zu existieren, bei dem dieser Spektrentyp für Protonen verwirklicht ist. Frühere Beispiele, wie das Propiolacton (29) oder das



Äthylen-monothiocarbonat (30), erwiesen sich als scheinbar einfache AA'BB'-Systeme<sup>[49, 50]</sup>. Einwandfreie  $A_2B_2$ -Spektren wären aufgrund der Molekülsymmetrie ( $C_{2v}$ ) für Cyclobutane vom Typ (31) oder (32) zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Substituenten keine zu große Verschiebungsdifferenz induzieren, da sonst ein  $A_2X_2$ -Spektrum resultierte. Für das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Komplexes (33) bedingt die Molekülsymmetrie ebenfalls ein  $A_2B_2$ -Spektrum, das unter Entkopplung der Protonen auch beobachtet wird<sup>[51]</sup>.

Die im vorliegenden Beitrag zitierten eigenen Untersuchungen entstanden in Zusammenarbeit mit den Herren Dr. W.-E. Bleck, Dr. D. Cremer, Dr. M. Görlitz, Dr. H.-H. Hinrichs, Dr. H. Klose und Dr. R. Wenzl, denen ich auch an dieser Stelle für ihre begeisterte Mitarbeit danken möchte. Die Unterstützung unserer Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und das Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen wird dankbar anerkannt.

## 4. Anhang

### Äthylen und das $A_2$ -System

Die HMO-Behandlung des  $\pi$ -Systems in Äthylen beginnt mit der Näherungsfunktion

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (\text{A1})$$

als Linearkombination der orthonormierten  $2p_z$ -Kohlenstoff-Atomorbitale  $\phi_1$  und  $\phi_2$ . Nach einem Postulat der

Quantenmechanik können wir in einem solchen Fall für die Energie des Systems den Ausdruck

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{A } 2)$$

schreiben, in dem  $\mathcal{H}$  der zunächst nicht näher bestimmte Hamilton-Operator ist und für die Integrale die Dirac-Schreibweise gewählt wurde. Die Variations-Rechnung<sup>[3, 52]</sup> liefert dann mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \mathcal{H} | \phi_1 \rangle &\equiv H_{11} && \text{Coulomb-Integral} \\ \langle \phi_2 | \mathcal{H} | \phi_2 \rangle &\equiv H_{22} \\ \langle \phi_1 | \mathcal{H} | \phi_2 \rangle &\equiv H_{12} && \text{Resonanz-Integral} \\ \langle \phi_2 | \mathcal{H} | \phi_1 \rangle &\equiv H_{21} \end{aligned}$$

und der wichtigen Näherung  $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = 0$ , d. h. der Vernachlässigung des Überlappungs-Integrals, die Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A } 3)$$

deren Lösung unter Berücksichtigung der Identität  $H_{12} = H_{21}$  zu den Eigenwerten  $E_1$  und  $E_2$  des  $\pi$ -Systems führt.

Für die Beschreibung eines Spinsystems<sup>[53]</sup> aus zwei Kernen (1) und (2) der Spinquantenzahl  $I = 1/2$  benutzen wir als Basisfunktionen die Produkte  $\varphi$  der orthonormierten Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$ , die durch ihren Totalspin  $m_T$ , die Summe der Magnetquantenzahlen  $m(i)$  der einzelnen Kerne  $i$ , gekennzeichnet sind<sup>[54]</sup>:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) & m_T &= +1 \\ \varphi_2 &= \alpha(1)\beta(2) \\ \varphi_3 &= \beta(1)\alpha(2) \\ \varphi_4 &= \beta(1)\beta(2) & m_T &= -1 \end{aligned}$$

Handelt es sich um ein  $A_2$ -System, so besitzen beide Kerne die gleiche Larmor-Frequenz  $\nu_A$  und sind damit nicht unterscheidbar. Die Zustände zum Totalspin  $m_T = 0$  können so für den Fall, daß zwischen den Kernen eine Wechselwirkung besteht, weder durch die Produktfunktion  $\varphi_2$  noch durch  $\varphi_3$ , die beide – im Gegensatz zu  $\varphi_1$  und  $\varphi_4$  – die Möglichkeit zur Differenzierung voraussetzen, befriedigend charakterisiert werden. Stattdessen wählen wir die Linearkombination

$$\psi = c_2 \varphi_2 + c_3 \varphi_3 \quad (\text{A } 4)$$

die den Sachverhalt, daß beide Zustände miteinander „mischen“, zum Ausdruck bringt. Mit Beziehung (A 2) ergibt die Variations-Rechnung dann die Determinante

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A } 5)$$

in der sinngemäß

$$\begin{aligned} \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle &\equiv H_{22} \\ \langle \varphi_3 | \mathcal{H} | \varphi_3 \rangle &\equiv H_{33} \\ \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | \varphi_3 \rangle &\equiv H_{23} \\ \langle \varphi_3 | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle &\equiv H_{32} \end{aligned}$$

gesetzt wurde. Die Lösungen der Determinante (A 5) sind, bei Berücksichtigung der Identität  $H_{23} = H_{32}$ , die Eigenwerte  $E_2$  und  $E_3$  des  $A_2$ -Systems. Bemerkenswert ist an dieser Stelle, daß die Vernachlässigung der Integrale  $\langle \varphi_2 | \varphi_3 \rangle$  und  $\langle \varphi_3 | \varphi_2 \rangle$  im Gegensatz zur Vernachlässigung der Überlappungs-Integrale beim Hückel-Modell hier unproblematisch ist, da die Spinfunktionen sich naturgemäß nicht überlappen, denn eine „Bindung“ besteht zwischen den Kernmomenten nicht.

Definierte Ergebnisse erhält man nun sowohl für die Eigenwerte  $E_1$  und  $E_2$  des  $\pi$ -Systems in Äthylen als auch für die Energien  $E_2$  und  $E_3$  des  $A_2$ -Systems erst, wenn für die Integrale  $H_{11}, H_{12}, \dots$  usw. konkrete Werte eingesetzt werden. Das HMO-Modell umgeht die Schwierigkeit, diese Integrale zu berechnen, durch eine Parametrisierung: Die Diagonalelemente  $H_{kk}$  der Hückel-Determinante werden durch das Coulomb-Integral  $\alpha$ , d. h. durch die Energie eines Elektrons in einem isolierten  $2p$ -Atomorbital angenähert. Die Nichtdiagonalelemente  $H_{kl}$  zwischen benachbarten Zentren  $k$  und  $l$  erhalten den justierbaren Wert  $\beta$  des Resonanz-Integrals.

Auch in der Kernresonanz-Spektroskopie werden die entsprechenden Integrale nicht explizit angegeben. Der phänomenologische Hamilton-Operator (in Hz-Einheiten)<sup>[2, 54]</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_i \nu_i I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} I(i) I(j) \quad (\text{A } 6)$$

liefert hier nach der Anwendung auf die Spinfunktionen Ausdrücke, die neben den Resonanzfrequenzen  $\nu_i$  die Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  enthalten. Beide Parameter sind keine absoluten Energiegrößen, denn die Resonanzfrequenzen können auf einen beliebigen Standard bezogen werden und die Kopplungskonstanten sind lediglich Proportionalitätsfaktoren für die Energie der Spin-Spin-Wechselwirkung. Die berechneten Energien sind daher relativ, was für die Zwecke der Spektroskopie, in der lediglich Energiedifferenzen interessieren, jedoch vollkommen ausreicht.

Für die Anwendung des Operators (A 6) auf die Produktfunktionen  $\varphi_2$  und  $\varphi_3$  sind die Rechenregeln für den Kernspin-Operator  $I$  und seine Komponenten  $I_x, I_y$  und  $I_z$  zu berücksichtigen<sup>[55]</sup>, wie sie in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3. Eigenschaften der Kernspin-Operatoren  $I_x, I_y$  und  $I_z$ .

$I_x \alpha = \frac{1}{2} \beta$	$I_y \alpha = -i \frac{1}{2} \beta$	$I_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha$
$I_x \beta = \frac{1}{2} \alpha$	$I_y \beta = i \frac{1}{2} \alpha$	$I_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$

Auf der Grundlage dieser Beziehungen lassen sich die Diagonal- und Nichtdiagonal-Elemente einer Determinante vom Typ (A 5) sehr leicht allgemein angeben<sup>[56]</sup>. Im einzelnen gilt für die Diagonal-Elemente

$$H_{kk} = \sum_i \nu_i m(i) + \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij} \quad (\text{A } 7)$$

mit  $T_{ij} = +1$ , wenn in der betreffenden Basisfunktion  $\varphi_k$  die Kerne  $i$  und  $j$  parallelen Spin haben, und  $T_{ij} = -1$ , wenn in der betreffenden Basisfunktion  $\varphi_k$  die Kerne  $i$  und  $j$  antiparallelen Spin haben.

Die Nichtdiagonal-Elemente ergeben sich nach

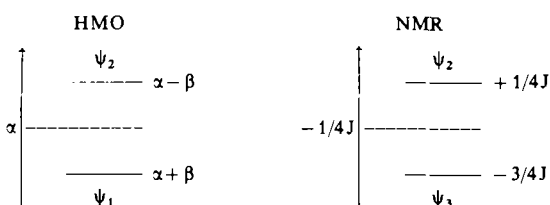
$$H_{ki} = \frac{1}{2} J_{ij} U_{ij} \quad \text{für } i \neq j \quad (\text{A } 8)$$

mit  $U=1$ , wenn sich  $\phi_k$  und  $\phi_i$  nur durch Vertauschen der Spinfunktionen des Kernpaares  $i, j$  unterscheiden (z. B.  $\alpha\beta\alpha\beta$  und  $\alpha\beta\beta\alpha$ ), und  $U=0$  in allen anderen Fällen (z. B.  $\alpha\beta\alpha\beta$  und  $\beta\alpha\beta\alpha$ ).

Die Determinanten (A 3) und (A 5) erhalten nach dieser Betrachtung folgendes Aussehen:

$$\begin{array}{c} \text{Hückel-Determinante} \\ \left| \begin{array}{cc} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{array} \right| = 0 \quad (\text{A } 9) \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NMR-Determinante} \\ \left| \begin{array}{cc} -1/4J - E & 1/2J \\ 1/2J & -1/4J - E \end{array} \right| = 0 \quad (\text{A } 10) \end{array}$$

Ihre Lösung führt zu Eigenwert-Schemata, in denen die Eigenzustände relativ zur Energie  $\alpha$  bzw.  $-1/4J$  um den Betrag  $\beta$  bzw.  $1/2J$  stabilisiert und destabilisiert sind:



Für die Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  bzw.  $c'_2$  und  $c'_3$  der Linearkombinationen (A 1) und (A 4), die nun noch berechnet werden müssen, ergeben die Determinanten (A 9) und (A 10) im Rahmen der Variations-Rechnung folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{array}{cc} \text{HMO} & \text{NMR} \\ c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 & c'_2(-1/4J - E) + c'_3 1/2J = 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0 & c'_2 1/2J + c'_3(-1/4J - E) = 0 \end{array}$$

Durch Einsetzen der Eigenwerte und unter Zuhilfenahme der Beziehung  $\sum_i c_i^2 = 1$ , die eine Folge der Orthogonalität der Basisfunktionen  $\phi_k$  bzw.  $\phi_k$  ist, erhält man für den stabileren Zustand  $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$  bzw.  $c'_2 = -c'_3 = 1/\sqrt{2}$  und für den Zustand höherer Energie  $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$  bzw.  $c'_2 = c'_3 = 1/\sqrt{2}$ . Die korrekten Eigenfunktionen lauten somit:

$$\begin{array}{cc} \text{HMO} & \text{NMR} \\ \psi_1 = 1/\sqrt{2}(\phi_1 + \phi_2) & \psi_3 = 1/\sqrt{2}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (\text{A } 13) \\ \psi_2 = 1/\sqrt{2}(\phi_1 - \phi_2) & \psi_2 = 1/\sqrt{2}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (\text{A } 14) \end{array}$$

Das Eigenwert-Schema des  $A_2$ -Systems wird erst komplett, wenn wir auch die Wellenfunktionen und Eigenwerte der Zustände  $\phi_1$  und  $\phi_4$  hinzunehmen. Hier sind die Produktfunktionen  $\alpha\alpha$  und  $\beta\beta$  bereits Eigenfunktionen des Hamilton-Operators  $\mathcal{H}$  und die Eigenwerte  $E_1$  und  $E_4$  berechnet man direkt mit dem Operator (A 6) nach der Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (\text{A } 15)$$

zu  $v_A + 1/4J$  und  $-v_A + 1/4J$ . Außerdem interessieren neben den Übergangsenergien, die sich aus den Differenzen

der Eigenwerte ergeben, in der Kernresonanz-Spektroskopie auch die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten oder Intensitäten  $I$  der einzelnen Linien. Man erhält sie nach<sup>[2, 54]</sup>

$$I = \langle \psi_k | \sum_i I_{\alpha(i)} | \psi_l \rangle^2 \quad (\text{A } 16)$$

als Quadrat des Übergangsmomentes  $M$ . Das vollständige Ergebnis für das  $A_2$ -System ist:

Eigenwerte	Eigenfunktionen	Übergänge	Energien	Intensitäten
(1) $v_A + 1/4J$	$s_{+1} \quad \alpha\alpha$	(2) $\rightarrow$ (1) $v_A$	$v_A$	1
(2) $+1/4J$	$s_0 \quad 1/\sqrt{2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	(3) $\rightarrow$ (1) $v_A + J$	$v_A + J$	0
(3) $-3/4J$	$a_0 \quad 1/\sqrt{2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	(4) $\rightarrow$ (2) $v_A$	$v_A$	1
(4) $-v_A + 1/4J$	$s_{-1} \quad \beta\beta$	(4) $\rightarrow$ (3) $v_A - J$	$v_A - J$	0

Danach sind Übergänge, an denen der Eigenzustand (3) beteiligt ist, verboten. Dieses Resultat kann bereits aus dem Symmetrie-Verhalten der Wellenfunktionen  $\psi_2$  und  $\psi_3$  abgeleitet werden:  $\psi_3$  ist als einzige Eigenfunktion bezüglich einer Vertauschung beider Kerne antisymmetrisch. Übergänge zwischen Eigenzuständen verschiedener Symmetrie sind aber verboten<sup>[2, 54]</sup>. Das Spektrum des  $A_2$ -Systems besteht somit aus einer einzigen Linie bei  $v_A$ , d. h., die Kopplung zwischen magnetisch äquivalenten Kernen tritt im Spektrum nicht auf.

Diese knappe Gegenüberstellung der mathematischen Operationen, die in der HMO-Theorie und bei der Berechnung von NMR-Spektren angewandt werden, macht deutlich, daß der HMO-Formalismus ohne wesentliche Änderungen dazu benutzt werden kann, die Eigenwerte und Eigenfunktionen für Kerne vom Spin 1/2 zu berechnen. Diese Gemeinsamkeit ist letztlich nicht überraschend, handelt es sich doch in beiden Fällen um ein Eigenwert-Problem<sup>[57]</sup>. Für magnetisch äquivalente Kerne, wie sie etwa in einer Methylgruppe vorliegen, ist die Analogie sogar noch soweit gewahrt, daß man hier, ähnlich wie beim  $A_2$ -System, direkt die Ergebnisse für das entsprechende  $\pi$ -System, nämlich das Cyclopropenyl-Ion, übernehmen kann. Für eine  $A_4$ -Gruppe muß wegen der verschiedenen Form des Hamilton-Operators bereits differenziert werden: Während im Cyclobutadien  $\beta_{1,3} = \beta_{2,4} = 0$  gilt, muß für die Kernresonanz auch eine Kopplung über vier

$$\begin{array}{cc} 1 & 4 \\ \square & \square \\ 2 & 3 \end{array} \quad \begin{array}{cc} \text{H}(1) & \text{H}(4) \\ \square & \square \\ \text{H}(2) & \text{H}(3) \end{array}$$

Bindungen ( $J_{1,3}, J_{2,4}$ ) in Rechnung gestellt werden. Hier sind also alle Nichtdiagonal-Elemente  $H_{ki}$  der Säkular-determinante von Null verschieden und untereinander nicht notwendigerweise gleich. Schließlich führen Unterschiede in den Resonanzfrequenzen dazu, daß auch die Diagonal-Elemente  $H_{kk}$  verschiedene Beträge annehmen. Es bereitet jedoch keine Schwierigkeiten, eine solche Rechnung mit Hilfe eines HMO-Programms zu simulieren – ein Unternehmen, das zweifellos nur didaktischen Wert besitzt.

Eingegangen am 8. März, in veränderter Form am 1. Juni 1971 [A 896]

[1] B. Dischler, Angew. Chem. 78, 653 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 623 (1966).

[2] a) P. L. Corio: Structure of High-Resolution NMR-Spectra. Academic Press, New York 1966, S. 143; b) R. J. Abraham: Analysis of

- High-Resolution NMR-Spectra. Elsevier, Amsterdam 1971; c) R. A. Hoffman, S. Forsén u. B. Gestblom: Analysis of NMR-Spectra, in P. Diehl, E. Fluck u. R. Kosfeld: NMR-Basic Principles and Progress. Springer-Verlag, Heidelberg 1971.
- [3] E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1–3. Verlag Chemie, Weinheim 1968–1970.
- [4] Vgl. [3], Bd. 1, S. 72.
- [5] Vgl. [3], Bd. 1, S. 105.
- [6] P. Diehl, R. K. Harris u. R. G. Jones: Subspectral Analysis, in J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 3. Pergamon Press, Oxford 1967.
- [7] B. Dischler u. W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 318 (1961).
- [8] B. Dischler u. G. Englert, Z. Naturforsch. 16a, 1180 (1961).
- [9] B. Dischler, Z. Naturforsch. 20a, 888 (1965).
- [10] B. D. Nageswara-Rao u. P. Venkateswarlu, Proc. Indian Acad. Sci. 54 A, 1 (1961).
- [11] T. K. Lim, A. Taurins u. M. A. Whitehead, Can. J. Chem. 44, 1211 (1966).
- [12] D. Canet u. P. Granger, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 65, 1606 (1968).
- [13] D. M. Grant, R. C. Hirst u. H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 38, 470 (1963).
- [14] R. E. Mayo u. J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta 23 A, 55 (1967).
- [15] E. W. Garbisch, Jr., J. Chem. Educ. 45, 480 (1968).
- [16] W. Regel u. W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 52, 1354 (1969).
- [17] W. Brügel, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 66, 159 (1962).
- [18] R. Wenzl, Dissertation, Universität Köln 1969.
- [19] R. J. Abraham u. H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 37, 2095 (1959).
- [20] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967).
- [21] M. Görlitz, Dissertation, Universität Köln 1969.
- [22] H. M. Hutton u. T. Schaefer, Can. J. Chem. 41, 2429 (1963).
- [23] T. Sono, T. Morikawa, A. Oku u. R. Oda, Tetrahedron Lett. 1964, 791.
- [24] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).
- [25] L. Cavalli, Org. Magn. Res. 2, 233 (1970).
