

KONFIGURATIONSANALYSE VON CYCLOBUTANEN DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE

H. WEITKAMP und F. KORTE*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received 27 October 1965)

Zusammenfassung—Von 20 Cyclobutanen wird eine eingehende Analyse gegeben. Die magnetischen Abschirmungsparameter liegen zwischen $\tau = 6.2$ und 8.2 ppm in Abhängigkeit von der Art der Substituenten.

Der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Shiftwerte für die Ringprotonen wurde berechnet.

Die geminalen und vicinalen Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind vergleichbar. Das Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten ist umgekehrt denen der vicinalen Kopplungskonstanten. Theoretischen Untersuchungen entsprechend wird die geminale Kopplungskonstante als negativ angenommen. Der Unterschied zwischen den *cis* und *trans* vicinalen Kopplungskonstanten ist im allgemeinen sehr klein, aber immer wird der Quotient J_{cis}/J_{trans} grösser als 1 gefunden. Die Werte liegen zwischen -11 und -14 Hz für die geminalen Kopplungskonstanten, für die *cis* vicinalen zwischen $+8$ und $+12$ Hz, und für die *trans* vicinalen Kopplungskonstanten zwischen $+8$ und $+10$ Hz.

Abstract—A detailed analysis of 20 cyclobutanes is given. The magnetic shielding parameters are between $\tau = 6.2$ and 8.2 ppm depending on the substituents.

The influences of the substituents on the shift values for the ring protons have been calculated.

The geminal and vicinal spin-spin-coupling constants have the same size. The geminal coupling constant is opposite in sign to the vicinal ones, and from theoretical considerations assumed to be negative. The differences between the *cis*- and *trans*-vicinal coupling constants are often very small, though the ratio J_{cis}/J_{trans} was found always to be larger than 1. The magnitudes are -11 to -14 c/s for the geminal, $+8$ to $+12$ c/s for the *cis*-vicinal, and $+8$ to $+10$ c/s for the *trans*-vicinal coupling constants.

DIE klassischen Methoden zur Synthese von Cyclobutanen¹ wurden in neuerer Zeit durch zwei allgemein anwendbare Methoden erweitert.²⁻⁶ Das letztere Verfahren hat Scharf⁶ durch Einführung cyclischer Derivate der Dihalogenmaleinsäure als allgemein anwendbare Photocycloadditionspartner mit ungesättigten Systemen wesentlich ausgeweitet. Die sterische Konfiguration der aus diesen Reaktionen erhaltenen Verbindungen wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Da in der Literatur nur wenig ¹H-NMR-Daten bekannt sind, führten wir eine vollständige Analyse der Spektren einer grösseren Zahl von Cyclobutanderivaten durch. Die NMR-Befunde sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der chemischen Reaktionen.

* This work is dedicated to the memory of Professor H. Stephen.

¹ E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds* Vol. II; Part A, Seite 46. Elsevier, London (1953).

² Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (Vierte Auflage) Vol. 5/3, Seite 254 ff. Thieme Verlag Stuttgart (1962); J. D. Roberts and C. M. Sharts, *Organic Reactions* Vol. XII; Seite 1. J. Wiley, New York-London (1962).

³ K. C. Brannock *et al.*, *J. Org. Chem.* **29**, 2579 (1960).

⁴ P. E. Eaton, *Tetrahedron Letters* No. 48, 3695 (1964); *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2340, 2454 (1962); E. J. Correy, J. D. Bass, R. Lemanieu and R. B. Mitra, *Ibid.* **86**, 5570 (1964).

⁵ G. O. Schenck and R. Steinmetz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **71**, 781-800 (1962).

⁶ H. D. Scharf und F. Korte, *Chem. Ber.* **98**, 764 (1965); *Angew. Chem.* **77**, 452 (1965); *Chem. Ber.* im Druck.

Chemische Abschirmungsparameter. 1961 gaben Wiberg und Nist⁷ für das unsubstituierte Cyclobutan die Lage $\tau = 8.04$ ppm an. Mit der Annahme, dass—wenigstens in erster Näherung—die magnetischen Abschirmungsparameter durch eine lineare Kombination von Inkrementen ermittelt werden können, die der Art des Substituenten und seiner Stellung im Molekül entsprechen, berechneten wir diese Inkremente aus 22 interpretierten Spektren. Für die Berechnung stellten wir 52 Gleichungen der allgemeinen Form

$$a_1 T_1 + \cdots + a_i T_i + \cdots + a_n T_n = \tau \text{ auf.}$$

a_i bedeutet die Anzahl des Inkrements T_i und τ den beobachteten Abschirmungsparameter in ppm bezogen auf TMS = 10. Zur Lösung des überbestimmten Gleichungssystems benutzten wir die Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Die Inkremente sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die benutzten Gleichungen in Tabelle 3, Seite 12. Die Nummern der Verbindungen beziehen sich auf die letzte Spalte der Tabelle 2, Seite 8.

TABELLE 1. SHIFTINKREMENTE FÜR CYCLOBUTANE BEZOGEN AUF TMS = 10

| Substituent | Position | Increment |
|-----------------------------|-----------------|------------|
| Cyclobutane basis increment | | |
| —Br | 2 + 3 | T 1 8.429 |
| | cis 2 + cis 3 | T23 -0.234 |
| —Cl | 2 + 3 | T24 -0.752 |
| | cis 2 + cis 3 | T 2 -0.140 |
| —C(O)—O— | 1 | T 3 -0.811 |
| | 2 | T 4 -1.175 |
| | 3 | T 5 -0.379 |
| | cis 2 | T 6 -0.076 |
| | cis 3 | T 7 -0.097 |
| | | T 8 -0.173 |
| =O | 2 | T17 -1.469 |
| | 3 | T25 -0.429 |
| Dicarboxylic acid anhydride | 2 + 3 | T 9 -0.516 |
| | cis 2 + cis 3 | T10 -0.657 |
| Dicarboxylic acid imide | 2 + 3 | T18 -0.383 |
| | cis 2 + cis 3 | T19 -0.752 |
| —C=C— | 1 | T16 -1.313 |
| | 2 | T11 -0.104 |
| —CH ₃ | cis 2 | T12 0.017 |
| | 2 | T13 -0.190 |
| | cis 3 + 2 * in3 | T14 -0.117 |
| | cis 2 | T15 0.496 |
| —Alkyl | 1 | T22 -0.052 |
| | 2 | T20 0.049 |
| | cis 2 | T21 0.308 |

Für die Berechnung der deuterierten Verbindung wurde angenommen, dass sich Deuterium wie Wasserstoff verhält. Die Berechnung ergibt jedoch für die dideuterierte Verbindung die grösste Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Shiftwert, was mit einem unterschiedlichen Verhalten von Deuterium und Wasserstoff erklärt werden kann.

⁷ K. Wiberg und B. Nist, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1226 (1961).

Das Inkrement T_1 sollte gleich dem Shiftwert des unsubstituierten Cyclobutans sein. Tatsächlich ist die Abweichung der beobachteten Bandenlage vom berechneten Wert gering.

Die beobachteten Shiftwerte für Cyclobutane sind im Bereich von $\tau = 6.2$ bis 8.2 ppm.

Spin-Spin-Kopplungskonstanten. Nur wenige Arbeiten behandeln die ^1H -Spin-Spin-Kopplungskonstanten und ihre relativen Vorzeichen. Pople und Bothner-By⁸ benutzen die Molekular Orbital Theorie für die Berechnung der geminalen Kopplungskonstanten. Da in Cyclobutanen ähnlich wie in Alkanen sp^3 Hybridisierung vorliegt, wird die geminale Kopplung negativ sein. Tatsächlich zeigte Lustig⁹ durch Analyse der A_2B_2 -Systeme von zwei 1,1,2,2-tetrasubstituierten Cyclobutanen, daß das Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten dem der vicinalen Kopplungskonstanten entgegengesetzt ist. Ebenso fanden Servis und Roberts¹⁰ durch Analyse von 2,2-Dibromcyclobutanon-1, daß die beiden geminalen Kopplungskonstanten umgekehrte Vorzeichen haben wie die vicinalen Kopplungskonstanten. In allen Fällen wird die geminale Kopplungskonstante negativ angenommen. Weiter sind NMR-Daten von Bicyclohexanen von Seebach¹¹ veröffentlicht worden. Vor einiger Zeit beschrieben Lustig und Moriarty,¹² dass der Cyclobutanring in Anemonin verdrillt ist mit einem Winkel von $9-11^\circ$, errechnet aus der Grösse der vicinalen Kopplungskonstanten. Der durch Kernresonanz bestimmte Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert $9.9 \pm 0.3^\circ$, der durch Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde.

Wir finden die geminalen Kopplungskonstanten zwischen -11 und -14 Hz in Abhängigkeit von der Art der Substituenten.

Die Spektren von 1,2-Dichlor-3-vinylcyclobutandicarbonsäure-1',2' wurden für verschiedene Frequenzen berechnet. Bei gleichen Absolutwerten wurden einerseits die Vorzeichen aller Kopplungskonstanten positiv angenommen und andererseits die geminale Kopplungskonstante negativ und die vicinalen Kopplungskonstanten positiv. Die Aufzeichnungen beider Spektrentypen sind bei 90. und 60. MHz deckungsgleich. Bei Frequenzen unter 30 MHz unterscheiden sie sich in der Signalgruppe der geminalen Protonen. Das beobachtete 25. MHz-Spektrum* stimmt gut mit der Aufzeichnung der Daten überein, die für eine negative geminale und positive vicinale Kopplungskonstante berechnet werden. So ergibt sich eine weitere Bestätigung, dass das Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten dem der vicinalen entgegengesetzt ist (Abb 1).

Die vicinalen Kopplungskonstanten werden zwischen $+8$ und $+12$ Hz gefunden. Der Quotient J_{cis}/J_{trans} ist 1 bis 1.5. In allen Fällen ist $J_{cis} > J_{trans}$. Da nur ein kleiner Unterschied zwischen diesen Kopplungskonstanten besteht, müssen sie für die Konfigurationsbestimmung sorgfältig ermittelt werden.

Die Ergebnisse unserer Kernresonanzmessungen sind in Tabelle 2, Seite 8, zusammengestellt. Um die Unterschiede von Isomeren zu zeigen, werden zwei Isomerenpaare und deren Aufzeichnungen in Abb. 2, 3 und 4, aufgeführt.

* Wir danken Frau Dr. T. Böhm-Gössl, Chemische Werke Hüls für die Aufnahme des 25 MHz-Spektrums.

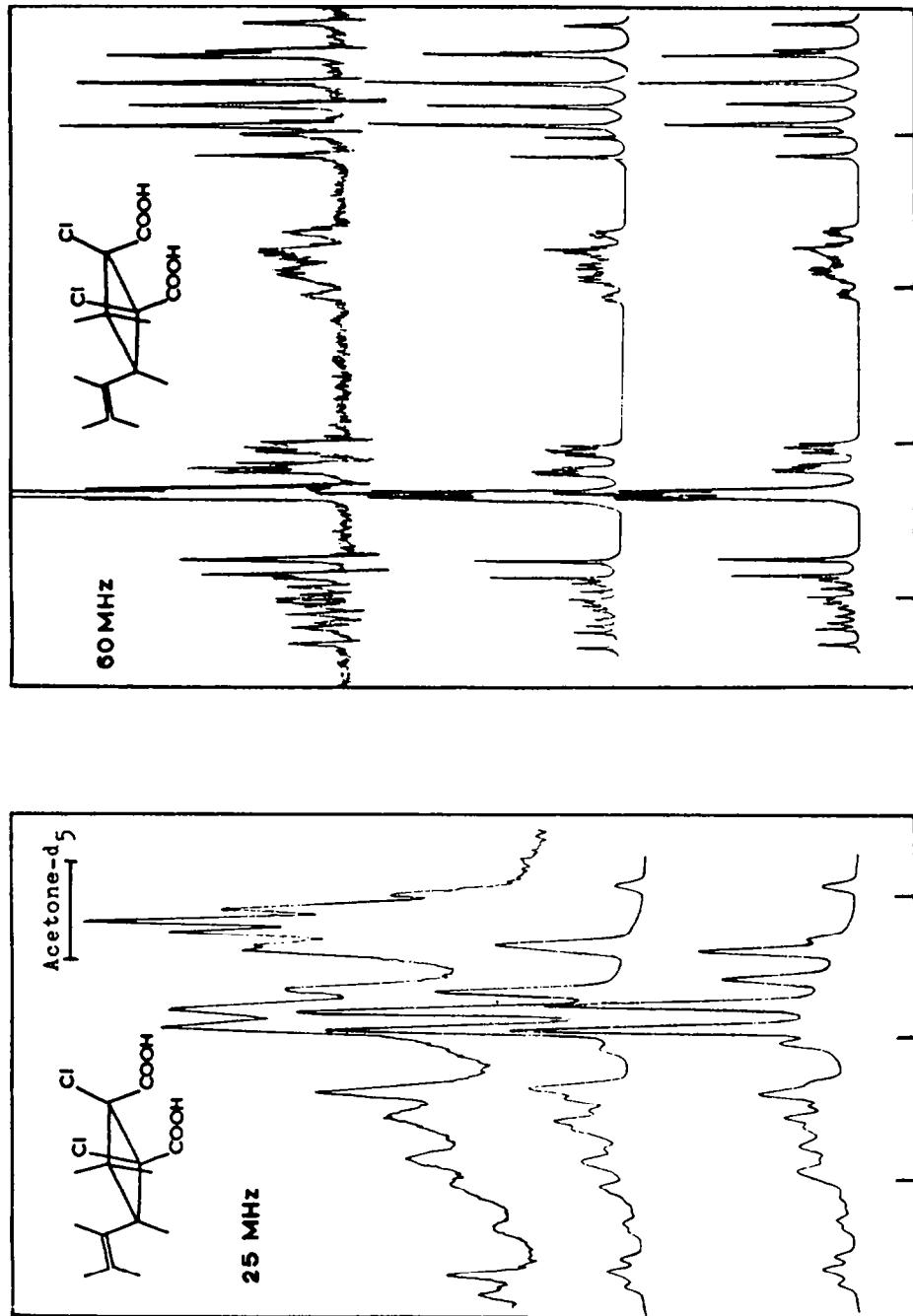
⁸ J. A. Pople und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **42**, 1339 (1965).

⁹ E. Lustig, *J. Chem. Phys.* **37**, 2725 (1962).

¹⁰ K. L. Servis und J. D. Roberts, *J. Phys. Chem.* **67**, 2885 (1963).

¹¹ D. Seebach, *Chem. Ber.* **97**, 2953 (1964).

¹² E. Lustig und R. M. Moriarty, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3253 (1965).



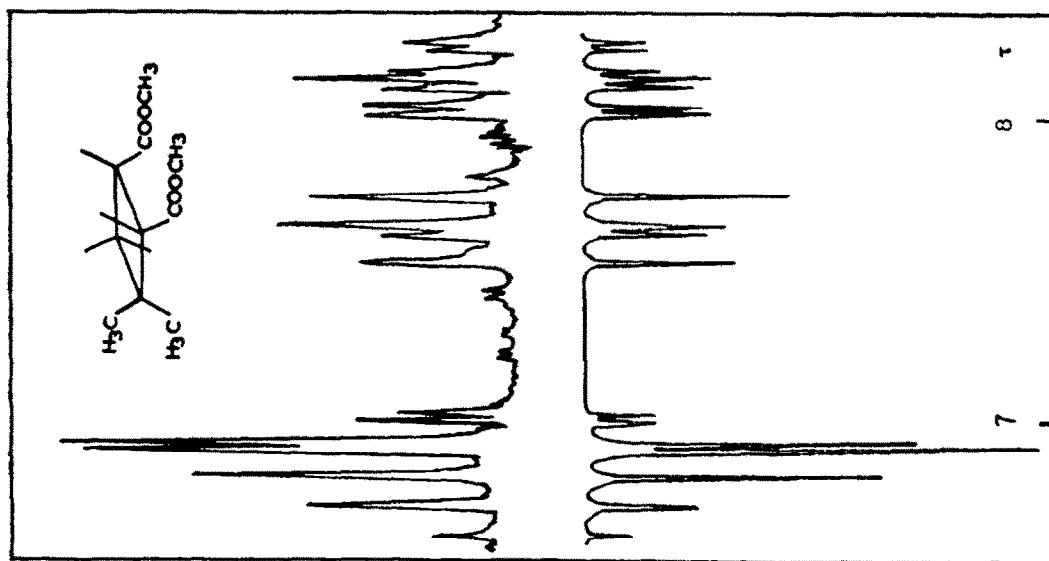
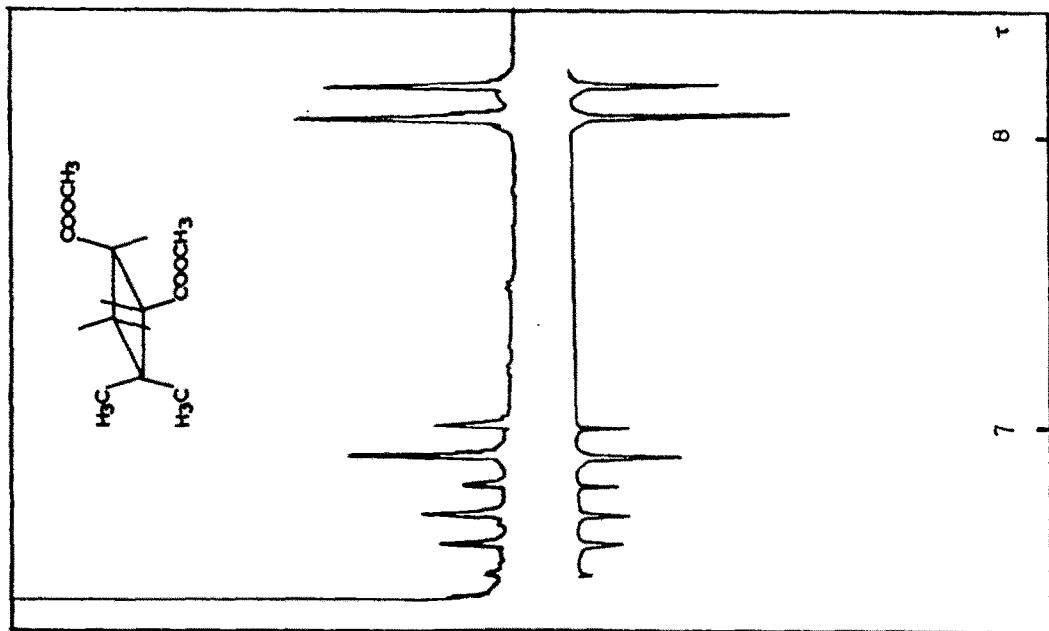


ABB. 2. 90 MHz NMR-Spektrum. Oben-beobachtet. Unten-berechnet.

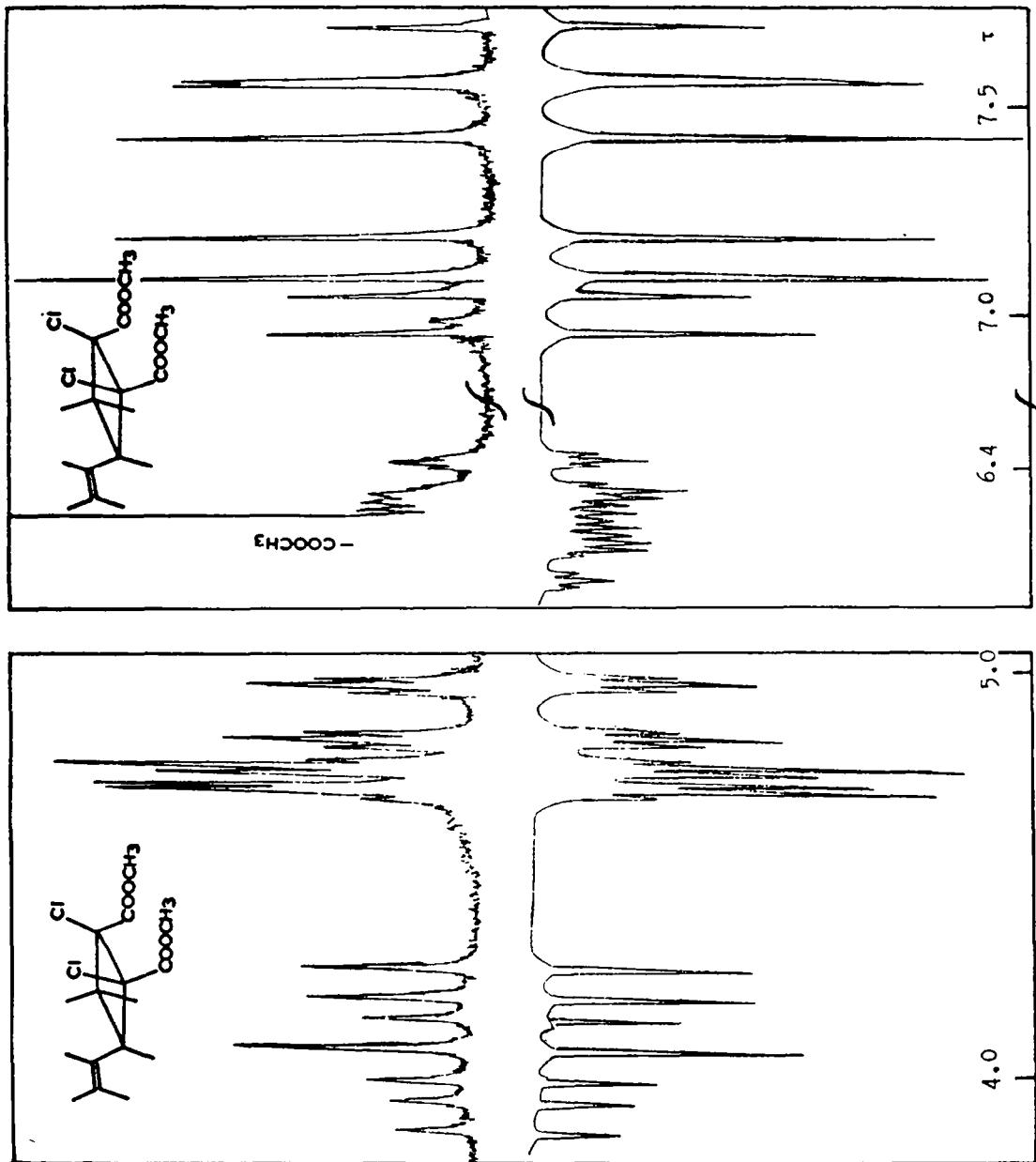


ABB. 3. 90 MHz NMR-Spektrum. Oben-beobachtet. Unten-berechnet.

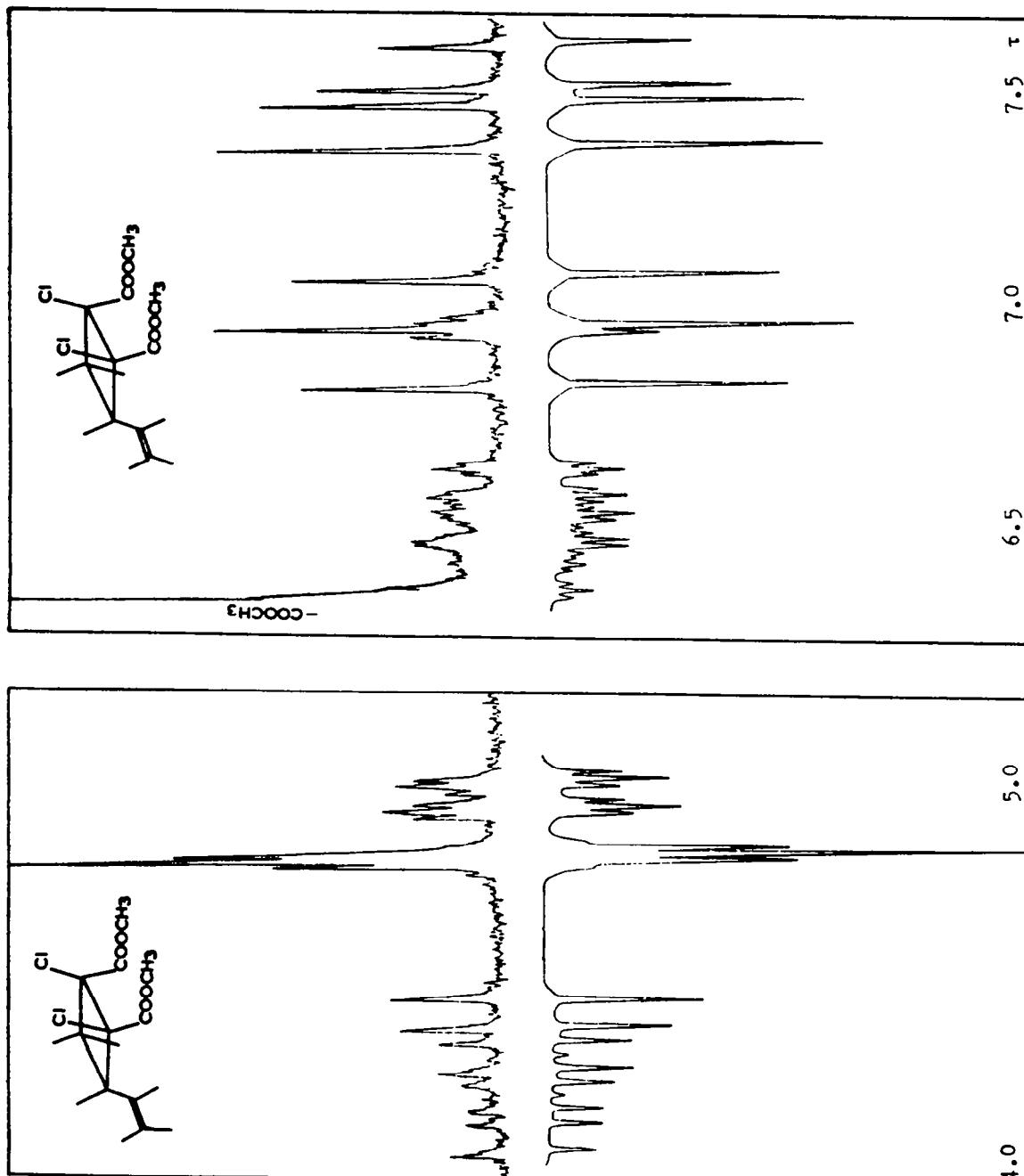
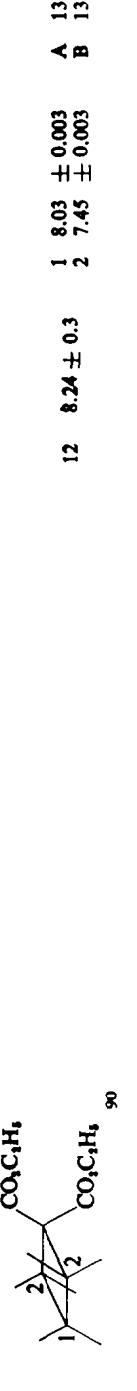
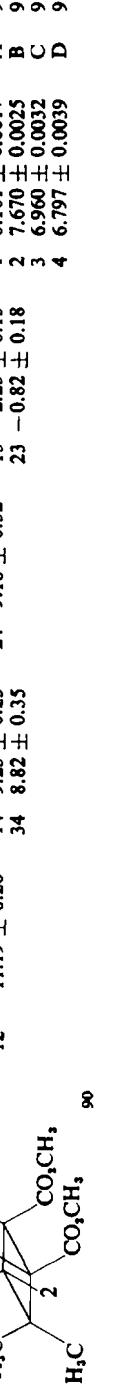


ABB. 4. 90 MHz
NMR-Spektrum.
Oben-beobachtet,
Unten-berechnet.

TABELLE 2. MAGNETISCHE ABSCHIRMUNGSPARAMETER UND SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN DER UNTERSUCHTEN CYCLOBUTANE

| Substanz | Frequenz (MHz) | Kopplungskonstanten | | andere | magnetische Abschirmungs- parameter ppm bezogen auf TMS = 10 | Gleichung |
|--|-------------------|---------------------------------|---|--|--|--------------------------|
| | | cis | trans | | | |
|  | 12 | -13.7 ± 0.3 | | | 1 7.702 ± 0.003 2 7.011 ± 0.003 | A 1 B 1 |
|  | 12 | -13.5 ± 0.3 | | | 1 7.676 ± 0.003 2 7.034 ± 0.003 | A 3 B 3 |
|  | 12 | 8.24 ± 0.3 | 1 8.03 ± 0.003 2 7.45 ± 0.003 | | A 13 B 13 | |
|  | 12 | 8.27 ± 0.3 | 1 8.01 ± 0.003 2 6.94 ± 0.003 | | B 22 | |
|  | 12 | -11.19 ± 0.20 34 8.82 ± 0.35 | 14 9.23 ± 0.25 24 9.18 ± 0.32 23 -0.82 ± 0.18 | 13 2.23 ± 0.13 2 7.670 ± 0.0025 3 6.960 ± 0.0032 4 6.797 ± 0.0039 | 1 8.161 ± 0.0017 2 7.670 ± 0.0025 3 6.960 ± 0.0032 4 6.797 ± 0.0039 | A 9 B 9 C 9 D 9 |

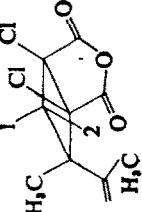
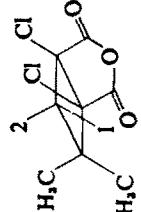
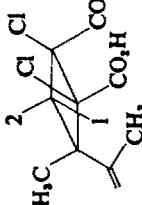
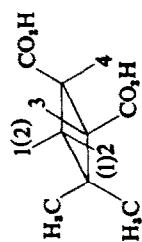
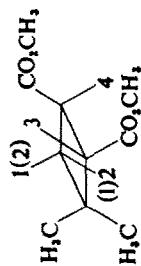
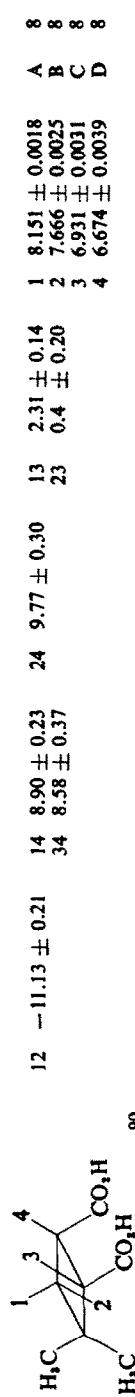
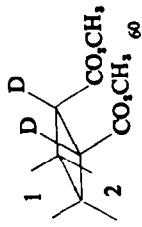


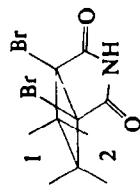
Tabelle 2-*cont.*:

| Substanz | ν (MHz) | Kopplungskonstanten cis | magnetische Abschirmungs- parameter | | ppm bezogen auf TMS = 10 | Gleichung | |
|----------|-------------|---|---|--|--|--|----------------------|
| | | | geminal | trans | | | |
| | 60 | 12 -13.80 ± 0.3 | | | 1 7.339 ± 0.003 2 6.851 ± 0.003 | A 20 B 20 | |
| | 90 | | | | 1 7.17 2 7.17 | A 17 B 17 | |
| | 90 | 12 -11.66 ± 0.11 13 10.81 ± 0.07 | 23 7.93 ± 0.09 | 34 1.19 ± 0.12 35 1.31 ± 0.12 36 6.34 ± 0.14 45 1.10 ± 0.16 46 17.32 ± 0.21 56 10.53 ± 0.19 | 1 7.538 ± 0.0009 2 7.092 ± 0.0010 3 6.294 ± 0.0014 4 4.861 ± 0.0015 5 4.780 ± 0.0016 6 4.095 ± 0.0019 | A 11 B 11 C 11 | |
| | 90 | 12 -12.96 ± 0.27 | 23 11.38 ± 0.21 | 13 9.52 ± 0.18 | 34 1.34 ± 0.26 35 1.27 ± 0.27 36 5.90 ± 0.32 45 1.18 ± 0.35 46 17.08 ± 0.42 56 9.81 ± 0.55 | 1 7.493 ± 0.0022 2 6.939 ± 0.0027 3 6.468 ± 0.0033 4 4.833 ± 0.0042 5 4.818 ± 0.0038 6 4.257 ± 0.0049 | A 12 B 12 |
| | 60 | 12 -11.97 | 13 10.75 | 23 7.68 | 34 1.34 35 1.04 36 6.51 45 1.30 46 17.61 56 10.13 | 1 7.496 2 7.036 3 6.168 4 4.782 5 4.734 6 3.990 | A 10 B 10 C 10 |



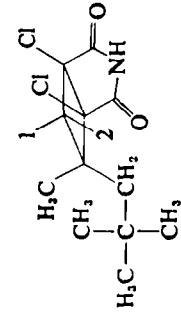
1 7.74
2 7.74

A 21
B 21



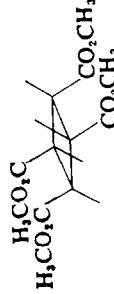
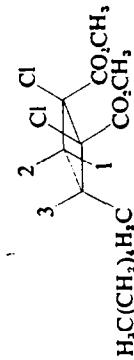
1 7.06
2 7.06

A 18
B 18



1 7.33
2 7.33

A 15
B 15



A 19

G. N. Griffin *et al.*
Tetrahedron Letters No. 3, 13 (1960)

TABELLE 3. ZUSAMMENSTELLUNG DER GLEICHUNGEN, DIE ZUR BERECHNUNG DER SHIFTINKREmente
BENUTZT WURDEN

| LFZ Substanz | No. | DIF | OBS | CALC. | Benutzte Inkremente |
|--------------|-----|-----|-----|---------------|--|
| | 1 | A 1 | * | 0.02* (7.70) | $7.68 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 2 | B 1 | * | -0.13* (7.01) | $7.14 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 3 | A 2 | * | 0.11* (7.34) | $7.23 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_9 + 1^*T_{10} + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 4 | B 2 | * | 0.02* (7.10) | $7.08 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_9 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 5 | A 3 | * | -0.01* (7.67) | $7.68 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 6 | B 3 | * | -0.11* (7.03) | $7.14 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 7 | A 4 | * | -0.13* (7.16) | $7.29 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{11} + 1^*T_{12} + 1^*T_{13} +$ |
| | 8 | B 4 | * | -0.15* (7.07) | $7.22 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_{11} + 1^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 9 | A 5 | * | -0.11* (6.73) | $6.84 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_9 + 1^*T_{10} + 1^*T_{11} + 1^*T_{12} + 1^*T_{13} +$ |
| | 10 | B 5 | * | -0.02* (7.14) | $7.16 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_9 + 1^*T_{11} + 1^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 11 | A 6 | * | 0.12* (8.11) | $7.99 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 12 | B 6 | * | 0.19* (8.11) | $7.92 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_8 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 13 | C 6 | * | 0.07* (6.96) | $6.89 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 1^*T_7 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 14 | D 6 | * | 0.03* (6.69) | $6.66 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 1^*T_7 + 1^*T_{14} +$ |
| | 15 | A 7 | * | 0.07* (8.06) | $7.99 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 16 | B 7 | * | 0.14* (8.06) | $7.92 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_8 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 17 | C 7 | * | 0.03* (6.92) | $6.89 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 1^*T_7 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 18 | D 7 | * | 0.03* (6.69) | $6.66 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 1^*T_7 + 1^*T_{14} +$ |
| | 19 | A 8 | * | 0.06* (8.15) | $8.09 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 20 | B 8 | * | -0.15* (7.67) | $7.82 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 21 | C 8 | * | -0.06* (6.93) | $6.99 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 22 | D 8 | * | -0.09* (6.67) | $6.76 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 1^*T_{14} +$ |
| | 23 | A 9 | * | 0.06* (8.15) | $8.09 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 24 | B 9 | * | -0.15* (7.67) | $7.82 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 25 | C 9 | * | -0.03* (6.96) | $6.99 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 2^*T_{13} + 1^*T_{15} +$ |
| | 26 | D 9 | * | 0.03* (6.79) | $6.76 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 1^*T_5 + 1^*T_{14} +$ |
| | 27 | A10 | * | 0.03* (7.49) | $7.46 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{11} +$ |
| | 28 | B10 | * | 0.09* (7.03) | $6.94 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_{11} + 1^*T_{12} +$ |
| | 29 | C10 | * | -0.08* (6.17) | $6.25 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{16} +$ |
| | 30 | A11 | * | 0.08* (7.54) | $7.46 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{11} +$ |
| | 31 | B11 | * | 0.15* (7.09) | $6.94 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_{11} + 1^*T_{12} +$ |
| | 32 | C11 | * | 0.08* (6.33) | $6.25 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{16} +$ |
| | 33 | A12 | * | 0.01* (7.49) | $7.48 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{11} + 1^*T_{12} +$ |
| | 34 | B12 | * | 0.02* (6.94) | $6.92 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_{11} +$ |
| | 35 | A13 | * | -0.07* (8.03) | $8.10 = 1^*T_1 + 2^*T_6 + 1^*T_8 +$ |
| | 36 | B13 | * | -0.07* (7.50) | $7.57 = 1^*T_1 + 2^*T_5 + 1^*T_7 +$ |
| | 37 | A15 | * | -0.12* (7.33) | $7.45 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_{13} + 1^*T_{15} + 1^*T_{18} + 1^*T_{20} +$ |
| | 38 | B15 | * | 0.01* (7.33) | $7.32 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_{13} + 1^*T_{18} + 1^*T_{19} + 1^*T_{20} + 1^*T_{21} +$ |
| | 39 | A16 | * | -0.01* (7.91) | $7.92 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 + 1^*T_{20} + 1^*T_{21} +$ |
| | 40 | B16 | * | 0.12* (7.19) | $7.07 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_{20} +$ |
| | 41 | C16 | * | 0.00* (6.97) | $6.97 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_{22} +$ |
| | 42 | A17 | * | 0.08* (7.17) | $7.09 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_{18} +$ |
| | 43 | B17 | * | 0.02* (7.17) | $7.15 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_{18} + 1^*T_{19} +$ |
| | 44 | A18 | * | 0.00* (7.06) | $7.06 = 1^*T_1 + 1^*T_{18} + 1^*T_{23} + 1^*T_{24} +$ |
| | 45 | B18 | * | 0.00* (7.06) | $7.06 = 1^*T_1 + 1^*T_{18} + 1^*T_{19} + 1^*T_{23} +$ |
| | 46 | A19 | * | -0.00* (6.15) | $6.15 = 1^*T_1 + 1^*T_4 + 2^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 +$ |
| | 47 | A20 | * | 0.04* (7.34) | $7.30 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_3 + 1^*T_{11} + 1^*T_{13} + 1^*T_{15} + 1^*T_{18} +$ |
| | 48 | B20 | * | -0.03* (6.85) | $6.88 = 1^*T_1 + 1^*T_2 + 1^*T_{11} + 1^*T_{12} + 1^*T_{13} + 1^*T_{18} + 1^*T_{19} +$ |
| | 49 | A21 | * | -0.23* (7.74) | $7.97 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 +$ |
| | 50 | B21 | * | 0.04* (7.74) | $7.70 = 1^*T_1 + 1^*T_5 + 1^*T_6 + 1^*T_7 + 1^*T_8 +$ |
| | 51 | A22 | * | 0.00* (6.96) | $6.96 = 1^*T_1 + 1^*T_{17} +$ |
| | 52 | B22 | * | 0.00* (8.00) | $8.00 = 1^*T_1 + 1^*T_{25} +$ |

Standardfehler 0.056 ppm

Maximalabweichung 0.234 ppm

EXPERIMENTELLES

Die Spektren wurden mit dem VARIAN A-60 und/oder dem TRÜB TÄUBER KIS-2 Spektrometer bei 60. bzw. 90. MHz aufgenommen. Die Substanzen waren in Hexadeuteroaceton gelöst. Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

Für die Berechnung benutzten wir die Programme von Swalen und Reilly¹³ und zusätzlich das von Stanley *et al.*¹⁴

Für die Registrierung der berechneten Spektren schrieben wir ein spezielles Programm. Der Berechnung der Linienbreiten lag ein Programm von Reilly zugrunde.

Bei der Berechnung der Shiftinkremente modifizierten wir die Version von Heyderhoff des Share Programms 1289, vor allem alle Input/Output Statements.

Die Berechnungen wurden in der IBM 7090 Grossrechenanlage des Instituts für instrumentelle Mathematik an der Universität Bonn und im IBM Rechenzentrum in Düsseldorf ausgeführt.

Substanzen. Alle Verbindungen mit Ausnahme von Cyclobutanon und 1,1-Dicarbäthoxy-cyclobutan wurden von Scharf synthetisiert. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Dünnschichtchromatographie und Elementaranalyse geprüft.

¹³ J. D. Swalen and C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **37**, 21 (1962).

¹⁴ R. C. Ferguson and D. W. Marquardt, *J. Chem. Phys.* **41**, 2087 (1964).