

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 Zeitschrift 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.  
[5] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2931.  
[6] 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.

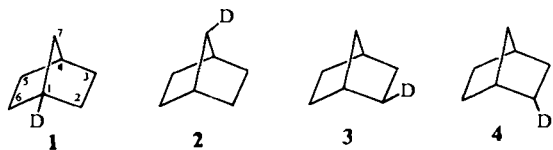
## Karplus-Kurve für $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ in Kohlenwasserstoffen\*\*

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  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ <sup>[1]</sup> gut untersucht wurde, ist dies für  $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  nicht der Fall<sup>[2]</sup>; 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<sup>[3]</sup>. In Tabelle 1 sind die hier interessierenden  $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte zusammen mit den durch Elektronenbeugungsmessungen<sup>[4]</sup> bestimmten CCCH-Torsionswin-



[\*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. J.-P. Loux, Dr. R. Aydin  
Universität-Gesamthochschule, Fachbereich 8, OC II  
Postfach 21 02 09, 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  $\phi$  [°] 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)	$\approx 0$ (85)
4	—	—	2.36 (121)	—	5.28 (20)	7.08 (155)

keln  $\phi$  aufgeführt. Die Abhängigkeit der  $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Werte von  $\phi$  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

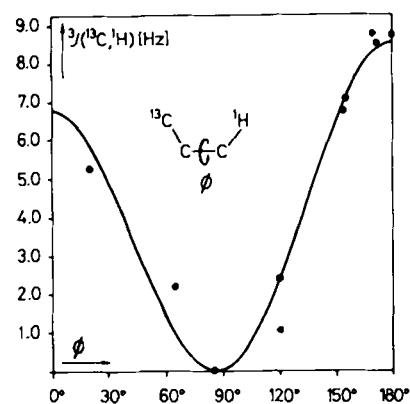


Fig. 1. Torsionswinkel-Abhängigkeit von  $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  in Norbornan; • experimentell, — berechnet nach Gl. (a).

Propan<sup>[5]</sup> ist ausgezeichnet. Gl. (a) kann somit unter Beachtung der bekannten Vorbehalte<sup>[1]</sup> 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. Wasylischen, T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 961; M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1.

## $\text{C}_6\text{C}_6$ -Verknüpfung zweier $\{(\text{CO})_5\text{CrCNET}_2\}$ -Fragmente durch reduktive Dimerisierung eines kationischen Carbinokomplexes<sup>[1]</sup>

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<sup>[2]</sup> führt zu zahlreichen, auf herkömmlichem Wege meist nicht zugänglichen Aminocar-

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