- [26] E. Lustig u. R. M. Moriarty, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3252 (1965); E. Lustig, E. P. Ragelis, N. Duy u. J. A. Ferretti, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3953 (1967).
- [27] S. Forsén, B. Gestblom, R. A. Hoffman u. S. Rodmar, J. Mol. Spectrosc. 21, 372 (1966).
- [28] R. J. Abraham, J. Chem. Soc. 1965, 256.
- [29] J. G. Pritchard u. P. C. Lauterbur, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2105 (1961).
- [30] W. B. Smith u. B. A. Shoulders, J. Phys. Chem. 69, 579 (1965).
- [31] N. Sheppard u. J. J. Turner, Proc. Roy. Soc. London A 252, 506 (1959).
- [32] E. W. Garbisch, Jr. u. M. G. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6543 (1968).
- [33] H. Günther, H. Klose, D. Cremer, F. Dürrholz u. E. Vogel, unveröffentlicht.
- [34] R. J. Abraham u. K. G. R. Pachler, Mol. Phys. 7, 165 (1963).
- [35] R. C. Hirst u. D. M. Grant, J. Chem. Phys. 40, 1909 (1964).
- [36] R. J. Abraham, L. Cavalli u. K. G. R. Pachler, Mol. Phys. 11, 471 (1966); W. C. Lin, J. Chem. Phys. 52, 2805 (1970).
- [37] R. J. Abraham u. H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 39, 216 (1961).
- [38] R. R. Ernst u. W. A. Anderson, Rev. Sci. Instrum. 37, 93 (1966).
- [39] W. Bremser, H. D. W. Hill u. R. Freeman, Meßtechnik 79, 14 (1971); vgl. auch E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971).
- [40] R. Freeman u. H. D. W. Hill, J. Chem. Phys. 54, 301 (1971).
- [41] W.-E. Bleck, Dissertation, Universität Köln 1969.
- [42] H. Günther, R. Wenzl u. W. Grimme, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3808 (1969).
- [43] R. Freeman u. W. A. Anderson, J. Chem. Phys. 37, 2053 (1963).
- [44] R. A. Hoffman u. S. Forsén in J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1. Pergamon Press, Oxford 1966; vgl. auch W. v. Philipsborn, Angew. Chem. 83, 470 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 472 (1971).
- [45] K. Kuhlmann u. J. D. Baldeschwieler, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1012 (1963).
- [46] Vgl. [53a], S. 92.
- [47] J. B. Lambert, A. P. Jovanovich u. W. L. Oliver, Jr., J. Phys. Chem. 74, 2221 (1970).
- [48] G. M. Whitesides, M. Witanowsky u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2854 (1965).
- [49] R. J. Abraham, J. Chem. Soc. 1968, 173.
- [50] Vgl. [2a], S. 241.
- [51] P. Meakin, E. L. Muetterties, F. N. Tebbe u. J. P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4701 (1971).
- [52] C. A. Coulson: Valence. Oxford University Press 1961, S. 57.
- [53] Ausgezeichnete Einführungen in die Quantenmechanik der Analyse hochaufgelöster NMR-Spektren finden sich bei: a) E. D. Becker: High-Resolution NMR. Academic Press, New York 1969, Kap. 7; b) E. O. Bishop in F. Mooney: Annual Review of NMR Spectroscopy. Academic Press, London 1968; c) E. W. Garbisch, Jr., J. Chem. Educ. 45, 311 (1968).
- [54] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill, New York 1959, S. 103 ff.
- [55] W. Pauli, Z. Physik 43, 601 (1927).
- [56] H. M. McConnell, A. D. McLean u. C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 23, 1152 (1955).
- [57] R. Zurmühl: Matrizen. Springer-Verlag, Berlin 1964, Kap. 4.
- [58] J. B. Lambert, Accounts Chem. Res. 4, 87 (1971).