

nenverteilung wie in der Grenzstruktur **9'** unter Mitwirkung eines freien Elektronenpaares die thermische Umwandlung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in ein *cis,cis*-1,3-Butadien-Strukturelement ermöglicht.

Eingegangen am 25. Januar 1982 [Z 112]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1016–1020

- [1] a) Übersicht: E. Heilbronner in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York 1959, S. 246; b) neuere Beispiele: V. B. Mochalin, Yu. N. Porshnev, *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 530.
- [2] a) J. Becker, C. Wentrup, E. Katz, K.-P. Zeller, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5110; b) L. T. Scott, M. A. Kirms, *ibid.* 103 (1981) 5875.
- [3] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2931.
- [4] a) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2932; b) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1977) 1788; c) Zusammenfassung: M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529.

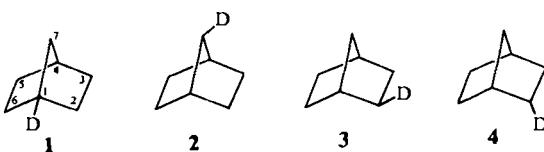
Karplus-Kurve für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Kohlenwasserstoffen**

Von Rafet Aydin, Jean-Pierre Loux und
Harald Günther*

Von den NMR-Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind insbesondere die zwischen vicinalen Kernen aufgrund der von Karplus postulierten und experimentell gefundenen Torsionswinkel-Abhängigkeit für die Konformationsanalyse wichtig. Während die Karplus-Kurve für $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ ^[1] gut untersucht wurde, ist dies für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht der Fall^[2]; insbesondere sind bisher keine Kohlenwasserstoffe studiert worden. Wir haben deshalb die deuterierten Norbornane **1–4** hergestellt und die $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten nach der bekannten Beziehung

$$^nJ(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 6.5144 \cdot ^nJ(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$$

aus den gemessenen $^{13}\text{C}, ^2\text{H}$ -Kopplungskonstanten berechnet^[3]. In Tabelle 1 sind die hier interessierenden $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte zusammen mit den durch Elektronenbeugungsmessungen^[4] bestimmten CCCH-Torsionswin-



[*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. J.-P. Loux, Dr. R. Aydin
Universität-Gesamthochschule, Fachbereich 8, OC II
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ [Hz] in Norbornan; zugehörige CCCH-Torsionswinkel ϕ [$^\circ$] in Klammern.

| C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 |
|-----|-----------|------------|------------|------------|-----------------------------|
| 1 | — | 6.76 (154) | 8.75 (180) | — | — |
| 2 | 2.21 (65) | — | — | 8.54 (172) | — |
| 3 | — | — | 1.06 (120) | — | 8.78 (170) ≈ 0 (85) |
| 4 | — | — | 2.36 (121) | — | 5.28 (20) 7.08 (155) |

keln ϕ aufgeführt. Die Abhängigkeit der $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte von ϕ lässt sich durch die Funktion

$$^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3.81 - 0.90 \cos \phi + 3.83 \cos 2\phi \quad (\text{a})$$

beschreiben, die in Figur 1 graphisch dargestellt ist. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen von Berechnungen für

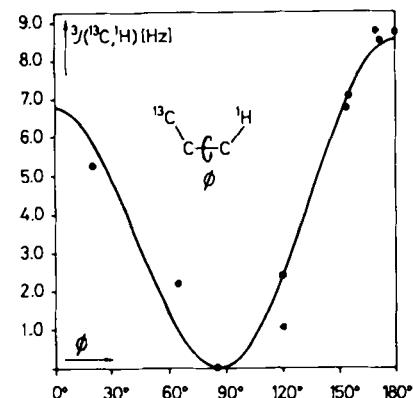


Fig. 1. Torsionswinkel-Abhängigkeit von $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Norbornan; • experimentell, — berechnet nach Gl. (a).

Propan^[5] ist ausgezeichnet. Gl. (a) kann somit unter Beachtung der bekannten Vorbehalte^[1] zur Konformationsanalyse von Kohlenwasserstoffen verwendet werden und als Grundlage zur Untersuchung von Substituenteneffekten auf $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ dienen.

Eingegangen am 11. Februar 1982 [Z 115]

- [1] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870.
- [2] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 14 (1981) 175.
- [3] R. Aydin, H. Günther, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 398.
- [4] A. Yokozeki, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 2356.
- [5] R. Wasyliden, T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 961; M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1.

C_aC_a -Verknüpfung zweier $\{(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2\}$ -Fragmente durch reduktive Dimerisierung eines kationischen Carbinkomplexes^[1]

Von Ernst Otto Fischer*, Dieter Wittmann,
Dieter Himmelreich und Dietmar Neugebauer

Addition von Nucleophilen an das Carbin-Kohlenstoffatom des kationischen Aminocarbin-Komplexes $\{(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2\} \text{BF}_4^-$ **1**^[2] führt zu zahlreichen, auf herkömmlichem Wege meist nicht zugänglichen Aminocar-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich,
Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching